ÇANKIRI KARATEKİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

BAZI ESER DÜZEY METALLERİN SIVI-SIVI MİKROEKSTRAKSİYON YÖNTEMİ KULLANILARAK TAYİNİ

Hakan ULUTÜRK

KİMYA ANABİLİM DALI

ÇANKIRI
2016

Her hakkı saklıdır.

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

BAZI ESER DÜZEY METALLERİN SIVI-SIVI MİKROEKSTRAKSİYON YÖNTEMİ KULLANILARAK TAYİNİ

Hakan ULUTÜRK

Çankırı Karatekin Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ahmet YARTAŞI

Eş Danışman: Doç. Dr. Serhat DÖKER

Metal ve metalloid türleri farklı doğal ve endüstriyel kaynaklardan doğaya salınmaktadır. Birçok metalik türün insan sağlığı ve çevre üzerine olumsuz etkileri olduğu bilinmektedir. İçme sularında bulunabilecek bazı toksik metal türleri eser ve ultra-eser düzeylerde dahi insan sağlığına zarar verebilmektedir. Bu nedenle zararlı etkileri bilinen bu türlerin içme sularında sürekli olarak kesin ve güvenilir metotlar ile tayin edilmesi gerekmektedir. Metallerin duyarlı tayinleri genel olarak başta atomik teknikler olmak üzere farklı spektrometrik yöntemlerle yapılmaktadır. Bununla birlikte eser ve ultra-eser element analizlerinde birçok güçlük ile karşılaşılır. Analit çok kez öyle düşük derişimdedir ki bu değer ölçüm yapılacak enstrümantal tekniğe ait tayin limitinin altındadır. Dahası bu kadar düşük derişimdeki türler genellikle karmaşık bir matriks yapı içinde gömülüdür ki bu bileşenler çoğunlukla analitin güvenilir tayinini bozucu etkiler (girişimler) gösterirler. Bu amaçla enstrümantal analiz öncesi genellikle bir ayırma/ön-deriştirme işlemi uygulanır. Bu sayede gerek analitin derişimi artırılarak tayin edilebilecek düzeye getirilmiş olur, gerekse analit karmaşık matriks içerisinden ayrılarak bozucu etkiler giderilmiş olur. Klasik sıvı-sıvı ekstraksiyon eser düzey metal miktarlarının tayininde uzun zamandır uygulanan bir ayırma ve ön-deriştirme metodu olmasına rağmen, yüksek miktarda çözücü kullanımı bu metodu pahalı, zaman alıcı ve zor hale getirmektedir. Ayrıca kullanılan çözücü ve diğer kimyasallar kullanım sonrası çevre için bir potansiyel risk taşımaktadır. Tüm bu sakıncalar klasik sıvı-sıvı ekstraksiyon tekniklerinin minyatürize edilmesine zemin hazırlamış ve günümüzde klasik tekniklerin yerini daha etkin, basit, ekonomik ve çevreci tarzlarda uygulanabilen "sıvı-sıvı mikro ekstraksiyon" (SSME) teknikleri almıştır. Bununla birlikte SSME teknikleri büyük ekseriyetle organik türlerin analitik tayinlerinde uygulanagelmiştir. SSME nin inorganik türlerin tayinlerinde kullanımı ise oldukça sınırlı olup, ölçüm basamağında çoğunlukla ICP-MS, ICP-OES ve GFAAS gibi kurulum ve işletim maliyetleri yüksek ve uzman operatör gerektiren enstrümantal sistemler kullanılmıştır. Önerilen çalışmada, SSME tekniklerinin eser elementlerin toplam ve türlendirilerek tayininde uygulanması ancak oldukça ekonomik ve basit bir teknik olan spektrofotometrik (UV-Vis) yöntemler ile kombine kullanımı araştırılacaktır.

2016, 49 sayfa

ANAHTAR KELİMELER: Berilyum, Vanadyum, Emulsiyon Faz Mikro Ekstraksiyon (EFME), Ultraviyole-Görünür Bölge Moleküler Absorpsiyon Spektrometri (UV-Vis).

ABSTRACT

Master Thesis

DETERMINATION OF TRACE LEVEL METALS IN DRINKING AND NATURAL WATER SAMPLES AND VEGETABLES BY USING LIQUID-LIQUID MICRO EXTRACTION TECHNIQUES.

Hakan ULUTÜRK

Cankiri Karatekin University
Graduate School of Natural and Applied Sciences Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Ahmet YARTAŞI

Co-Supervisor: Doç. Dr. Serhat DÖKER

Metals and metalloids release to the environment from diverse natural and industrial sources. It is known that many metallic species have reverse effects on human health and environment. Some metallic species possibly existing in drinking water can be harmful to the human health even at trace and ultra-trace levels. Therefore, perpetual and reliable determination of these species in drinking waters is a must. Sensitive determination of metals is generally performed by different spectrometric methods, especially by atomic techniques. However there are so many challenges during trace and ultra-trace element analysis. The concentration of analyte is frequently lower than the limit of detection of the spectrometric technique to be used. Moreover, minute amounts of the metals are generally embedded in a complex matrix having properties to hinder a reliable determination (interferences). For these reasons a separation/pre-concentration step is frequently applied prior to instrumental analysis. Thus, it is provided not only concentration of the analyte to increase but also separation of the analyte from the matrix to prevent the interferences. Although the classical liquid-liquid extraction isa well known method for determination of metals at trace levels, the use of higher volume of solvent makes the method expensive, time consuming and labouring. Beside, the post-use solvents and other reagents bear a potential risk for the environment. All these drawbacks have resulted to the miniaturization of the classical liquid-liquid extraction method and the classical old techniques have been replaced by “liquid-liquid micro extraction” (LLME) techniques which can be applied in the manner of more effective, simple, economic and environmentally friend. However the LLME techniques have been applied mostly for determination of organic species. Whereas application to inorganicals are scarce and determination of metals have been mostly performed by the instrumental techniques such as ICP-MS, ICP-OES and GFAAS necessitating high instrument and operation costs and talented operators. In the proposed study, the application of LLME techniques for total metal determination and speciation studies will be examined but with the combined use of these techniques with the spectrophotometry (UV-VIS) which are quite economic and simple system.

2016, 49 pages

Key Words: Liquid-liquid micro extraction, trace element analysis, separation, pre-concentration, UV-Vis spectrophotometry.

TEŞEKKÜR

Bu tezin başlangıcından bitimine kadar bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, maddi ve manevi desteğini esirgemeyen değerli danışman hocam Prof. Dr. Ahmet YARTAŞI'na teşekkürlerimi sunarım.

Çankırı Karatekin Üniversitesi Analitik Araştırmalar Laboratuvarı'nda tez ve proje çalışmalarımın yürütülmesinde yardımcı olan, bu tez çalışmamda Co-supervisor (Eş danışman) olan değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Serhat Döker'e,

2012-1 kodlu projeyi destekleyen Çankırı Karatekin Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi (BAP) Koordinasyon Birimi'ne, 112T365 nolu projeyi destekleyen TÜBİTAK'a

Eğitim hayatım boyunca beni yalnız bırakmayan, maddi ve manevi her türlü desteği esirgemeyen aileme en derin teşekkürlerimi sunarım.

Hakan ULUTÜRK
Çankırı, Aralık 2016

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **İ**
ABSTRACT ..... **İİ**
TEŞEKKÜR ..... **İİİ**
SİMGELER DİZİNİ ..... **Vİ**
ŞEKİLLER DİZİNİ ..... **Vİİ**
ÇİZELGELER DİZİNİ ..... **Vİİİ**
1. GİRİŞ **1**
1.1. BERİLYUM **2**
1.1.1 Berilyumun fiziksel özellikleri **2**
1.1.2 Berilyumun kimyasal özellikleri **3**
1.1.3 Berilyumun doğada bulunuşu **4**
1.1.4 Berilyumun elde edilişi **4**
1.1.5 Berilyum bileşikleri **4**
1.1.6 Berilyumun kimyasal reaksiyonları **5**
1.1.7 Berilyumun kullanım alanları **5**
1.1.8 Berilyumun toksik etkileri **6**
1.2 VANADYUM **6**
1.2.1 Vanadyumun fiziksel özellikleri **7**
1.2.2 Vanadyumun kimyasal özellikleri **7**
1.2.3 Vanadyumun doğada bulunuşu **8**
1.2.4 Vanadyumun elde edilişi **8**
1.2.EKSTRAKSİYON **8**
1.3.MİKROEKSTRAKSİYON **11**
1.5 KATI FAZ MİKROEKSTRAKSİYON **12**
1.6 SIVI FAZ MİKROEKSTRAKSİYON (LPME) **15**
1.6.1 Tek damla sıvı – sıvı mikroekstraksiyon (SDME) **15**
1.6.1.1 Doğrudan tek damla sıvı – sıvı mikroekstraksiyon (DI – SDME) **16**
1.6.1.2 Tepe boşluğu sıvı – sıvı mikroekstraksiyon (HS – SDME) **17**
1.6.1.3 Sürekli akış sıvı – sıvı mikroekstraksiyon (CFME) **19**
1.6.2 İçi oyuk fiber sıvı – sıvı mikroekstraksiyon (HF – LPME) **22**
1.6.3 Emülsiyon faz sıvı – sıvı mikroekstraksiyon (DLLME) **24**
2. KAYNAK ÖZETLERİ **26**
2.1 LİTERATÜR TARAMASI **27**
3. MATERYAL VE YÖNTEM **30**
3.1 CİHAZLAR **30**
3.2 KİMYASALLAR **30**
3.3 ANALİTİK YÖNTEM VE STANDART ÇÖZELTİLERE UYGULANMASI **31**
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA **33**
4.1. EKSTRAKSİYON VERİMİNE İLİŞKİN ÇALIŞMALAR **33**
4.2 GİRİŞİM ÇALIŞMALARI **38**
4.3 ANALİTİK PERFORMANS **39**
4.4 ÇEŞME SUYU VE DOĞAL SU ÖRNEKLERİNDE BERİLYUM TAYİNİ **41**
4.5 GERÇEK ÖRNEKLERDE VANADYUM TAYİNİ **43**
4.6 YÖNTEM DOĞRULAMA **44**

5. TARTIŞMA VE SONUÇ 44
KAYNAKLAR 46
ÖZGEÇMİŞ..... 49

SİMGELER DİZİNİ

µg	Mikrogram
EFME	Emülsiyon Faz Mikroekstraksiyon
SPME	Katı Faz Mikroekstraksiyon
UV-Viz	Ultraviyole görünür bölge moleküler absorpsiyon spektrofotometri
GC	Gaz Kromatografi
HPLC	Yüksek basınç sıvı kromatografi
SBSE	Manyetik Karıştırma Çubuğu ile Ekstraksiyon
LPME	Sıvı Faz Mikroekstraksiyon
SDME	Tek Damla Sıvı – Sıvı Mikroekstraksiyon
HF-LPME	İçi Oyuk Fiber Sıvı – Sıvı Mikroekstraksiyon
DLLME	Emülsiyon Faz Sıvı – Sıvı Mikroekstraksiyon
DI-SDME	Doğrudan Tek Damla Sıvı – Sıvı Mikroekstraksiyon
HS-SDME	Tepe Boşluğu Sıvı – Sıvı Mikroekstraksiyon
CFME	Sürekli Akış Sıvı – Sıvı Mikroekstraksiyon
µL	Mikro litre
µg	Mikro gram
L	Litre
g	Gram
mL	Mililitre
ng	Nanogram
c	Konsantrasyon
V	Vanadyum
Be	Berilyum
ICP-MS	İndüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometresi
LOD	Gözlenebilme sınırı
LOQ	Tayin sınırı

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. 1 Ayırma Hunisi 10
Şekil 1. 2 Ayırma hunisi tutma metodu 10
Şekil 1. 3 Katı Faz Mikroekstraksiyon (SPME) enjektörü 13
Şekil 1. 4 Manyetik Karıştırma Çubuğu ile Ekstraksiyon (SBSE) Sistemi 14
Şekil 1. 5 Doğrudan Tek Damla Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyon 17
Şekil 1. 6 Tepe Boşluğu Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyon Düzeneği 18
Şekil 1. 7 Sürekli Akış Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyon Düzeneği..... 20
Şekil 1. 8 Sürekli Akış Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyon Düzeneği..... 20
Şekil 1. 9 Sürekli Akış Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyon Düzeneği..... 21
Şekil 1. 10 İçi Oyuk Fiber Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyon Düzeneği 22
Şekil 1. 11 Emülsiyon Faz Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyon Düzeneği..... 24
Şekil 4.1 Ortam pH'sının Ekstraksiyon Verimliliği Üzerine Etkisi 33
Şekil 4.2 Etanol ve Kloroform Hacminin Be Ekstraksiyon Verimi Üzerine Etkisi..... 34
Şekil 4.3 Etanol ve Kloroform hacmine karşı geri kazanım değerleri..... 35
Şekil 4.4 Vanadum türlerine pH etkisi..... 36
Şekil 4.5 PAR ve CTAB derşimlerinin geri kazanım etkisi..... 37

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1. 1 Berilyumun Temel Özellikleri 3
Çizelge 1. 2 Berilyumun Mineralleri 4
Çizelge 1. 3 Vanadyumun Temel Özellikleri..... 8
Çizelge 4. 1 Girişime Neden Olan İyonik Türler ve Tolerans Limitleri……...38
Çizelge 4. 2 Be İçin Model Çözeltilerde Ekleme-Geri Kazanım Değerleri (n=3) 39
Çizelge 4. 3 Seçilen metodun vanadyum türlerinde belirlenmesi. 41
Çizelge 4. 4 Doğal örneklerdeki vanadyum geri kazanım değerleri. 42
Çizelge 4. 5 Doğal Örneklerde Be Tayini ve Ekleme-Geri Kazanım Değerleri. 43

1. GİRİŞ

Berilyum'un (Be) yüksek derecedeki toksik özellikleri bilinmekte ve kanser oluşturma riski yüksek elementler arasında sayılmaktadır (Noda et al. 1981, WHO 1990). Yerküredeki Be düzeyleri düşük olmakla birlikte doğal sularda berilyuma rastlanmaktadır. İçme suyunda bulunabilecek Be limiti 4 ng mL^{-1} olarak belirlenmiştir (USEPA 1992). Bu nedenle sucul ortamlardaki berilyum miktarlarının güvenilir, hızlı, ekonomik analitik metotlarla tayin edilmesi çok büyük önem taşır.

Berilyum derişimleri birçok analitik teknikle tayin edilebilmektedir. Bu teknikler arasında spektrofotometri, spektroflorimetri, alev ve elektrotermal atomlaştırıcılı atomik absorpsiyon, indüktif eşleşmiş plazma emisyon spektrometri ve indüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometri gibi teknikler yer almaktadır. Bununla birlikte birçok durumda Be düzeyleri aletsel tayin sınırlarının altında olabilmekte veya numune matriksinde yer alan diğer bileşenler analitik sonuçlar üzerinde bozucu etki gösterebilmektedir (Salih vd. 2007). Bu nedenle tayin öncesi bazı ayırma/zenginleştirme metotları uygulanmaktadır ki, bu metotlar arasında sıvı-sıvı ekstraksiyon önemli bir yer oluşturmaktadır. Son yıllarda minyatürize edilmiş, daha küçük ölçekte uygulanan metotlar, daha büyük ölçeklerde yürütülen klasik metotların yerini almıştır (Pena-Pereira et al. 2009, Dadfarnia et al. 2011) Minyatürize edilmiş sıvı ekstraksiyon sistemleri sıvı-sıvı mikro ekstraksiyon olarak adlandırılmaktadır. Mikro ekstraksiyon yöntemleri ile daha ekonomik, hızlı, etkin ve çevrecil uygulamalar yapılabilmektedir

Emulsiyon faz mikroekstraksiyon (EFME) tekniği kullanışlı ve oldukça etkin bir mikroekstraksiyon tekniğidir (Uslu vd. 2013). Bu teknikte tetraklormetan, kloroform, nitrobenzen, brombenzen veya 1,2-diklorbenzen gibi yoğunluğu sudan daha yüksek bir organik çözücü kullanılır ve bu çözücü ekstraktant ismini alır. Ekstraktant çözücüsü ile metanol, etanol, asetonitril veya aseton gibi hem sulu fazla hem de organik fazla karışabilir özellikte ve dispersiv çözücü olarak isimlendirilen bir çözücü uygun oranda karıştırılır. Bu çözeltiden alınan mikrolitre miktarlarındaki bir hacim, bir mikraşırınga ile sulu örnek çözeltisine hızlı bir şekilde enjekte edilir. Sulu örnek içerisine enjeksiyonla birlikte bulutsu bir karışım oluşur. Sulu çözeltide daha önce kompleksleşmesi sağlanan metalik tür organik faz içerisine ektrakte edilmiş olur. Santrifüj işleminden sonra organik faz deney kabının alt kısmında kalır. Analitçe

zenginleşmiş olan bu faz alınarak ölçüm yapılır. Bu teknik kütle transferi ve reaksiyon hızının büyüklüğü, ekstraksiyonun basit ve etkili olması açısından önemlidir. EFME metodu kullanılan reaktif ve çözücülerin çok az olması nedeniyle ise ucuz ve çevrecidir.

Ultraviyole görünür bölge moleküler absorpsiyon spektrofotometri (UV-Viz) kurulum ve işletim masrafları açısından oldukça ucuz, ayrıca hızlı bir enstrümantal tekniktir, fakat duyarlık ve seçicilikte atomik spektroskopi tekniklerine göre nispeten daha zayıftır. Bu zayıflık ayırma zenginleştirme metotları ile kapatılabilmekte ve daha duyarlı ve seçici tayinler mümkün olabilmektedir.

Bu çalışmada EFME ve UV-Viz kombinasyonu ile sulu örneklerde Be tayinine yönelik pratik, ucuz ve çevrecil bir analitik metot tarif edilmiştir.

1.1 Berilyum

Berilyum nadir bulunan bir element olup, dünya kabuğunda ortalama 6 ppm bulunmaktadır. En büyük yataklar Brezilya, Madagaskar, Mozambik, Uganda, Güney Afrika, Rusya'dadır (URL 1). Zengin yatakları bulunmadığından, berilden elde edilir. Fransız kimyacısı Louis Nicolas Vaquelin tarafından 1798'de oksit halinde bulunmuştur (Anonim). 1828 yılında birbirinden bağımsız çalışan iki bilim adamı tarafından (Friedrich Wöhler ve Antoine Bussy) metalik halde elde edilmiştir. 1916 yılından itibaren çeşitli ülkelerde endüstriyel üretimine geçilen berilyuma esas ilgi 1950'li senelerde nükleer reaktörlerin gelişmesi ile beraber artmıştır (URL 2). Hafif bir metal olan berilyum havada, suda ve sıcakta korozyona uğramaz (Anonim). Berilyum 1940'lı yıllarda toksik olmayan bir metal olarak kabul edilmesine rağmen yıllar içerisinde bu metalin insan sağlığına etki eden bir çok yönü bulunmuştur. Berilyum metalinin dünya üretimi 300 ton/yıl dolaylarındadır (URL 1).

1.1.1 Berilyumun fiziksel özellikleri

Çelik grisi renkte parlak bir metaldir. Metallerin en hafiflerinden olup ısıyı iyi iletir. Magnetik değildir. Kırılgan ve hafif metallerin en sertlerinden biridir. Doğal berilyum kütle numarası 9 olan tek izotoptan oluşmuştur. Atom numarasının küçük olması nedeniyle X-ışınlarına karşı yüksek geçirgenlik gösterir (Anonim). Özgül ağırlığı: 1,85 g/cm^3, erime noktası: 1278 ^oC, kaynama noktası: 2970 ^oC olup kristal yapısı

hekzoganal'dir (Anonim). Berilyum 760 – 840 ^{o}C'ta haddelenir ve 1000 – 1100 ^{o}C'ta döğülür (Anonim). Berilyum içerisinde uzun dalga boylu gama ışınları nötron yaymasına sebebiyet verir. Berilyumun hızlı nötronlarla ve gama ışınları ile nükleer reaksiyonu uzun süreli bir radyo aktivite oluşturmaz. Ancak nükleer reaksiyon sonucunda ilave nötron ve gaz ürünleri oluşabilir (URL 1).

1.1.2 Berilyumun kimyasal özellikleri

Periyodik çizelgenin II A grubunun birinci elementidir ve metallere özgü özelliklerin tümünü gösterir. Elektron dizilimi [$_{2}$He] 2s^{2} ve yükseltgenme basamağı +2'dir (URL 5). Kimyasal özellikleri magnezyumdan çok alüminyuma benzer. Alüminyum gibi amfoter özellikte bir metaldir. Berilyum metalinin yüzeyi nemli hava ile reaksiyona girerek, su buharı yüzeyde oksitli bir tabaka oluşturur. Böylece malzemenin daha fazla oksidasyonunu önler. Berilyumun soğuk ve sıcak sulu ortamlarda kimyasal direnci bu sebeple yüksektir (URL 1). Berilyumun kimyasal davranışlarını atomlarının küçüklüğüne ve yüksek iyonlaşma enerjilerine bağlayabiliriz. Berilyumun, Be^{+2} iyonu oluşturma eğilimi çok azdır; esasen berilyumun oluşturduğu bileşikler onun kovalent bağ yapma yeteneğinin olmasındandır. Berilyum atomları kovalent bileşiklerinde melez orbitaller kullanırlar. 500 ^{o}C'a kadar berilyum bütün atmosferik gazlara karşı dayanıklıdır. Berilyumun temel özellikleri Çizelge 1.1'de verilmiştir.

Çizelge 1. 1 Berilyumun Temel Özellikleri

Renk	Çelik Grisi
Atom numarası	4
Atom Ağırlığı (g/mol)	9,012
Erime Sıcaklığı (^{o}C)	1278
Kaynama Sıcaklığı (^{o}C)	2970
Yoğunluk (g/cm^{3})	1,85
Elektron dizilişi	[$_{2}$He] 2s^{2}
Yükseltgenme Basamakları	+2
Elektronegatifliği (Pauiling)	1,5
Birinci İyonlaşma Enerjisi (kj/mol)	899,4

1.1.3 Berilyumun doğada bulunuşu

Berilyum doğada yalnız bileşikleri biçiminde bulunur. Berilyumun yerkabuğundaki bolluğu % 0,0006'dır ve çoğunlukla silikat minerallerinde bulunur. Bu minerallerde SiO_4 birimlerinin bazılarında Si atomlarının yerine Be atomları almıştır. Si (IV) yerine Be (II)'nin elektrik yükünde oluşan dengesizlik, yapıya katyonların girmesiyle giderilir. En önemli berilyum minerali[$Be_3Al_2(Si_6O_{18})$] berildir (Anonim). Beril çeşitli metal oksitlerle renklenerek zümrüt, akuamarin gibi değerli taşları oluşturur (Anonim). Berilyum mineralleri Çizelge 1.2.'de gösterilmiştir.

Çizelge 1. 2 Berilyumun Mineralleri

Mineral	Kimyasal bileşimi	Be – içeriği % Be
Beryll	3 $BeO.Al_2O_3.6\ SiO_2$	3-3.5
Bertrandit	4 $BeO.SiO_2.H_2O$	15
Phenakit	2 $BeO.SiO_2$	16
Chrysoberyll	$BeO.Al_2O_3$	

1.1.4 Berilyumun elde edilişi

Beril minerali berilyumun bileşiklerinin doğal kaynağıdır. Bu mineral BeF_2'e dönüştürülür ve 1300 ^oC'de magnezyum metali ile indirgenir (URL 5).

$BeF_2 + Mg \rightarrow MgF_2 + Be$

Berilyum, eritilmiş klorür tuzlarının ($BeCl_2$ ve NaCl) elektrolizi ile de elde edilir (URL 5).

1.1.5 Berilyum bileşikleri

Berilyum bileşikleri son derece zehirlidir ve fazla kullanım alanı yoktur (Anonim). En önemli berilyum bileşiği berilyum oksittir (BeO) (Anonim). Berilyum oksit sert ve ısıya dayanıklı bir katıdır (Anonim). Berilyum, florür ve oksoanyonlarla kararlı kompleksler oluşturur. $NaBeF_3$ türündeki komplekslerde tekrarlanan BeF_3^- birimlerinden oluşan uzun zincirler vardır. Berilyumun diğer bileşikleri ise BeH_2, BeF_2, $BeCl_2$, BeI_2, BeS, BeSe, BeTe, Be_3N_2 …(Anonim).

1.1.6 Berilyumun kimyasal reaksiyonları

Berilyum gümüşümsü beyaz bir metaldir. Yüzeyi ince bir tabaka şeklinde oksitlenerek metalin hava ile etkileşmesine engel olur. 600°C' ye kadar oksitlenmez. Berilyum tozunun havada yanması ile berilyum oksit (BeO) ve berilyum nitrür (Be_3N_2) oluşur. Berilyum karbonatın ısıtılması ile de berilyum oksit elde edilir (Anonim).

$2Be_{(k)} + O_{2(g)} \rightarrow 2BeO_{(k)}$

$3Be_{(k)} + N_{2(g)} \rightarrow Be_3N_{2(k)}$

$BeCO_{3(k)} \rightarrow BeO_{(k)} + CO_{2\,(g)}$

Berilyum su ve su buharı ile hiçbir şekilde reaksiyon vermez. Halojenlerle reaksiyonunda ise;

$Be_{(k)} + Cl_{2(g)} \rightarrow BeCl_{2(k)}$

$Be_{(k)} + Br_{2(g)} \rightarrow BeBr_{2(k)}$

Berilyumun yüzeyini kaplayan oksit tabakası metali asitten korur. Fakat toz berilyum seyreltik sülfürik, nitrik ve hidroklorik asit ile reaksiyon verir (Anonim).

$Be_{(k)} + H_2SO_{4(aq)} \rightarrow Be^{2+}{}_{(aq)} + SO_4{}^{2-}{}_{(aq)} + H_{2(g)}$

Berilyum metali seyreltik bazik çözelti ile reaksiyona girerek Be(II) kompleksi ve hidrojen gazı oluşturur (Anonim). Be_2C'nin hidrolizi sonucunda metan oluşur.

$Be_2C_{(k)} + H_2O_{(s)} \rightarrow 2Be(OH)_{2(aq)} + CH_{4(g)}$

1.1.7 Berilyumun kullanım alanları

Berilyum üstün bir nötron yansıtıcısı ve yavaşlatıcısı olduğu için, nükleer reaktör teknolojisinde moderatör, reflektör ve reaktör struktur materyali olarak nükleer teknolojide kullanılır (URL 6). Bu özelliğinin yanı sıra sertliği ve ısıya karşı yüksek direnci nedeniyle nükleer yakıtlar için kaplama malzemesi olarak da kullanılır. Alfa ışınlarıyla bombardıman edilirse büyük ölçüde nötron açığa çıkar. Berilyum hafif oluşu nedeniyle de nükleer gemi ve denizaltılar için uygun bir materyaldir (URL 6).

Berilyum alaşımlarda da yer alır. En önemli berilyum alaşımı bakır ile olanıdır. (yüzde 4'ü Berilyum) Berilyum oksitin bakırla eritilmesi ve indirgeyici etmen olarak karbon kullanılmasıyla elde edilir. Berilyum nükleer silahlarda, havacılık ve uzay sanayinde, petrol endüstrisinde, bilgisayar sistemlerinde ve X-ışınları tüplerinde yoğun olarak kullanılmaktadır. Bu kadar çok kullanım alanı olmasına rağmen berilyum tek alternatif değildir ve kendisini ikame edecek başka metaller bulunabilir çünkü metalik berilyum insanlığın bildiği en zehirli maddelerden bir tanesidir (URL 2).

1.1.8 Berilyumun toksik etkileri

Berilyum 1940'lı yıllarda toksik olmayan bir metal olarak kabul edilmesine rağmen yıllar içerisinde bu metalin insan sağlığına etki eden birçok yönü bulunmuştur. Bileşikleri kararlı olmakla birlikte, toz olarak solunum yollarına ve deri yolu ile vücuda alınması ile beraber zaman içerisinde berilosis (beril hastalığı) adı verilen akut bir rahatsızlığın oluştuğu gözlemlenmiştir. Akciğerlerde oluşan bu rahatsızlık, zamanla akciğer kanserine yol açabilmektedir (URL 1).

Berilyum ve bileşikleri kanserojen etki gösterebilen kimyasallardır ve vücuttaki toplanma bölgesi temel olarak üst solunum yolu ve ciğerlerdir. Bunun yanında berilyuma maruz kalmış kişilerde göğüs ve eklem ağrıları sık olarak görülür ve insanlar için bir diğer negatif etkisi ise vücut ısısını düşürmesidir ki tüm belirtilere bağlı olarak aşırı kilo kaybı meydana gelmektedir. Temel olarak berilyum ve berilyum kimyasalları canlıların vücuduna soluma, oral yolla ve deri teması olmak üzere üç yolla girmektedir. Berilyum madenleri, berilyum ve berilyum alaşımları üretilen bölgeler, termik santraller ve endüstrinin berilyum kullanan diğer kollarının bulunduğu bölgelerden havaya ve suya karışan ve taşınan partiküller berilyum ve bileşiklerinin genelde soluma ile vücuda alınması sonucunu doğurmuştur ve çalışmalar genelde havadaki partiküllerin, tozların etkileri üzerine yoğunlaştırılmıştır (URL 2).

1.2 Vanadyum

Adını Skandinav güzellik tanrıçası Vanadis'ten almıs olan vanadyum, yeryüzünde bolluktan yana (Ni ve Cu'dan önce) altıncı sıradadır; ancak buna rağmen saf halde elde edilmesi çok zor ve pahalı olduğundan genellikle çelikler ve demir dışı metallerin sıcakta mukavemetlerini artırmak ve fazla ısınmaya duyarlılıklarını azaltmak üzere

alaşım elementi olarak kullanılır (URL 3). Andrés Manuel del Río tarafından 1801 yılında vanadinit mineralinin ($Pb_5(VO_4)_3Cl$) analizi sırasında keşfedildi ve erythronium adı verildi (URL 4). Ancak bir süre sonra erythronium ile kromun aslında aynı element olduklarına fikri kabul gördü. 1831 yılında Nils Gabriel Sefström, vanadyumun keşfedilmemiş bir element olduğunu ispatladı ve İskandinav güzellik ve bereket tanrıçası Vanadis'in (Freyja olarak da bilinir) adını verdi (URL 4). Element doğada 65 farklı mineralde bileşik halinde bulunur (URL 4).

1.2.1 Vanadyumun fiziksel özellikleri

Vanadyum çelik parlaklığında, gri renkte olan bir metaldir. Atom numarası 23'tür. Atom ağırlığı 50,95 g/mol'dür. Özgül ağırlığı 6,1 g/cm^3 erime sıcaklığı 1710°C'dir. Kaynama noktası ise 3000°C'dir (Anonim). Vanadyum bileşikleri çeşitli renklerdedir. Elementin +2 değerlikli bileşikleri viyole, +3 değerlikli bileşikleri yeşil, +4 değerlikli bileşikleri mavi ve +5 değerlikli bileşikleri turuncu renktedir (Demir 2000).

1.2.2 Vanadyumun kimyasal özellikleri

Elektron düzeni $[_{18}Ar]$ $4s^2 3d^3$ şeklinde olup, bileşiklerinde 2+, 3+, 4+ ve 5+ değerliklerinde bulunabilir.(8) Bunlardan +2 ve +3 değerlikli bileşikleri iyi indirgen, +5 değerlikli olan bileşikleri ise zayıf yükseltgendir. Vanadyumun +4 ve +5 değerlikli bileşikleri kolayca hidroliz olarak mavi renkli vanadil VO^{+2} ve kırmızı renkli pervanadil VO^{+2} tuzlarını verir (Demir 2000).

Sahip olduğu kararlı oksidasyon basamakları (+2, +5) nedeniyle vanadyum elementi, yeni bileşiklerin hazırlanması için çok sayıda elementle bir araya gelmektedir. Dahası, vanadyum yüksek oksidasyon basamağında iken hem katı hal ortamında kolayca yoğunlaşabilir hem de çözelti içerisinde çok çeşitli yapılar oluşturabilir (Somunkıranoğlu et al. 2012). Vanadyum elementinin temel özellikleri Çizelge 1.3'te verilmiştir.

Çizelge 1. 3 Vanadyumun Temel Özellikleri

Renk	Çelik Grisi
Atom numarası	23
Atom Ağırlığı (g/mol)	50,95
Erime Sıcaklığı (^oC)	1710
Kaynama Sıcaklığı (^oC)	3000
Yoğunluk (g/cm^3)	6,1
Elektron dizilişi	$[_{18}Ar]\ 4s^2 3d^3$
Yükseltgenme Basamakları	+2, +3, +4, +5
Elektronegatifliği (Pauiling)	
Birinci İyonlaşma Enerjisi (kj/mol)	

1.2.3 Vanadyumun doğada bulunuşu

Element doğada 65 farklı mineralde bileşik halinde bulunur. Çin'de ve Rusya'da çelik üretiminde ortaya çıkan cürufun işlenmesi ile, diğer ülkelerde ise ağır yağ baca tozunun geri dönüşümü ya da uranyum madenciliğinin bir yan ürünü olarak üretir. Özellikle yüksek hız çeliği benzeri yüksek alaşımlı çeliklerin üretiminde kullanılır. Vanadyumun temel mineralleri potasyum uaranil vanadat $2K(UO_2)VO_4.3H_2O$ ve vanadyum sülfürdür. Niobyum ve tantal içerikli mineraller de yüksek miktarda vanadyum bulundurur (URL 4).

1.2.4 Vanadyumun elde edilişi

Vanadyum mineralinin NaCl veya Na_2CO_3 ile 850 °C'de reaksiyonu sonucunda elde edilen $NaVO_3$ bileşiği su içerisinde çözülmesi ve çözeltinin kırmızı çökelek verene kadar asitlendirilmesi ile V_2O_5 oksidi elde edilir. Bu oksidin kalsiyum ile indirgenmesi ile element saf olarak elde edilir. Elementin sentezinde kullanılan diğer bir yöntem ise VCl_5 bileşiğinin hidrojen gazı veya magnezyum ile indirgenmesidir (URL 4).

1.2 Ekstraksiyon

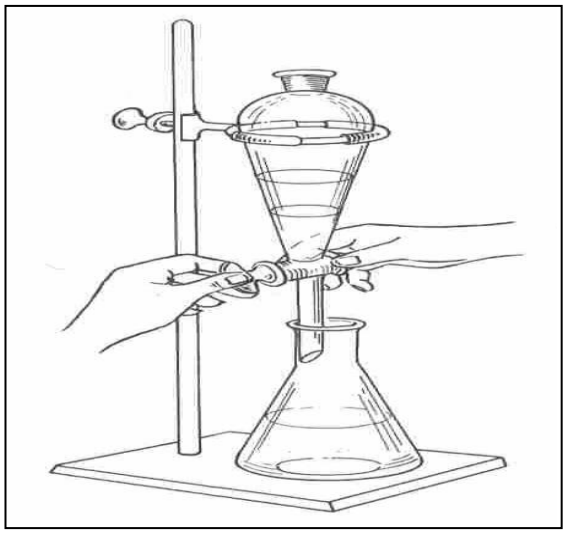
Bir örnek hazırlama işleminin nasıl olacağına nicel ve nitel analiz karar verir. Bu işlemin bir basamağı olan Ekstraksiyon basamağı, çoğu analitik işlemlerin vazgeçilmez bir parçasıdır (Büyüktuncel 2012). Sentezlerde amaçlanan ürünü yan ürünlerden, tepkimeye girmemiş veya fazla miktardaki başlangıç bileşiklerinden, safsızlıklardan ve çözeltiden ayırmak gerekir. Benzer şekilde, bileşikler doğada her zaman karışım halinde

bulunur. Ekstraksiyon metodu, istenen organik ürünü karışımdan veya doğal kaynaklardan ayırmak için kullanılan en genel yöntemlerden biridir. (Anonim)

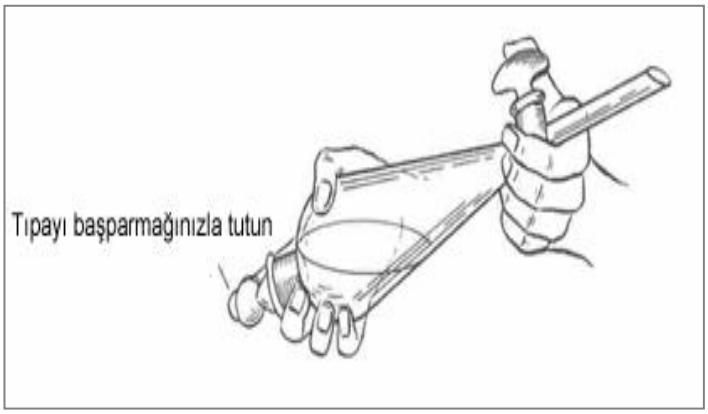
Ekstraksiyon, bir karışımdan ayrıştırılmak istenilen bileşiğin, birbiriyle karışmayan ve ayrıştırılmak istenilen bileşiğe karsı farklı çözücülük gücüne sahip iki çözücü kullanılarak ayrıştırılmasından ibarettir. Ayrıştırılmak istenen bileşik iki çözücüden birinde daha fazla çözünürken karışımdaki diğer bileşikler sadece bir çözücüde (ayrıştırılmak istenen bileşiği daha az çözen çözücüde) çözünür olmalıdırlar. Ekstraksiyon, istenilen bileşiği tamamen ayırmak için birkaç defa yapılabilir (Anonim).

Genellikle çözücünün biri organik çözücü, diğeri sulu çözücüdür. Anorganik (iyonik) bileşikler, organik bileşiklerden bu yolla ayrılır. Anorganik bileşikler suda, organik bileşik ise organik çözücüde çözünür. Bu gibi durumlarda, tek bir ekstraksiyon istenilen ürünü elde edebilmek için yeterlidir. Buna rağmen, birçok organik bileşikler (genellikle oksijen veya azot içeren bileşikler (mesela aldehitler, alkoller, esterler ve aminler gibi hidrojen bağı oluşturabilen bileşikler) suda çözünürler. Bu gibi bileşikler hem organik çözücüde, hem de suda, bu çözücülerdeki çözünürlüklerine göre dağılır (Anonim).
Ekstraksiyon çözücüsü istenilen bileşiği, bileşiğin başlangıçta içinde çözünmüş olduğu çözücüden daha iyi çözmelidir ve diğer çözücü ile karışmamalıdır. Çözücüler, bileşiklerle herhangi bir tepkime vermemelidir ve ekstraksiyon bittikten sonra kolayca uzaklaştırılabilmelidir. Ayrıca, safsızlıkları hemen hemen hiç çözmemelidir. Eğer çözücü düşük kaynama noktasına sahip ise, distilasyon yöntemi ile kolayca uzaklaştırılabilir. Yukarıdaki özelliklere sahip organik çözücülerden çoğu hidrokarbonlar ve onların klorür türevleridir (Örnek; petrol eteri, dietil eter, kloroform ve karbon tetraklorür vb.) (Anonim).

Ekstraksiyon genellikle ayırma hunisi yardımıyla yapılır. Şekil-1 ayırma hunisini göstermektedir. Şekil-2'de ise ayırma hunisini uygun tutma yöntemini gösterilmektedir.



Şekil 1. 1 Ayırma Hunisi



Şekil 1. 2 Ayırma hunisi tutma metodu

Son yıllarda gelişmiş ekstraksiyon tekniklerine artan bir talep olmuştur. Bunun nedeni, otomasyona uygun olması, ekstraksiyon zamanının kısalması, organik solvent tüketiminin azalması, analitik laboratuarlarında kirliliğin önlenmesi ve örnek hazırlama maliyetindeki azalmadır (Büyüktuncel 2012).

Bir örneğin analizi; örnekleme, örnek hazırlama, örnek analizi ve veri işleme olmak üzere dört farklı basamaktan oluşur. Örnek önişlemleri, modern analitik metodolojinin örnek hazırlama basamağında önemli bir rol oynar ve örnekleme ile birlikte anahtar basamaklardan birisidir. Aynı zamanda, analizin en fazla hataya eğilimi olan kısmıdır. Örnek önişleminin amacı, ilgilenilen analitleri matriksten izole etmek ve analizin seçiciliğini, tayin edilebilirliğini, güvenilirliğini, doğruluğunu ve tekrarlanabilirliğini

artırmaktır. Örnek hazırlama, kirli olarak adlandırılan kompleks örnekler için çoğunlukla temizleme işlemlerini içerir. Buna ilaveten, genellikle analitlerin analitik yöntem tarafından ölçülebilen uygun seviyeye zenginleştirilmesi gereklidir (Büyüktuncel 2012).

1.3 Mikroekstraksiyon

Karmaşık örneklere uygulanan ayırma ve zenginleştirme işlemleri ile örnek, analiz için istenilen özelliklere getirilir. Klasik örnek hazırlama teknikleri sıvı-sıvı ekstraksiyon, katı-sıvı ekstraksiyon ve katı faz ekstraksiyonu gibi yöntemlerin bazı dezavantajları vardır. Bunların bazıları otomasyon zorluğu, örnek ve organik sıvının büyük miktarda kullanılması, karmaşık ve zaman alıcı olmasıdır. Çevre kirliliği, laboratuar personelinde meydana gelecek sağlık riskleri, atık arıtma ve ilave işletme maliyetleri organik çözücülerin ve zararlı kimyasalların büyük miktarlarda kullanılması sonucu ortaya çıkar. İdeal örnek hazırlama teknikleri kullanımı kolay, ucuz, hızlı ve birçok analitik cihaza uygulanabilir olmalıdır. Bu konudaki yeni eğilim organik çözücü kullanımını en aza indirmek, örnek hazırlama basamağını küçültme ve basitleştirme şeklindedir (Sarafraz-Yazdi and Amiri 2010, Dadfarnia and Shabani 2010). Buda mikroekstraksiyon yöntemlerine ilgiyi önemli ölçüde artırmıştır. Mikroekstraksiyon yöntemleri;

- Klasik sıvı-katı ekstraksiyon ve sıvı-sıvı ekstraksiyonlar da kullanılan pahalı ve toksik ekstraksiyon sıvılarının kullanımını mikrolitre seviyelerine indirmeleri,
- Buharlaştırma, saflaştırma gibi işlemlere gerek duyulmaması,
- Yüksek zenginleştirme oranı,
- Eser düzeydeki analitlerin ölçümüne olanak sağlaması,
- Daha çevreci olması,
- Ekstraksiyon ve zenginleştirmenin yanı sıra ayırma işleminin de yapılabilmesi,
- Ekstraksiyon sonrasında alınan örneğin doğrudan gaz kromatografi (GC) veya yüksek basınç sıvı kromatografi (HPLC)'ye enjekte edilebilmesine olanak sağlaması ve
- Otomasyonun yapılabilmesi gibi

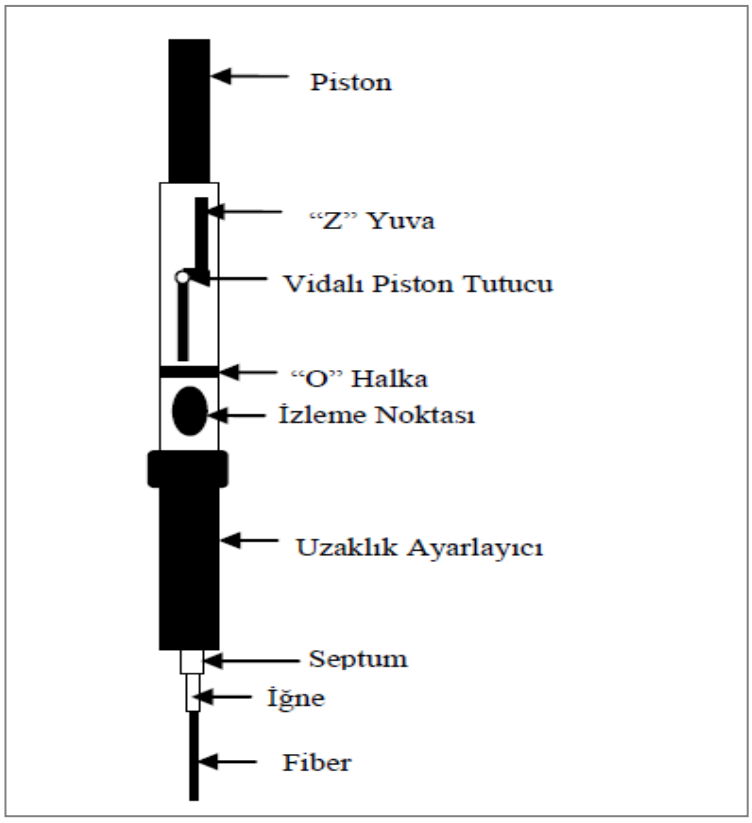
avantajlarından dolayı son zamanlarda klasik sıvı-sıvı, katı-sıvı ve katı faz ekstraksiyon yöntemlerinin yerlerini almaya başlamışlardır.

1.5 Katı Faz Mikroekstraksiyon

Katı faz mikroekstraksiyon (SPME) yöntemi, su veya hava matriksindeki maddeleri, eritilmiş silika üzerine polimer kaplı fibere ekstrakte eden duyarlı, hızlı, basit ve organik çözücüden bağımsız bir örnek hazırlama yöntemidir (Frazey et al. 1998). İlk olarak Arthur ve Pawliszyn tarafından 1990 yılında geliştirilmiştir (Arthur and Pawliszyn 1990). 1993 yılında ise ticari olarak üretilmeye başlanmıştır. Polidimetilsiloksan (PDMS), divinilbenzen (DVB), poliakrilat (PA), carboxen (CAR) ve carbowax (CW; polietilen glikol) fiber üretiminde kullanılırlar (Malik et al. 2006, Olariu et al.2010). Ayrıca polidimetilsiloksan/divinilbenzen (PDMS/DVB) carboxen/polidimetilsiloksan (CAR/PDMS), carbowax/divinilbenzen (CW/DVB) gibi farklı özelliklerde de fiberler hazırlanabilir (Malik et al. 2006)

Şekil 1.3'de katı faz mikroekstraksiyon (SPME) enjektörü görülmektedir. Polimerik adsorban ile kaplanmış ergitilmiş silika SPME enjektörünün içine yerleştirilir. SPME enjektörü analiz edilecek örnek çözeltisine yerleştirildikten sonra piston aşağı doğru ittirilerek iğne ucundan fiberin çıkması sağlanır. Fiber ekstraksiyon işlemi tamamlandıktan sonra tekrar geri çekilir. SPME enjektör desorpsiyon işlemi için GC'nin enjeksiyon bölmesine veya HPLC'de ara faza yerleştirildikten sonra fiber, iğneden tekrar çıkarılarak desorpsiyon işlemi yapılır.

SPME fiberden maddelerin desorpsiyonu, GC enjeksiyon bölmesinde yapılan termal desorpsiyon işlemi ile veya bir çözücü ile (metanol, asetonitril gibi) yapılmaktadır (Rodriguez et al. 2003, Fuster et al. 2005). Çözücü kullanarak desorpsiyon sıvı kromatograf (LC) ve kapiler elektroforez (CE) ile kullanılır (Fang et al. 2006, Gaurava et al. 2009).



Şekil 1. 3 Katı Faz Mikroekstraksiyon (SPME) enjektörü

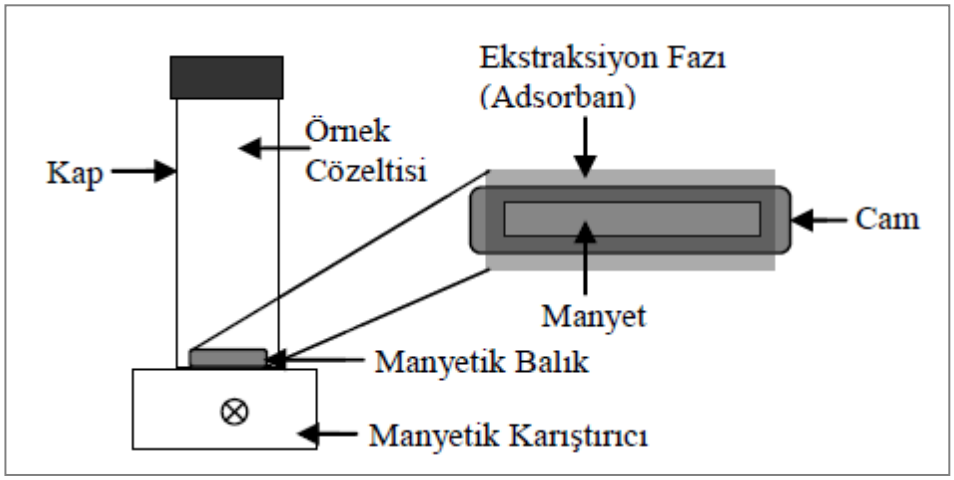
Katı Faz Mikroekstraksiyon, doğrudan daldırma ekstraksiyon ve tepe boşluklu ekstraksiyon olmak üzere iki şekilde uygulanır. Tepe boşluklu ekstraksiyon katı, sıvı veya gaz örneğin buhar fazının fiber ile etkileşimine dayanır. Tepe boşluklu analizde fiber örnek ile temas halinde değildir. Buhar fazındaki maddeler difüzyon veya doğal hava akımı yolu ile fibere ulaşır. Doğrudan ekstraksiyonda ise fiber, madde içeren sıvı örneğin içerisine doğrudan daldırılarak ekstraksiyon sağlanır (Dietz et al. 2006, Olariu et al. 2010).

SPME tek basamakta örnekten maddeyi zenginleştirme, matriksden ayırma ve de tayin etme işlemidir. Geliştirildiğinden beri bu yöntem çevresel, biyolojik ve gıda analizlerinde geniş bir kullanım alanı bulmaktadır (Olariu et al. 2010).

Klasik örnek hazırlama yöntemleri ile karşılaştırıldığında SPME'nin önemli avantajları vardır. Ekstraksiyon için basit, hızlı ve çözücü kullanmayan hassas yöntemlerdir. Matriks ortamdan analitler ekstrakte edilirken aynı zamanda zenginleştirilir. Adsorpsiyon ve desorpsiyon tekniği etkili ve basittir. (Dietz et al. 2006).

SPME fiberlerin bazı önemli dezavantajlara da sahiptirler. Termal desorpsiyonda (GC) nispeten düşük sıcaklık aralığında çalışılması (genellikle 240–280˚C) gerekir. Fiberlerin organik çözücü ile temasta kararsızlıkları ve şişmeleri (büyük ölçüde HPLC ile kullanımına sınırlama), kırılması, kaplamasının sıyrılması, iğnesinin eğilmesi, pahalı oluşu (Kumar et al. 2008), kullanım sayısındaki sınırlama (Psillakis and Kalogerakis 2001), polarite derecesi düşük ticari sabit faz türünün sınırlı olması, düşük tekrarlanabilirlik ve seçiciliğinin az olması (Dietz et al. 2006) gibi dezavantajlar sayılabilir. Ancak bu dezavantajlara rağmen SPME teknolojisi biyoanalitik, çevre ve gıda gibi birçok alanda kullanılmaktadır. (Olariu et al. 2010)

Baltussen et al. Tarafından 1999 yılında yeni bir ekstraksiyon tekniği olarak tanıtılmıştır (Baltussen et al. 1999). Bu ekstraksiyon tekniği Manyetik karıştırma çubuğu ile ekstraksiyon (SBSE) olarak isimlendirilir. Cam üzerine 50–300 µL (0.5–1.0 mm kalınlık) PDMS kaplanmış manyetik karıştırıcının ekstraksiyon ortamına konulması ile kullanılır (Baltussen et al. 1999). Manyetik çubuk yaklaşık 1.5 cm uzunluğunda, 0.5 cm çapındadır. SBSE'de maddeler Şekil 1.4'de görüldüğü gibi örneği karıştırmak için kullanılan manyetik çubuk üzerindeki PDMS tarafından adsorbe edilir.



Şekil 1. 4 Manyetik Karıştırma Çubuğu ile Ekstraksiyon (SBSE) Sistemi

SBSE'nin avantajları ve ekstraksiyon mekanizması SPME'ye benzerdir. Ancak zenginleştirme faktörü ekstraksiyon fazının miktarı ile doğru orantılı olduğundan, SPME'ye göre çok daha fazladır. Genel olarak daha karmaşık matrikslerde eser

miktarda madde tayinlerinde kesinlik ve duyarlık açısından SBSE'nin SPME'ye göre daha iyi olduğu düşünülür (Dietz et al. 2006). SPME'de olduğu gibi SBSE de çevresel, gıda ve biyolojik örneklerdeki uçucu ve yarı uçucu maddelerin tayininde kullanılır (Olariu et al. 2010).

SBSE, PDMS kaplı olduğu için çoğunlukla sulu ortamlarda yarı polar ve apolar bileşiklerin analizi için uygundur. Polar bileşiklerin analizinde de uygun türev işlemleri ile kullanılabilir (Dieza et al. 2004).

1.6 Sıvı Faz Mikroekstraksiyon (LPME)

Sıvı faz mikroekstraksiyonun (LPME) klasik sıvı-sıvı ekstraksiyondan en önemli farkı ekstraksiyon sıvısının mikrolitre düzeylere indirilmesidir. Böylece zenginleştirme yapılırken, hem çözücü kaybı önlenir hem de buharlaştırma işlemine gerek kalmaz. LPME ile ekstraksiyonda maddeler genellikle sulu bir örnek (verici faz) içerisindedir (Alver vd. 2012). Su ile karışmayan organik çözücü alıcı faz olarak kullanılır. Sıvı faz mikroekstraksiyon yöntemi aşağıdaki şekillerde uygulanır;

- Tek Damla Sıvı – Sıvı Mikroekstraksiyon (SDME)
- İçi Oyuk Fiber Sıvı – Sıvı Mikroekstraksiyon (HF-LPME)
- Emülsiyon Faz Sıvı – Sıvı Mikroekstraksiyon (DLLME)

1.6.1 Tek damla sıvı – sıvı mikroekstraksiyon (SDME)

Tek damla sıvı – sıvı mikroekstraksiyon su ile karışmayan çözücünün enjektör ucundaki damlası gaz veya sulu çözelti ile etkileştirilmesi tekniğidir. Damlanın miktarı çok küçük hacimdedir. Bu hacim 1 – 10 µL arasında değişmektedir. Böylece analit sulu çözeltideki büyük hacimden küçük hacme geçmiş olur. Bir ön deriştirme sağlanmış olur. Önderiştirme analitin tayininde kullanılacak cihazın gözlenebilme sınırı değerinde değilse, bu yöntemle gözlenebilme sınırının içine girmiş olur. Eser düzeydeki analitlerin tayininde bu yöntem başarılı ile uygulanabilir (Alver vd. 2012).

Tek damla sıvı – sıvı mikroekstraksiyon; basit, düşük maliyetli, hızlı ve düşük miktarda su ile karışmayan çözücü içermesi avantajıdır. Analit, bozucu etki yapabilecek maddelerden uzaklaştırılmış olur. Bu yöntemde bir mikro şırınga kullanılır. Şırıngaya su ile karışmayan çözücü çekilir. Daha sonra şırınganın ucunda su ile karışmayan çözücü

damla haline getirilir. Bu damla sulu çözelti ile etkileştirilir. Böylece analit damlaya ekstrakte olur.

Belirli bir zaman yapılan ekstraksiyon işlemi sonrasında maddeler sulu örnekten pasif difüzyon ile asılı damla içersine alınır ve GC, HPLC, CE ile analiz edilir (Pedersen-Bjergaard and Rasmussen 2008).

Bu tekniğin çok kullanılmasının nedeni, çok karmaşık donanıma ihtiyaç duyulmaması, uygulamasının kolay olması, ucuz olması, neredeyse çözücü kullanılmaması sayılabilir. Yöntemin dezavantajları arasında ise oluşan damlanın yüzeyinin sınırlı olması, enjektör ucundaki damlanın kararsız olması ve ekstraksiyon kinetiğinin yavaş olması sayılabilir (Dadfarnia and Shabani 2010).

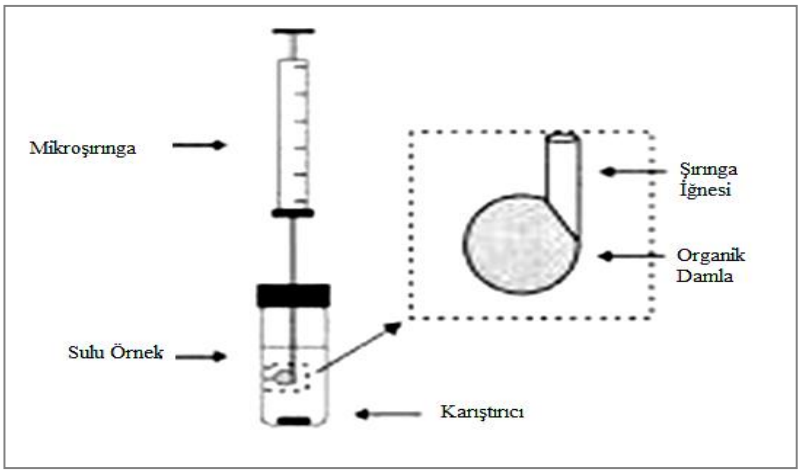
Tek damla sıvı – sıvı mikroekstraksiyonda üç yöntem öne çıkmıştır.

- Doğrudan Tek Damla Sıvı – Sıvı Mikroekstraksiyon (DI – SDME)
- Tepe Boşluğu Sıvı – Sıvı Mikroekstraksiyon (HS – SDME)
- Sürekli Akış Sıvı – Sıvı Mikroekstraksiyon (CFME)

1.6.1.1 Doğrudan tek damla sıvı – sıvı mikroekstraksiyon (DI – SDME)

Doğrudan tek damla sıvı–sıvı mikroekstraksiyon (DI–SDME) yönteminde ekstraksiyon, çözücü damlası mikro enjektör iğnesi ucunda karıştırılan sulu örnek içerisinde askıda bırakılır. Örnekten maddeler damlaya geçer. Ekstraksiyon gerçekleştikten sonra çözücü damlası enjektöre geri çekilerek analiz için GC veya HPLC'ye enjekte edilir (Dadfarnia and Shabani 2010).

Sulu çözelti manyetik karıştırıcı ile karıştırılır. Karıştırıcının hızı önemlidir. Hızlı karıştırmalarda damlayı şırınganın ucunda tutmak zor olur. Ayrıca organik çözücünün seçiminde de yoğunluk değerlerine dikkat etmek gerekir. Çünkü, yüksek yoğunluklu organik çözücünün damlası şırınganın ucundan düşebilir ki istenen bir durum değildir. Bunlar damlanın kararsız bir yapıya sahip olmasını sağlar.

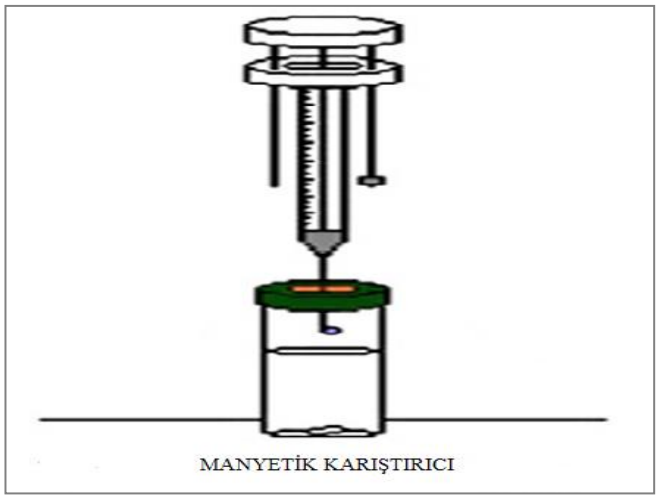


Şekil 1. 5 Doğrudan Tek Damla Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyon

Şekil 1.5 de görüldüğü gibi su ile karışmayan çözücü şırınganın ucunda damla haline getirilir. Bu damla sulu çözelti içine daldırılır. Böylece su ile karışmayan organik çözücü ile sulu çözelti etkileştirilir. Analitimiz belli bir süre sonra damlaya geçer ve damlada daha derişik hale geçmiş olur.

1.6.1.2 Tepe boşluğu sıvı – sıvı mikroekstraksiyon (HS – SDME)

Organik çözücü şırınganın ucunda damla haline getirilir. Şekil 1.6'da görüldüğü gibi bu yöntemde şırınganın ucundaki damla sulu çözeltinin üst kısmında bekletilir. Sulu çözelti içindeki analitimiz uçucu hale getirilerek gaz faza geçmesi sağlanır. Gaz faza geçtikten sonra damlaya ekstrakte olur. Ayrıca analitin buhar fazına hızlı bir şekilde geçmesi sağlanmalıdır. Buradaki kütle transferi oranı karıştırıcının hız ve analitin difüzyonuna bağlıdır.



Şekil 1. 6 Tepe Boşluğu Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyon Düzeneği

Tepe boşluğu sıvı – sıvı mikroekstraksiyon (HS–SDME) yönteminde, mikro enjektörün ucunda asılı damla, örnek çözeltisine direkt temas etmeden bağımsız tepe boşluğuna yerleştirilir. Örnek ısıtılır. Analiz edilecek maddelerin buharlaşıp enjektörün ucundaki damlaya geçmesi sağlanır. Ekstraksiyon işlemi sonlandıktan sonra damla enjektöre geri çekilerek, GC veya HPLC'ye enjekte edilir. Yöntemde maddeler sulu faz, damla ile sulu faz arasında tepe boşluğu ve organik damla olmak üzere üç faza dağılır (Dadfarnia and Shabani 2010).

Doğrudan Tek Damla Sıvı – Sıvı Mikroekstraksiyon (DI – SDME) ile çevresel biyolojik ve gıda örneklerindeki apolar ve yarı polar bileşiklerin analizi yapılırken, Tepe boşluğu sıvı–sıvı mikroekstraksiyon (HS–SDME) ile uçucu ve yarı uçucu bileşiklerin ve türevlemeye uygun uçucu bileşiklerin tayini yapılabilir (Sarafraz-Yazdi and Amiri 2010, Dadfarnia and Shabani 2010).

Doğrudan Tek Damla Sıvı–Sıvı Mikroekstraksiyon (DI–SDME) ile karşılaştırıldığında, Tepe boşluğu sıvı–sıvı mikroekstraksiyon (HS–SDME) organik çözücü seçimi açısından oldukça esnektir ve çözücünün örnek çözeltisi içindeki çözünürlüğünü dikkate almaya gerek yoktur. Ancak çözücü seçiminde ana sınırlayıcı, kendi buhar basıncıdır. Ekstraksiyon sırasında buharlaşmayı önlemek için buhar basıncı düşük olmalı ancak aynı zamanda GC'ye enjeksiyon için de uygun olmalıdır (Sarafraz-Yazdi and Amiri 2010). Tepe boşluğu sıvı–sıvı mikroekstraksiyon (HS–SDME) çok fazla matriks içeren örneklerde (uçucu olmayan bileşikler, yüksek molekül ağırlıklı) çok iyi bir ön

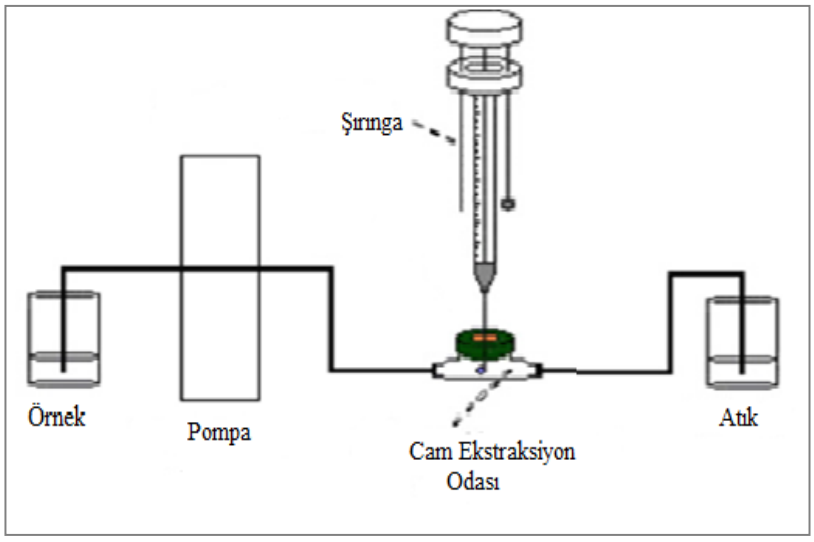
temizleme sağlar (Sarafraz-Yazdi and Amiri 2010, Dadfarnia and Shabani 2010). Doğrudan Tek Damla Sıvı – Sıvı Mikroekstraksiyon (DI – SDME)'de damla yüksek karıştırma hızlarında kararsızdır. Tepe boşluğu sıvı–sıvı mikroekstraksiyon (HS–SDME) ise damla örnek ile temas etmediği için karıştırma hızından etkilenmez.

Ayrıca Doğrudan Tek Damla Sıvı–Sıvı Mikroekstraksiyon (DI–SDME)'nin aksine Tepe boşluğu sıvı–sıvı mikroekstraksiyon (HS–SDME)'de suda çözünen analitlerin ve uçucu ekstrakların analizinde su, mikro çözücü olarak kullanılabilir (Sarafraz-Yazdi and Amiri 2010). Organometal, metaloid (metalimsi) ve ametallerin ekstraksiyonunda yüksek kaynama noktalı sıvılar ile çalışılabilir (Dadfarnia and Shabani 2010). Ancak sulu örnekler ile analiz yapıldığı zaman eğer çözücü su ile karışırsa çapı büyür ve iğnenin ucundan kopmasına sebep olabilir. Tek Damla Sıvı–Sıvı Mikroekstraksiyon (SDME) ile ekstraksiyon sonrasında HPLC analiz için fazla tercih edilmemektedir. Çünkü Tek Damla Sıvı–Sıvı Mikroekstraksiyon (SDME)'de damlanın kararlı olması için damla hacmi, mümkün olduğunca küçük seçilir. Ancak HPLC çalışmalarında enjeksiyon hacminin 2 µL'den daha büyük olması tercih edilir. Aynı zamanda seçilen çözücü hareketli faz ile de uyumlu olmalıdır (Dadfarnia and Shabani 2010).

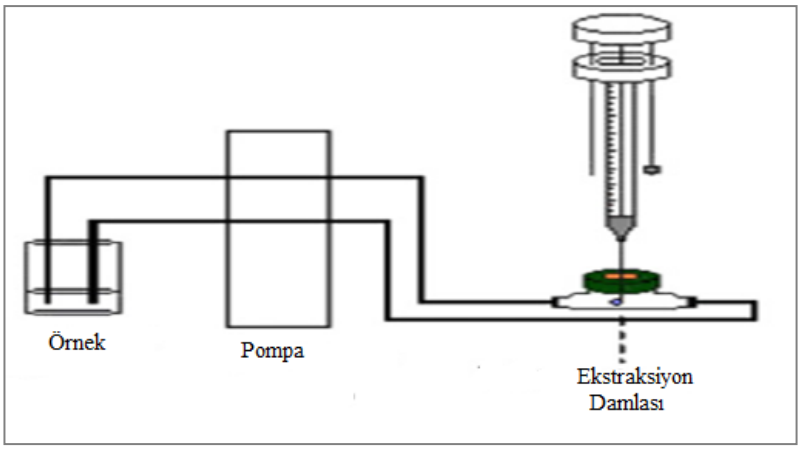
1.6.1.3 Sürekli akış sıvı – sıvı mikroekstraksiyon (CFME)

Sürekli akış sıvı – sıvı Mikroekstraksiyon(CFME), tek damla sıvı – sıvı mikroekstraksiyonun(SDME) bir başka çeşididir. Bu yöntemde de organik çözücümüz mikro şırınganın ucunda yine damla haline getirilir. Sulu çözeltimiz kılcal bir boruda bir pompa yardımıyla cam ekstraksiyon odasına getirilir. Burada mikro şırınganın ucunda oluşturulan organik damla, sulu çözelti ile etkileşerek ekstraksiyon gerçekleştirilmiş olur.

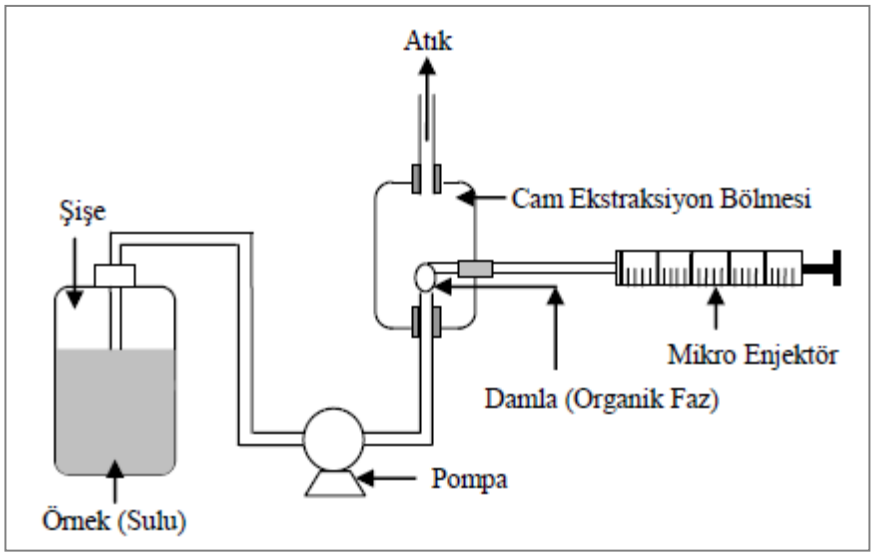
Sürekli akış sıvı–sıvı mikroekstraksiyonda örnek ekstraksiyon işlemi sonucu ya atığa gider şekil 1.7'deki gibi, ya da sulu örnek tekrar ekstraksiyona şekil 1.8'deki gibi katılır.



Şekil 1. 7 Sürekli Akış Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyon Düzeneği



Şekil 1. 8 Sürekli Akış Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyon Düzeneği



Şekil 1. 9 Sürekli Akış Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyon Düzeneği

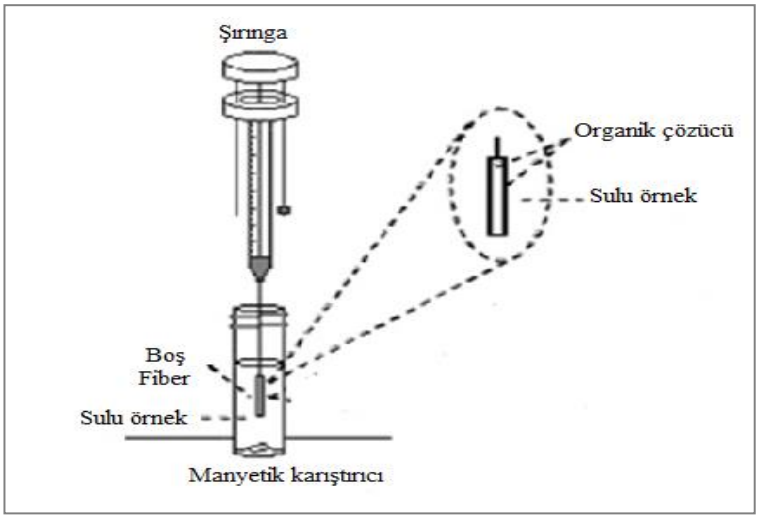
Sürekli akış mikroekstraksiyon (CFME) yöntemi Liu ve Lee tarafından 2000 yılında uygulanmıştır (Liu and Lee 2000). Bu yöntemde organik damla bir enjektör ile sisteme örnek taşıyan polietereterketon (PEEK) veya politetrafloroetilen (Teflon, PTFE) bağlantı borusunun ucuna bırakılır. Örnek, pompa ile sürekli olarak damla üzerine gönderilir ve sistemden dışarı atılır. Atılan örnek tekrar sisteme geri verilerek örnek hacmi çok daha fazla azaltılabilir (Xia et al. 2005). Moleküler momentum ve difüzyon hızı ekstraksiyon etkinliğine katkıda bulunur (Alver vd. 2012).

Bu yöntem organik çözücünün sürekli olarak yeni örnek çözeltisi ile temas halinde olması nedeniyle, daha fazla zenginleştirme faktörü elde edilmesini sağlar. Yüksek zenginleştirme faktörleri sağlanabildiğinden küçük hacimli örnekler ile çalışılabilir (Sarafraz-Yazdi and Amiri 2010, Dadfarnia and Shabani 2010).

SDME yöntemleri ile ekstrakte edilen maddelerin tayininde GC ve HPLC'nin yanı sıra mikro düzeyde örneklerle ölçüme izin veren elektro termal atomik absorpsiyon spektrometresi (ETAAS) ve elektro termal buharlaşma-indüktif eşlemeli plazma optik emisyon spektrometre/kütle spektrometresi (ETV-ICPOES/MS) gibi cihazlar kullanılabilir (Chamsaz et al. 2003). Son yıllarda, kapiler elektroforez (CE), SDME sonrası hem iyonik hem de nötür bileşikler için son derece cazip bir ayırma tekniği haline gelmiştir (Sarafraz-Yazdi and Amiri 2010).

1.6.2 İçi oyuk fiber sıvı – sıvı mikroekstraksiyon (HF – LPME)

HF–LPME yöntemi Pedersen-Bjergaard ve Rasmussen tarafından 1999 yılında geliştirilmiştir (Pedersen-Bjergaard and Rasmussen 1999). Yöntemde sulu çözelti içerisindeki hedef maddeler gözenekli polipropilen oyuk (hollow) fiberin duvarlarına emdirilmiş organik çözücü yardımıyla fiberin içerisindeki alıcı faza ekstrakte edilir. Deney düzeneğinde oyuk fiber, ya çubuk şeklinde bir ucu kapalı diğer ucu mikro enjektöre takılı ya da her iki ucu mikro enjektör ile bağlantılı "U" şeklinde hazırlanarak kullanılır (Pedersen-Bjergaard and Rasmussen 1999, Jager and Andrews 2001).



Şekil 1. 10 İçi Oyuk Fiber Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyon Düzeneği

Öncelikle fiberin gözenekleri düşük polariteli (toluen, oktanol, dihegzileter vb.) organik çözücünün içerisinde birkaç saniye bekletilip kapiler etki ile doldurulur. Böylece gözeneklerdeki organik çözücü fiber duvarlarında ince bir film tabakası oluşturur. Buda fiber içerisindeki alıcı fazın verici faz ile karışmasını engeller. Fiber, alıcı faz çekilmiş mikro enjektörün ucuna takılır. Ardından alıcı faz, mikro enjektörden fiberin içine doldurulur ve analitin analizi için sulu örnek çözeltisine daldırılır. Analit fiberin içine hapsolan alıcı faza ekstrakte edilir. Ardından alıcı fazdaki maddeler doğrudan HPLC, GC, CE gibi analitik cihazlarla tayin edilir. Alıcı faz organik çözücünün kendisi ile doldurulduğunda ikili faz sistem, asidik veya bazik sulu çözelti ile doldurulduğunda üçlü faz sistem olarak isimlendirilir. Üçlü faz sistem, genelde HPLC ve CE ile uyumludur. Alıcı faz hacmi 2–30 µL arasında değişirken, verici faz hacmi 50 µL ile 1 L

arasında değişir (Pedersen-Bjergaard and Rasmussen 2008, Sarafraz-Yazdi and Amiri 2010).

İçi oyuk fiber sıvı–sıvı mikroekstraksiyon (HF–LPME) yöntemi, bir başka mikroekstraksiyon yöntemlerinden biridir. Basit ve ucuz bir yöntemdir. Sulu fazdaki analit, içi boş fiberde hareketsizleştirilmiş su ile karışmayan çözücüye ekstrakte edilir. Fiber delikli polimer bir malzemedir. Polipropilenden yapılmış fiber kullanılabilir. Bu malzeme mikroşırınganın ucuna takılır. Şekil 1.10 içi oyuk fiber sıvı – sıvı mikroekstraksiyonun uygulanışını göstermektedir. Fiber içinde su ile karışmayan çözücü damla haline getirilir. Bu damla sulu fazla muamele yapılır.

İçi oyuk fiber sıvı – sıvı mikroekstraksiyonda (HF–LPME) damla tek damla sıvı – sıvı mikroekstraksiyon yöntemine göre daha kararlıdır. Manyetik karıştırıcının hızı damlaya fazla etki etmez. Bu ekstraksiyon yönteminde fiberi takarken dikkat etmek gerekir. Ekstraksiyon işleminde fiber düşebilir. En büyük dezavantajı, fiberin ellerimizden veya çevreden kirlilik kapmasıdır. Zaten çalışılan analit miktarı eser düzeydedir. Daha dikkatli ve temiz çalışmak gerekir.

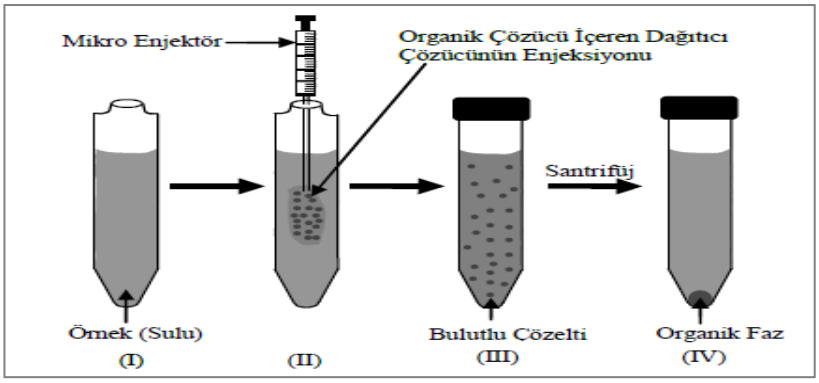
İkili faz sistemde, analitler fiberin hem gözeneklerinde hem de içinde bulunan organik çözücüye ekstrakte edilir. İkili faz sistemlerde, sudaki çözünürlükleri çok az, organik çözücüde (ekstraksiyon çözücüsü) çözünen bileşikler tayin edilebilir. Üçlü faz sistemde ise, analitlerin transferi, sulu örnekten fiberin gözeneklerindeki organik sıvıya, oradan da fiberin içindeki sulu alıcı faza olur. Üçlü faz sistemi, iyonlaşabilir asidik ve bazik bileşikler ile sınırlıdır (Sarafraz-Yazdi and Amiri 2010).

HF–LPME basit, hızlı, ucuz ve yüksek oranda seçici ve yüksek zenginleştirme faktörüne sahip bir yöntemdir. Fiber, alıcı fazın örnek çözelti ile direkt irtibatını kestiğinden dolayı şiddetli karıştırma hızlarında ekstraksiyon çözücüsü kaybını en az düzeylere indirir. Polipropilen fiber çok ucuz bir maliyete sahiptir. Bu nedenden dolayı her analizde bir kez kullanılır. Fiberin her analizde bir kez kullanılması önceki analizlerden kirlilik gelmesini engeller. Polipropilen fiber küçük gözeneklere sahip olduğu için matriks ortamdaki büyük molekül ağırlıklı kirliliklerin alıcı faza girmesini engelleyerek iyi bir ön temizleme işlemi yapar (Sarafraz-Yazdi and Amiri 2010).

Yöntem alıcı faz ile verici faz arasındaki membran bariyerin ekstraksiyon etkinliğini azaltması ve ekstraksiyon süresini uzatması, fiberin yüzeyinde hava kabarcıklarının oluşması ile ekstraksiyon etkinliği ve tekrarlanabilirliğin azaltması, gerçek örnek analizlerinde matriksin (kan, plazma, atık su) fiber üzerindeki gözenekleri tıkayabilmesi gibi dezavantajlara sahiptir (Sarafraz-Yazdi and Amiri 2010).

1.6.3 Emülsiyon faz sıvı – sıvı mikroekstraksiyon (DLLME)

Basit ve hızlı bir mikroekstraksiyon tekniğidir. Bir kaç mikrolitre tetraklormetan, kloroform, nitrobenzen, brombenzen veya 1,2-diklorbenzen gibi yüksek yoğunluklu organik çözücü; metanol, etanol, asetonitril veya aseton gibi sulu faz ile organik fazı yüksek dağıtıcılarla beraber sulu faza hızla enjekte edilir. Şekil1.11'de görülmektedir.



Şekil 1. 11 Emülsiyon Faz Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyon Düzeneği

Rezaee et al. bir kaç mililitre dağıtıcı çözücü ile birlikte mikro hacimde ekstraksiyon çözücüsünün kullanıldığı yeni bir mikroekstraksiyon yöntemi geliştirmişlerdir (Rezaee et al. 2006). Dağıtıcı sıvı-sıvı mikroekstraksiyon (DLLME) yöntemi, homojen sıvı-sıvı ekstraksiyonu (HLLE) ve bulutlanma noktası ekstraksiyonu (CPE) yöntemlerine benzer bir üçlü çözücü sistemine dayanmaktadır (Pena-Pereira et al. 2009).

Yöntem analiti içeren sulu örnek içersine dağıtıcı ve ekstraksiyon çözelti karışımının hızlı bir şekilde enjeksiyonuna dayanır. Ekstraksiyon çözücüsü toplam çözelti hacminin % 1–3'ünü oluşturur. Örnek çözeltisine bu şekilde enjeksiyon örnek içerisinde ekstraksiyon çözücüsünün küçük damla formlarının oluşmasına neden olur. Bu adımda çözeltide bulut oluşur. DLLME'de ekstraksiyon karışımının % 97–99'unu oluşturan sulu çözelti içinde ekstraksiyon çözücüsünün iyi damlacıklar oluşturmasında dağıtıcı

çözücü anahtar rol oynar. Ekstraksiyon çözücüsü ile sulu örnek arasında büyük yüzey alanı oluştuğundan dengeye çok hızlı ulaşır. Böylece ekstraksiyon zamandan bağımsız olur. Hidrofobik maddeler toplam sulu çözelti içerisinde dağılan ekstraksiyon çözeltisinde zenginleştirilir. Karışım sanrifüjlendiğinde küçük damlacıklar konik tüpün dibinde toplanır. Dibe toplanan alt fazdaki ekstraksiyon çözücüsü, mikro enjektörle alınarak uygun enstrümantal yöntemler ile tayin edilir (Sarafraz-Yazdi and Amiri 2010, Dadfarnia and Shabani 2010).

Sıvı – sıvı fazların ara yüzeylerinin etkileşiminin kütle transferi ve reaksiyon hızı yönünden önemi büyüktür. Sulu örnek ile organik çözücü karıştıktan sonra sisli bir yapı oluşur. Bu solüsyon santrifüj edildikten sonra tortulaşmış faz elde edilir. Bu yöntemde organik çözücü şırınga ile sulu örneğe çok hızlı bir şekilde aktarılmalıdır. Ayrıca santrifüj sonrası tortunun tüpten alımı zordur. Camın kenarına tutunma olasılığı da vardır. Bu da çok istenen bir durum değildir.

Ekstraksiyon çözücüsü olarak yoğunluğu sudan ağır ve su ile karışmayan klorobenzen, karbon tetraklorür ve tetrakloroetilen gibi çözücüler kullanılırken dağıtıcı çözücü olarak aseton, etanol, metanol ve asetonitril gibi su ile karışan polar çözücüler kullanılır (Sarafraz-Yazdi and Amiri 2010, Dadfarnia and Shabani 2010).

DLLME'nin başlıca avantajları; basitliği, düşük maliyeti, hızlılığı, düşük örnek hacmi, yüksek geri alınabilirlik ve zenginleştirme faktörleri elde edilebilmesidir. Yöntemin seçiciliği kötü olduğu için karmaşık örneklerden ekstraksiyonlarda tercih edilmezler. Üç farklı çözücünün gerekli olması, ekstraksiyon çözücüsü olarak kullanılan bileşiklerin yoğunluğunun sudan ağır olması gerektiğinden çözücü seçiminin sınırlı olması ve santrifüj gerektirmesi yöntemin dezavantajları olarak sayılabilir (Sarafraz-Yazdi and Amiri 2010, Dadfarnia and Shabani 2010).

2. KAYNAK ÖZETLERİ

Sonuç olarak Mikroekstraksiyon teknikleri klasik ekstraksiyon (sıvı-sıvı, katı-sıvı, katı faz) yöntemleri ile karşılaştırıldıklarında: toksik ve pahalı ekstraksiyon sıvılarının kullanımını en aza indirmeleri, ekstrkasiyon sonrası alınan örneğin doğrudan analitik cihaza verilebilmesi, ekonomik olması, birçoğunda hassas, doğru ve hızlı sonuçlar elde edilebilmesi, fazladan ekstraksiyon adımlarına gerek duyulmaması ve otomasyonun yapılabilmesi gibi birçok avantajlara sahiptirler. Tüm bu avantajlara rağmen, her yöntemin uygulanmasında yukarıda bahsedilen bazı dezavantajlar da göz önüne alınmalıdır.

Mikro ekstraksiyon yöntemleri son yıllarda birçok örnek türünde bulunan eser düzey metallerin tayininde uygulama alanı bulmaktadır.

Selenium su örneklerinden emulsiyon faz mikro ekstraksiyon ile tayin edilmiştir (Bidari, 2007). Cao ve arkadaşları (2008) su örneklerinde kurşun tayininde sürekli akışlı mikro ekstraksiyon yöntemini uygulamışlardır. Bir başka çalışmada civa türleri için sıvı-sıvı-sıvı mikro ekstraksiyon tekniği uygulanarak kapiler elektroforez ile tayin yapılmıştır(Fan, 2008). Kadmiyum ve kurşun için doğrudan tek damla mikro ekstraksiyon tekniği uygulanarak tayin basamağında elektrotermal atomic absorpsiyon spektrometri kullanılmıştır (Jiang, 2008). Aynı çalışma grubu kobalt ve nikel tayininde emulsiyon faz mikro ekstraksiyon - elektrotermal atomic absorpsiyon spektrometri kombinasyonunu su ve pirinç örneklerine uygulamışlardır (Jiang, 2008 b). Kadmiyum ve kobalt tayini için ICP-MS kullanılan çalışmada mikro ekstraksiyon yöntemi olarak tek damlalı yöntem seçilmiştir(Li, 2006).

Örneklenen çalışmalar mikro ekstraksiyon yöntemleri ile metal tayinlerinin tipik uygulamalarıdır. Örnekler çoğaltılabilmekle birlikte, yapılan tüm çalışmalar göz önüne alındığında dahi tayin basamağında spektrofotometrik yöntemin çok nadir kullanılmış olması dikkat çekicidir. Bu amaçla çoğunlukla GFAAS ve ICP-MS veya ICP-OES teknikleri uygulanmıştır. Ancak bu sistemlerin duyarlı sistemler olmasının yanında işletim ve kurulum maliyetleri yüksektir. Sofistike sistemlerdir ve uzman kullanıcıya ihtiyaç duyulmaktadır. Bu nedenle spektrofotometrik tayinler içeren deneyler yöntemin basit, hızlı, ucuz ve uygulanabilir olmasını sağlayacaktır. Araştırmalarımıza göre

spektrofotometrik yöntem ve SSME yöntemlerinin kombine uygulandığı nadir çalışmalardan bir tanesi Dadfarna ve arkadaşlarına aittir (Dadfarna et al., 2011). literatürde tayin basamağında UV-Viz spektrometri kullanılan yöntemler oldukça nadir olduğundan dolayı, bu çalışmada mikro ekstraksiyon–Uv-Viz spektrometri kombinasyonu sulu örneklerden metal derişimlerinin tayininde kullanılacaktır.

2.1 Literatür Taraması

Linbo Xia et al. (2004), Tek Damla Sıvı – Sıvı Mikroekstraksiyon (SDME) ile Düşük Sıcaklık Elektrotermal Buharlaştırmayı (LTETV)-ICPMS birleştirerek, eser Berilyum (Be), Kobalt (Co), Paladyum (Pd) ve Kadmiyumu (Cd) benzoilaseton (BZA) ile ekstrakte edililip belirlenmesini önermişlerdir. Mikroekstraksiyon verimini etkileyen birçok faktörü mikrodrop hacmi ekstraksiyon zamanı vb. araştırıldı ve optimize mikroekstraksiyon koşulları belirlendi. Optimize edilmiş koşullar altında Berilyum, Kobalt, Paladyum ve Kadmiyum için yöntemin sapma limitleri 0.12, 0.99, 1.5, ve 0.27 pg / ml ve Be, Co, Pd ve Cd'un 0.1 ng/mL için standart sapma değerleri sırasıyla %16, %14, %14, %11'dir.

Johrami et al. (2007), Emülsiyon Faz Sıvı – Sıvı Mikroekstraksiyon (DLLME) tekniğini Grafit Fırın Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (GF-AAS) için numune hazırlama yöntemi olarak başarıyla kullanmışlardır. Bu ekstraksiyon yönteminde, 34 µL karbon tetraklorür (ekstraksiyon çözücüsü) ve 0,00010 g amonyum pirolidin ditiyokarbamat (ligand) içeren 500 µL metanolü hızlı bir şekilde kadmiyum iyonu ihtiva eden su numunesi içine şırınga ile enjekte etmişlerdir. Bu suretle bulutlu bir solüsyon elde etmişlerdir. Bulutsu durum sulu kütle içerisinde karbon tetraklorürün damlacıklar halinde dağılmasından kaynaklanmıştır. Bu aşamada kadmiyum amonyum pirolidin ditiyokarbamat ile reaksiyona girer. Böylece hidrofobik kompleks oluşur ve karbon tetraklorürün ince damlacıklarına ekstrakte edilir. 5000 rpm 2 dakika santrifüj edilerek damlacıklar çöktürülmüştür. Ardından zenginleştirilmiş analiti ihtiva eden 20 µL çöktürülmüş faz Grafit Fırın Atomik Absorpsiyon ile belirlenmiştir.

Li et al. (2007), Vanadyum (IV/V) türlerinin ayrılması ve belirlenmesi için İçi Oyuk Fiber Sıvı – Sıvı Mikroekstraksiyon (HF-LPME) ile Elektrotermal Buharlaştırma İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Kütle Spektrometresini (ETV)-ICP-OES

birleştirerek hızlı ve hassas bir yöntem geliştirmişlerdir. İki tür Vanadyum V(IV) ve V(V) ligand olarak amonyum pirolidin carbodithioate (APDC) kullanımı ile HF-LPME ile ayırmışlardır. Organik faz olarak karbontetraklorür kullanılmıştır. Ph 5'te her iki V(IV)-APDC ve V(V)-APDC toplam Vanadyum belirlenmesi için karbontetraklorür içine ekstrakte edilmiştir. Türleştirme çalışması için 1,2-cyclohexonediaminetetraacetic acidi (CDTA) numuneye ekleyerek V(IV) maskelenir, yalnızca V(V)-APDC ekstrakte edilmiş ve belirlenmiştir. V(IV)'in konsantrasyonu, toplam Vanadyum konsantrasyonundan V(V) konsantrasyonu çıkarılarak hesaplanmıştır. Önerilen bu yöntem basit, hızlı, seçici ve hassastır. Herhangi bir yükseltgenme/indirgenme gerekli değildir.

Ensieh Ghasemi et al. (2010), basit ve etkili bir türleşme ve zenginleştirme yöntemi olarak, çevresel örneklerdeki eser inorganik telleryum ve selenyumun eş zamanlı olarak ayrılması için içi oyuk fiber sıvı – sıvı mikroekstraksiyon (HF-LPME) yöntemini geliştirmişlerdir. Bu yöntemde Elektrotermal Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (ETAAS) tanımlanmıştır. Ayrıca Te (IV) ve Se (IV) için ligand olarak Amonyum Pyrrolidinecarbodithioate (APDC) seçilmiştir. Kompleks bileşikler 10 µL toluen içine ekstrakte edilmiş Te (IV) ve Se (IV) belirlenmesi için grafit fırına enjekte edilmiş. Örneklerdeki toplam telleryum ve selenyumun belirlenmesi için öncelikle Te (IV) ve Se (IV) 'e indirgendi, sonra yöntem uygulandı.

Devsharan Verma et al. (2012), vanadyumun metaloxy aniyonik türlerdeki formu vanadate'in (VO_2^+) seçici olarak ayrılması ve belirlenmesi üzerine çalışmışlardır. Organik faz olarak diklorometan, ligand olarak ise N-hidroksi-N,N-difenilbenzamid (HDPBA) kullanmışlardır. Diffüz reflektans Fourier transform kızıl ötesi spektroskopiyle (DRS-FTIR) potasyum bromür matriksi üzerinden belirlenmiştir. Kızılötesi titreşim piki 500 cm^{-1} seçilmiştir. Saf vanadat ve onun HDPBA kompleksi ele alınmıştır. Bu metodun saptama sınırı (LOD) ve ölçüm sınırı (LOQ) sırasıyla 40 $\mu g.L^{-1}$ ve 130 $\mu g.L^{-1}$ V(V)olduğu bulunmuştur.

Naeemullah et al. (2013), su örneklerindeki vanadyum konsantrasyonu için basınç destekli emülsiyon faz mikroektraksiyon olarak adlandırılan basit ve yeni bir emülsiyon faz sıvı – sıvı mikroekstraksiyonu (PILDME) geliştirmişlerdir. Miktar tayini grafit fırın

atomik absorpsiyon spektrometresi ile belirlenmiştir. Sulu numune içine basınç destekli emülsiyon 1-bütil 3-metilimidazolyum hekzaflorofosfat [C4mim][PF6] uygulanmıştır. Vanadyumun ekstrasiyonu ve ölçümü standart referans materyallerinde, doğruluğu ve geçerliliği uygulamalı olarak test edilmiştir. Sonuçların sertifikalı değerler ile uyum içinde olduğu tespit edilmiştir.

Özlem Zeynep Pekiner vd. (2014), Vanadyumun eşzamanlı türleşmesi için üç fazlı sıvı-sıvı mikroekstraksiyonu (TPLLME) kullanmışlardır. Üçlü fazın ara yüzeyinde V-(1 -(2-piridilazo)-2-naftol) kompleksi oluşturulmuştur. Çeşitli analitik parametreler optimize edilmiştir. Saptama sınırı (LOD) V(V) ve V(IV) için 0.034 $\mu g.L^{-1}$ ve 0.028 $\mu g.L^{-1}$'dir. Bağıl standart sapma V(V) için 4.32% ve V(IV) için 4.22% bulunmuştur. Önerilen yöntem deniz suyu ve çeşme suyuna başarılı bir şeklide uygulanmıştır. Sertifikalı referans malzemesi ve gıda örneklerindeki total vanadyumun belirlenmesi içinde bu yöntem uygulanmıştır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Cihazlar

Be komplekslerine ilişkin spektrumlar ve absorbans ölçümleri Thermo Scientific 2000c model spektrofotometre ile gerçekleştirilmiştir (Wilmington, DE, USA). Sonuçların karşılaştırılmasında Agilent 7700x ICP-MS model indüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometresi (ICP-MS) (Agilent Technologies, Tokyo, Japan) kullanılmıştır. Organik ve sulu fazların ayrılmasında NF-800 model santrifüj aletinden (Nuve, Ankara, Türkiye) faydalanılmıştır.

V(IV) ve V(V) komplekslerine ilişkin spektrumlar ve absorbans ölçümleri Thermo Scientific 2000c model spektrofotometre ile gerçekleştirilmiştir (Wilmington, DE, USA). Absorbans ölçümleri 555 nm de olmuştur. Faz ayrımı için NF-800 model santrifüj aletinden (Nuve, Ankara, Türkiye) faydalanılmıştır. Ultra saf su a Milli-Q system (Billerica, MA, USA) elde edilmiştir. Sonuçların karşılaştırılmasında Agilent 7700x ICP-MS model indüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometresi (ICP-MS) (Agilent Technologies, Tokyo, Japan) kullanılmıştır. Tipik enstrümantal değerler şöyledir: plazma gücü: 1500 W, plazma gaz akış hızı: 15 $L.min^{-1}$, taşıyıcı gaz akış hızı: 1.05 $mL.min^{-1}$, örnekleme derinliği: 10mm, örnek alım hızı: 0.4 $mL.min^{-1}$ (Uslu at al 2014).

3.2 Kimyasallar

Berilyum stok standart çözeltisi (100 $mg.L^{-1}$) berilyum sülfat tuzundan hazırlanmıştır(Ward Hill, Massachusetts). Asetonitril, aseton, asetilaseton, kloroform, nitrik asit, amonyak, EDTA, etanol ve metanol (Merck, Darmstadt, Germany) analitik saflıkta temin edilmiştir. Kullanılan cam ve plastik malzemeler en azından gün aşırı %10 luk (w/w) HNO_3 içerisinde bekletilmiş ve sonrasında ultra saf su ile yeterince durulanmıştır (Uslu et al. 2014).

Vanadyum (IV) ve Vanadyum (V) stok çözeltisi (100 $mg.L^{-1}$) $VOSO_4.5H_2O$ ve $NaVO_3$ tuzlarından hazırlanmıştır. Etanol içinde 4-(2-pyridylazo) resorcinol (PAR) (1.0 $mmol.L^{-1}$) çözeltisi hazırlanmıştır. Asetonitril, Aseton, Etanol, Metanol ve Sodyum Hidroksit Merk'ten satın alındı. 10.0 $mmol.L^{-1}$ CDTA çözeltisi (Sigma Aldrich, St. Louis, MO, USA) 0.1 $mol.L^{-1}$ sodyum Hidroksit çözeltisi içinde hazırlanmıştır. N-cetyl-

N,N,N-trimetil amonyum bromür (CTAB) (10.0 mmol.L^{-1}) çözeltisi suda hazırlanmıştır. Asetat/asetik asit (Ph 5,5) tamponu, sodyum hidroksit çözeltisinin 2.0 mol.L^{-1} asetik aside ilavesiyle elde edilmiştir. Kullanılan cam ve plastik malzemeler en azından gün aşırı %10 luk (w/w) HNO_3 içerisinde bekletilmiş ve sonrasında ultra saf su ile yeterince durulanmıştır (Uslu et al. 2014).

3.3 Analitik Yöntem ve Standart Çözeltilere Uygulanması

Deneyler 15 mL hacimli konik tabanlı ve vidalı kapaklara sahip polietilen tüplerde yürütülmüştür. 10,0 mL 10 ng.mL^{-1} Be standart çözeltileri tüplere alınarak pH ayarlaması için uygun miktarda nitrik asit veya amonyak çözeltisi eklenmiştir. Çözelti üzerine 120 µL asetil aseton eklenmiş ve kompleksleşmenin sağlanması için 10 dk beklenmiştir. Daha sonra 400 µL etanol ve 125 µL kloroform içeren önceden hazırlanmış karışım örnek çözeltisi içerisine mikro şırınga vasıtasıyla hızlıca püskürtülmüştür. Tüp içerisinde bulutlanma oluşmuş ve oluşan fazlar birbirinden santrifüj ile (3000 rpm, 3 dk) ayrılmıştır. Sulu kısım atılarak kalıntı 200 µL etanolde çözülmüştür. Çözelti mikro küvetlere alınarak 290 nm dalga boyunda şahit çözeltiye karşı absorbansı ölçülmüştür. Optimizasyon deneyleri iki paralel deney halinde sürdürülmüş, ölçümler ise üçer defa tekrarlanmıştır. Grafiklerde kullanılan geri kazanım (recovery) değerleri her değerin elde edilen en yüksek değere göre yüzdesinin alınmasıyla hesaplanmıştır.

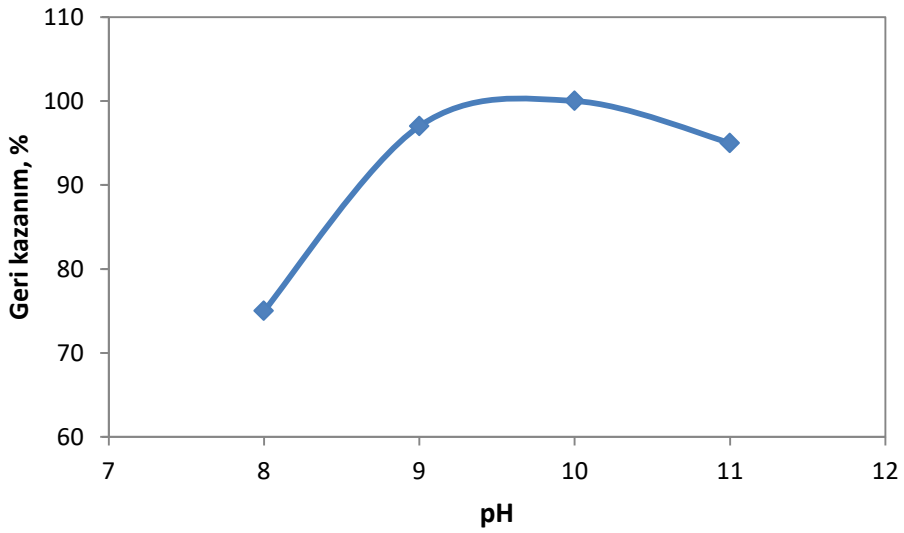
Deneyler 12 mL hacimli konik tabanlı ve vidalı kapaklara sahip tüplere 10.0 mL 10 µg.L^{-1} V(V) örnek çözelti konulmuştur. Ph 5,5'de 200 µL asetat/asetik asit tampon çözeltisi ile sağlanmıştır. 100 µL 1.0 x 10^{-2} mol.L^{-1} CDTA çözeltisi numunedeki V(V)'i maskelemek için kullanıldı. 120 µL 10.0 mmol.L^{-1} PAR (kompleks oluşturucu) ve 160 µL 10.0 mmol L^{-1} CTAB (karşıt iyon) sırasıyla eklenmiştir. Daha sonra, önceden karıştırılmış 400 µL etanol ve 125 µL kloroform, örneğin içine 1.0 mL şırınga ile hızlı bir şekilde enjekte edilerek birkaç dakika çalkalanmıştır. Bulanık bir çözelti oluştuktan sonra, karışım 3 dakika boyunca kloroform fazı (ca. 45 µL) çöktürmek için santrifüj(3000 x g) yapıldı. Sulu faz çıkartıldı. Kloroform faz 150 µL 'ye etanol ile seyreltildi. Absorbans ölçümleri UV-mikro küvetlerde 555 nm'de tekrarlanmıştır(Uslu et al. 2014).

V(IV), V(V)'ten oksidize edildi ve yukarıdaki gibi prosedür uygulandı, CDTA ile V(V) maskelendi. V(IV)'ün oksidasyonu kolayca pH 9 3 dakikada elde edildi, örneğe 30 mL 1.0 mol.L^{-1} NaOH ilave ederek (Okamura et al. 2001). V(IV) konsantrasyonu, toplam V(V) konsantrasyonundan çıkarılarak hesaplanmıştır. Tuz örneklerinin analizi için, 10.0 mL 1.0 % tuz çözeltisine aynı prosedür uygulanmıştır (Uslu at al 2014).

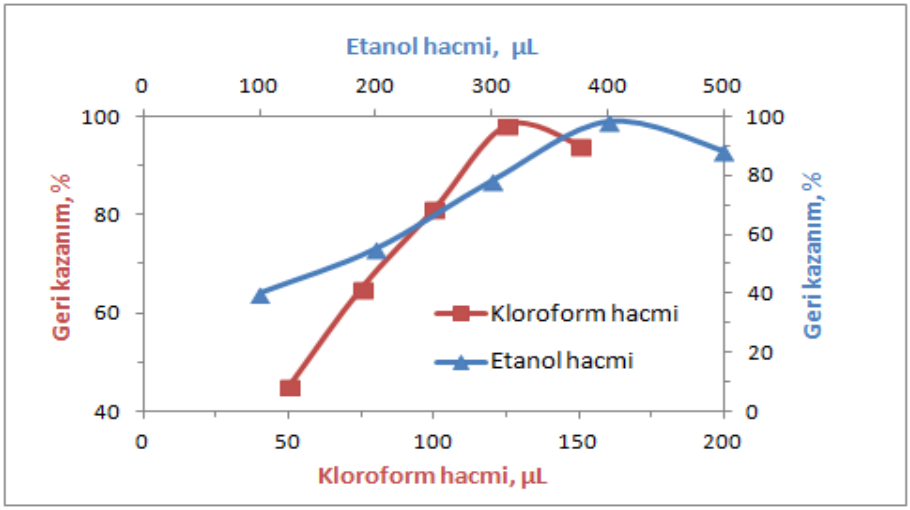
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. Ekstraksiyon Verimine İlişkin Çalışmalar

Be ekstraksiyon verimini artırabilmek için örnek çözelti pH'sı, ekstraktant ve dispersiv çözelti hacmi için uygun değerler belirlendi. Şekil 4.1 örnek çözelti pH'sı, Şekil 4.2 ise kloroform ve etanol hacminin ekstraksiyon verimine olan etkisini göstermektedir. Be ve asetilaseton bazik ortamda kompleksleştiği bilinmektedir. Bu amaçla örnek çözelti pH'sı 8,0-11,0 aralığında değiştirilmiş ve EFME prosedürü uygulanarak şahit çözeltiye karşı elde edilen absorbans değerleri kaydedilmiştir. Şekil 1'den görüldüğü gibi en yüksek absorbans pH 9,0-10,0 aralığında elde edilmiştir. Bu nedenle diğer deneyler pH 9,5'te yürütülmüştür.



Şekil 4.1 Ortam pH'sının Berilyum Ekstraksiyon Verimliliği Üzerine Etkisi



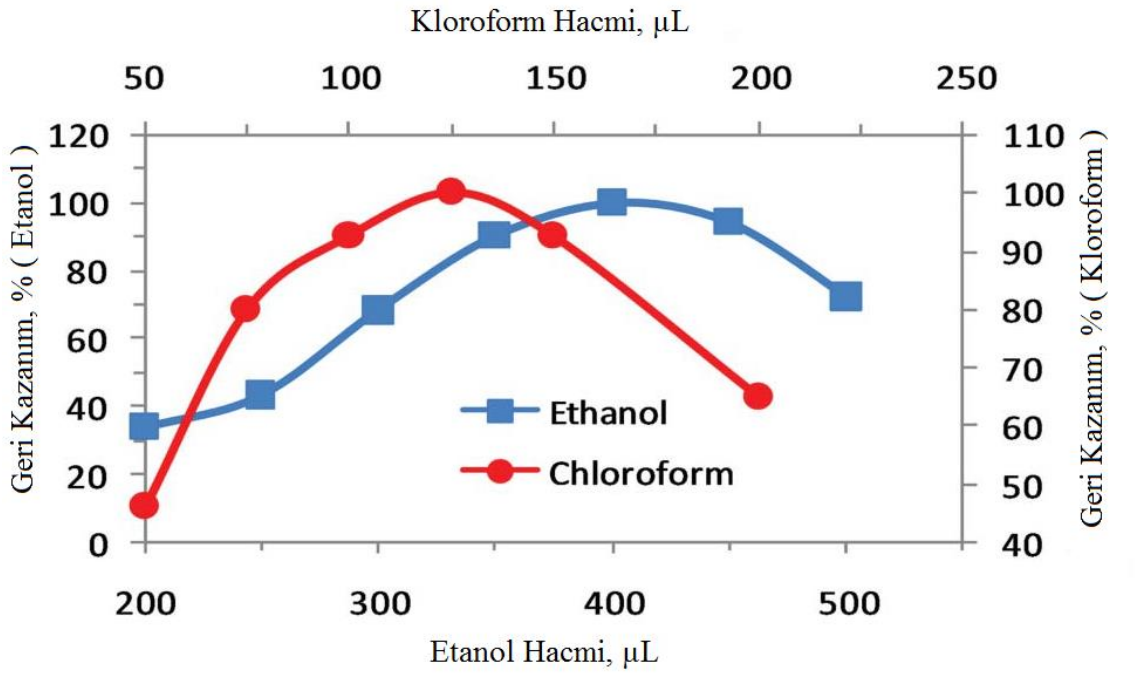
Şekil 4.2 Etanol ve Kloroform Hacminin Be Ekstraksiyon Verimi Üzerine Etkisi

Şekil 4.2'de etanol ve kloroform miktarlarının optimizasyonuna ilişkin grafik görülmektedir. Etanol hacmi 400 µL olduğunda ekstraksiyon veriminin en yüksek değeri aldığı görülmektedir. Bu değerden daha az hacimlerde ekstraksiyon veriminin düşük olması Be-asetilaseton kompleksinin sulu fazdan organik faza geçmesi için yeterli dispersiyonun sağlanamamasından kaynaklanabilir. Etanol hacmi 500 µL olduğunda ise organik fazın bir kısmının sulu çözelti içerisinde çözünerek kaybolması muhtemeldir. Organik faz çözücüsünün optimum hacim ise kloroform hacminin 125 µL olduğu durumdur (Şekil 4.2). Bu nedenle takip eden deneylerde ekstraksiyon 400 µL etanol ve 125 µL kloroform içeren çözelti ile yürütülmüştür.

DLLME'de etkin ekstraksiyon için en önemli parametre ekstraksiyon çözücüsüdür. Ekstraksiyon çözücüsü su içinde düşük bir çözünürlüğe sahip olmalıdır. Ekstraksiyon yeteneği yüksek, yoğunluğu sudan büyük olmalıdır. Bundan başka ölçüm tekniğine uyumlu olması gerekmektedir. Ekstraksiyon çözücüsü olarak dikolorometan, kloroform ve tetraklormetanın(her biri için 125 µL) ekstraksiyon performansları karşılaştırılmıştır. Kazanılan ekstraksiyon çözücülerin final hacimleri farklıydı. Yaklaşık olarak 60, 45 ve 75 µL sırasıyla dikolorometan, kloroform ve tetraklormetanın. Deney sonuçları gösterdi ki, en yoğun absorbans kloroform içeren fazda elde edildi. 110 µL etanol ile sulandırılmış. Total hacim için 110 µL yeterli olmasına rağmen tortu fazın tamamen çözünüp homojenliğin sağlanması için 150 µL kullanılmıştır.

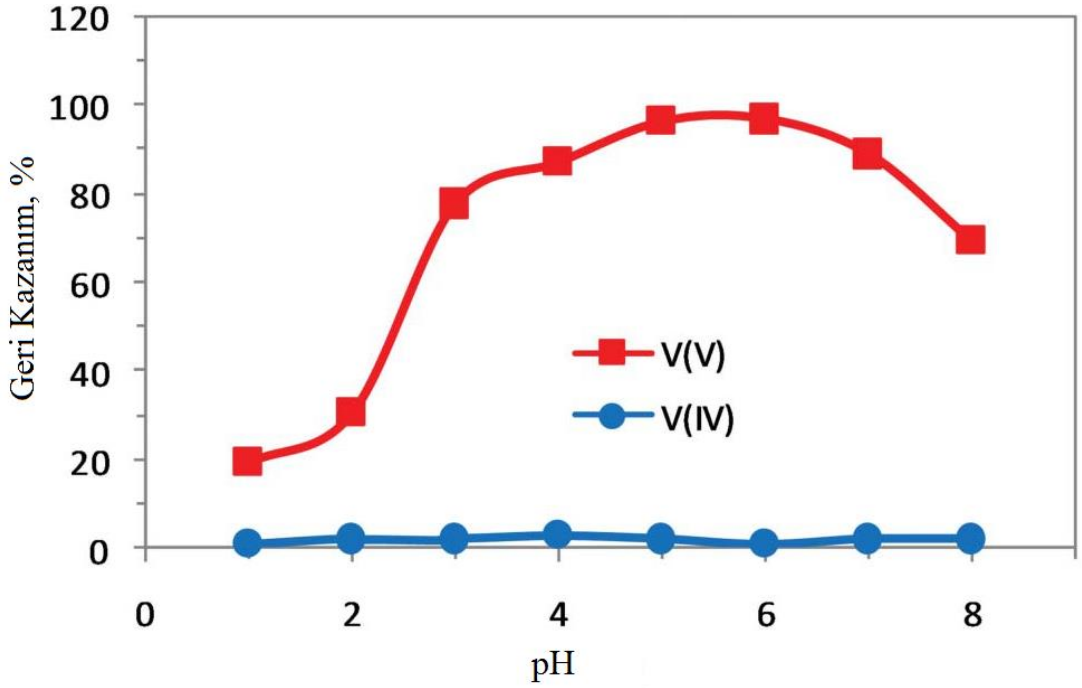
Ekstraksiyon çözücüsü miktarının etkisini incelemek için, kloroform hacimleri (50, 75, 100, 125, 150 µL) sırasıyla prosedüre uygun olarak uygulanmıştır. Özütleyici ve dağıtıcı çözücü madde konstrasyon etkisi şekilde gösterilmiştir. Ekstraksiyon çözücüsü 125 µL maksimuma ulaşmıştır. Bununla birlikte yüksek ekstraksiyon çözücü hacmi yavaş yavaş azalır.

DLLME'de dağıtıcı faz hem ekstraksiyon çözücüsü ile hem de su ile karışabilir. Bu damlacıkların boyutunu ve ikili çözücünün viskozitesini etkiler. Metanol, etanol ve aseton 125 µL kloroform ekstraksiyon çözücüsü kullanılarak, dağıtıcı olarak incelenmiştir. Deney sonuçları önemli farklılık göstermiştir. Diğer taraftan, etanol kullanıldığında, absorbans değerleri diğer çözücüler ile karşılaştırıldığında biraz daha yüksekti. Böylece etanol dağıtıcı çözücü olarak kullanılmıştır.



Şekil 4.3 Etanol ve Kloroform hacmine karşı geri kazanım değerleri

Şekil 4.3 dağıtıcı çözücü hacminin optimizasyonu ile ilgili olarak, etanolün hacimleri artan 200 – 600 µL örneklere uygulanmıştır. 400 µL'ye kadar etanol hacminde, kloroform sulu çözelti ile verimli dağılmamıştır. Buna göre, analitin organik faza ekstraksiyonu tamamlanamamıştır. Düşük kurtarma değerleri elde edilmiştir. Ayrıca, 400 µL'den daha yüksek etanol hacimlerinde, nispeten zayıf ekstraksiyon kazanım değerleri elde edilmiştir. Böylece etanol hacmi 400 µL seçilmiştir (Uslu et al 2014).

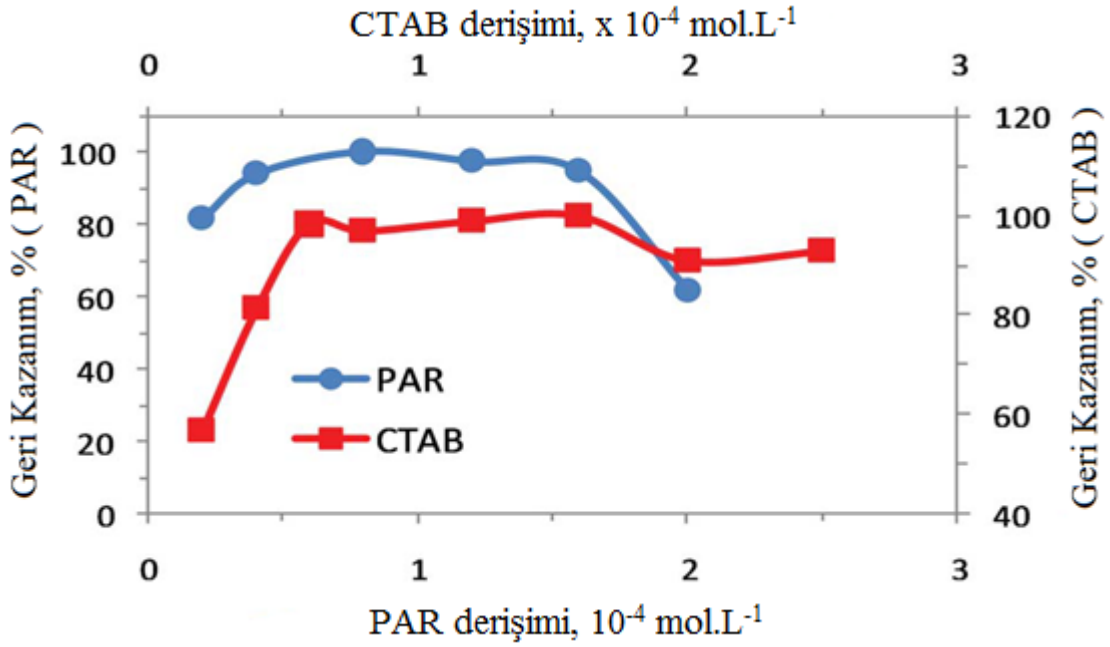


Şekil 4.4 Vanadum türlerine pH etkisi

Örneğin pH aralığı 1.0 ile 8.0 arasında sırasıyla HCI ve NaOH eklenerek değiştirilmiştir. Şekil 4.4 en yüksek absorbans değerleri V(V) için pH 5.0 – 7.0 aralığında, V(IV) için ihmal edilebilir olmuştur. Sonuçlar açıkça göstermektedir ki, vanadyum türlerinin belirlenmesinde, V(IV)'ün verimli bir CDTA ile maskelenmesine izin vermektedir. Buna göre, asetat tamponu ile kullanılarak orta derecede asidik (pH 5.5+0.1) ortam ayarlanmıştır (Uslu at al 2014).

PAR sulu çözeltilerde vanadyum belirlenmesi için yaygın olarak kullanılan bir ligand olduğu gibi, DLLME prosedüründe, doğal su ve tuz örnekleri için vanadyum türlemesi için seçilir. V(V) ekstraksiyonunda PAR derişimi, 2.0 x 10^{-5} ile 2.0 x 10^{-4} mol.L^{-1} aralığında değerlendirilmiştir. Absorbans değerleri en yüksek PAR konsantrasyonları 0.4 x 10^{-4} ile 1.6 x 10^{-4} mol.L^{-1} aralığında tutulduğunda elde edilmiştir. İleri çalışmalar için optimum PAR konsantrasyonu 1.0 x 10^{-4} mol.L^{-1} seçilmiştir. PAR'ın su içinde sınırlı çözünürlüğü nedeniyle, etanol içinde hazırlanmıştır. CDTA miktarı ile ilgili olarak, CDTA konsantrasyonları 0.6 ile 2.0 x 10^{-4} mol.L^{-1} arasında kantitatif geri kazanım değerleri elde edilmiştir. Bu nedenle 1.0 x 10^{-4} mol.L^{-1} olarak ayarlanmıştır. Böylece herhangi bir V(IV), çeşitli V(IV)/V(V) oranlarında maskelenebilir (Uslu at al 2014).

Çeşitli karşı iyonlar komplekslerin organik faza aktarımı için kullanılır (Gavazov et al. 2012). İki katyonik yüzey aktif maddeler, triizooktilamin ve CTAB karşı iyon olarak test edilmiştir. Reaktiflerin kompleks absorbans sinyalleri önemli ölçüde artmıştır. Ancak CTAB ile gelişim daha belirgindir, triizooktilamin tüp duvarlarına yapışmıştır. Böylece CTAB karşı iyon olarak seçilmiştir. Konsantrasyonun ekstraksiyon ve ön deriştirme üzerindeki etkisi değerlendirilmiştir (Şekil 4.5). Optimum CTAB konsantrasyonunun 0.6 x 10^{-4} ile 1.6 x 10^{-4} mol.L^{-1} arasında bulunduğunu gösterir (Uslu et al 2014).



Şekil 4.5 PAR ve CTAB derişimlerinin geri kazanım etkisi

Vanadyum türlerinin belirlenmesinde V(IV)-PAR kompleks formunu maskeleme yeteneği CDTA yüksektir. Bu nedenle, CDTA etkisi 0.5 x 10^{-4} ile 2.0 x 10^{-4} mol.L^{-1} konsantrasyon aralığında araştırılmıştır. Etkili bir V(IV) maskelemesinde CDTA konsantrasyon aralığının yeterli olduğu gözlemlenmiştir, dolayısıyla CDTA konsantrasyonu 1.0 x 10^{-4} mol.L^{-1} seçilmiştir (Uslu et al 2014).

V(IV) maskelemesinde CDTA ilavesinde önemli bir not, aslında toplam vanadyum belirleme prsedüründe zorunlu değildir, çünkü V(IV) türleri oksidasyon prosedüründe

zaten V(V)'e oksitlenir. Ancak, CDTA V(V) belirlenmesinde absorbans sinyalini (yaklaşık %20) düşürme ile sonuçlanır, toplam vanadyum belirlenmesinde kullanılmıştır. Bu nedenle V(V) ve toplam vanadyum miktarı aynı kalibrasyon grafiği kullanılarak yapılabilir (Uslu et al 2014).

4.2 Girişim Çalışmaları

Potansiyel olarak girişime neden olabilecek türler ayrı ayrı model çözelti içerisine eklenmiş ve deneysel prosedür uygulanmıştır. Analit derişiminde ±%5 hataya yol açan miktarlar tolerans limiti olarak kabul edilmiştir.

Çizelge 4. 1 Girişime Neden Olan İyonik Türler ve Tolerans Limitleri

İyon	Tolerans limiti[a], $ng.mL^{-1}$	Tolerans limiti[b], $ng.mL^{-1}$
Na+, K+	80000	80000
Cr^{3+}, Fe^{3+}	50	900
Co^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+}	10	1200
Ca^{2+}	100	50000
Mg^{2+}	20	25000

a EDTA olmaksızın b EDTA varlığında

Önemle vurgulanması gereken bir nokta ise berilyum tayininde diğer elementlerden kaynaklanan etkilerin bertaraf edilmesinde EDTA'nın etkisidir. Tolerans limitlerinin Cr^{3+}, Co^{2+}, Fe^{3+}, Cd^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}, Mg^{2+} ve Cu^{2+} iyonları için 10-50 $ng.mL^{-1}$ düzeylerinde olduğu görülmüştür. Ortama maskeleyici olarak eklenen 100 µL EDTA çözeltisi (0,1 M) ile tolerans limitlerinde belirgin iyileşme görülmektedir (Çizelge 4.1). Çizelge 4.1'deki sonuçlar değerlendirildiğinde, metodun berilyuma karşı oldukça seçici olduğu görülmektedir.

Girişim oluşturacak iyonların etkisi 10 mL'de 5 $\mu g.L^{-1}$ çözeltisi analiz edilerek değerlendirilmiştir. İyon tuzları model çözeltilere tek ilave edildi ve sunulan prosedür uygulandı. Yabancı iyon miktarı tolerans sınırı %5 olarak belirlenmiştir. Sonuçlar Cr^{+3}, Co^{+2} ve Cu^{+2} gibi eşlik eden iyonların en az 200 $\mu g.L^{-1}$ kadar karışmaz olduğunu gösterdi; Mn^{+2}, Zn^{+2} ve Ni^{+2} 150 $\mu g.L^{-1}$ kadar tolere edilebilir; ve Fe^{+3} 40 $\mu g.L^{-1}$ kadar.

10 mL'de 5 $\mu g.L^{-1}$ V(V) çözeltisine eşlik eden iyonların etkisi analiz ile değerlendirilmiştir. İyonların tuzları tek model çözeltiyle ilave edildi ve sunulan

prosedür uygulandı. Tolerans sınırı olarak yabancı iyon miktarının sonuçlara etkisi %5'dir. Sonuçlar Cr^{+2}, Co^{+2} ve Cu^{+2} gibi iyonların en az 200 $\mu g.L^{-1}$ kadar; Mn^{+2}, Zn^{+2} ve Ni^{+2} 150 $\mu g.L^{-1}$ tolere edilebilir; ve Fe^{+3} iyonları 40 $\mu g.L^{-1}$ kadar karışmadığını gösterdi. CDTA'nın fonksiyonu sadece V(IV) maskelemesinde değil, türleşme analizine olanak sağlar. Aynı zamanda potansiyel eş zamanlı iyonların müdahalelerini azaltır. Alkali ve toprak alkali metalleri PAR ile kompleks oluşturmaz, yüksek tuz matriks örneklerinin tespitine imkan sağlar. 0,1% ve 5% (w/v) NaCI konsantrasyonlarında gerçekleştirilen deneyler; önerilen yöntemde tuz etkisinin 1,0% (w/v) NaCI konsantrasyonunda uzak olduğunu gösterdi. Ancak vanadyum kurtama 1,0% NaCI içeriğini aşan tuz örneklerinde kantitatif değildir. Bu yüksek iyonik V(V)-PAR-CDTA kompleksin transferinde sınırlama muhtemeldir. Bu bulgu sofra tuzu için önerilen yöntemin uygulanması olasılığı NaCI içeriği 1,0%'den daha fazla olmamak kaydıyla göstermektedir (Uslu et al 2014).

4.3 Analitik Performans

Berilyum kalibrasyon grafiği 0,5-60,0 $ng.mL^{-1}$ aralığında doğrusal olup korelasyon sabiti 0,99 ve üstünde bulunmuştur. Gözlenebilme sınırı (LOD, limit of detection) ve tayin sınırı (LOQ, limit of quantification) değerleri $3s/m$ ve $10s/m$ metodu ile hesaplanmış ve sırasıyla 0,15 ve 0.5 $ng.mL^{-1}$ olarak bulunmuştur. (*s:* şahit çözeltiye ait absorbans değerlerinin standart sapması; *m:* kalibrasyon doğrusunun eğimi, n=9). EFME metodu uygulanarak ve uygulanmadan elde edilen kalibrasyon doğrularının eğimi oranlandığında sinyal artış faktörü (enhancement factor) 48 olarak hesaplanmıştır. 10 ng. mL^{-1} Be derişiminde Bağıl Standart Sapma (RSD) değerlerinin %3'den daha düşük olduğu bulunmuştur (n=3).

Be için geliştirilen metot için optimum şartlarda ekleme-geri kazanım deneyleri yapılmıştır. Sonuçlar Çizelge 4.2'de yer almaktadır. Toplam Be için geri kazanım değerleri kantitatifdir (>%95).

Çizelge 4. 2 Be İçin Model Çözeltilerde Ekleme-Geri Kazanım Değerleri (n=3)

Eklenen, $ng.mL^{-1}$	Bulunan, $ng.mL^{-1}$	Geri kazanım, %
1.0	1.02±0.08	102±2
4.0	3.82±0.05	96±2

V(V) konsatrasyonları 0,20-20,0 µg.L^{-1} aralığında 0,9986 korelasyon katsayıları ile doğrusallık göstermiştir. Kalibrasyon eğrileri için regresyon denklemi A=0,0391c+0,025 (Örnek çözeltilerde, C; konsantrasyon µg.L^{-1} ve A; absorbans). Sunulan DLLME yönteminin miktarının tespiti ve limit sınırı (3 s/m ve 10s/m metodu, boş örneğin standart sapması ve m ise kalibrasyon çizgisinin eğimidir.) sırasıyla 0,06 ve 0,2 µg.L^{-1} aralığında bulundu (n=11). Geliştirme faktörü DLLME prosedürü uygulamadan kalibrasyon çizgilerinin yamaçlarında bölünmesi ile 98 olarak elde edildi (Uslu et al 2014).

Yöntemin seçiciliği deneyler ile optimize koşullar altında değerlendirilmiştir. Vanadyum türlerine farklı konsantrasyon oranlarında damıtılmış su ilave edildi ve kurtarma değerleri hesaplandı (Çizelge 4.3). Vanadyum ve toplam vanadyum kurtarma değerleri 97 % ve 101 % arasında bulunmuştur. V(IV) ve V(V)'in çeşitli konsantrasyonlarında bağıl standart sapma değerleri 3,6% (n=6)'dan fazla değildir; bağıl hata -2,6% ile 1,0% arasında. Sonuçlar vanadyum türlerine karşı yöntemin seçiciliğinin yüksek olduğunu göstermektedir, hatta türlerin konsantrasyonlarının önemli ölçüde farklı olsa bile (Uslu at al 2014).

Çizelge 4. 3 Seçilen metodun vanadyum türlerinde belirlenmesi.

	Eklenen ($\mu g.L^{-1}$)		**Bulunan ($\mu g.L^{-1}$)**			**Geri kazanım[a] (%)**		
V(IV)/V(V)	**V(IV)**	**V(V)**	**V(IV)**	**V(V)**	**Total (V)**	**V(IV)**	**V(V)**	**Total (V)**
1:5	3.00	15.00	2.9 ± 0.1	15.0 ± 0.2	17.9 ± 0.3	97 ± 2	100 ± 2	99 ± 2
1:1	10.00	10.00	9.9 ± 0.4	10.1 ± 0.1	20.0 ± 0.3	99 ± 4	101 ± 1	100 ± 2
5:1	15.00	3.00	4.9 ± 0.3	2.9 ± 0.1	$17.8 \pm 0,3$	99 ± 2	98 ± 2	99 ± 2

Çizelge 4. 4 Doğal örneklerdeki vanadyum geri kazanım değerleri.

Örnekler	Eklenen (µg.L^{-1})		Bulunan (µg.L^{-1})			Geri kazanım (%)		
	V(IV)	V(V)	V(IV)	V(V)	Total (V)	V(IV)	V(V)	Total (V)
Yeraltı Suyu	0	0	<LOQ	5.35 ± 0.11	5.37 ± 0.14	-	-	-
	5.0	5.0	5.04 ± 0.1	10.23 ± 0.08	15.27 ± 0.04	100.06 ± 1.9	97.5 ± 1.2	99.0 ± 1.2
	5.0	5.0	5.07 ± 0.07	5.06 ± 0.08	10.13 ± 0.03	101.4 ± 1.5	101.2 ± 1.7	101.3 ± 0.3
Acısu (nehir suyu)	0	0	<LOQ	1.53 ± 0,1	1.58 ± 0.09	-	-	-
	5.0	5.0	5.03 ± 0.16	6.44 ± 0,12	11.47 ± 0.04	100.6 ± 3.2	98.3 ± 1.3	98.9 ± 1.3
Musluk suyu	0	0	<LOQ	<LOQ	<LOQ	-	-	-
	5.0	5.0	5.07 ± 0.07	5.06 ± 0.08	10.13 ± 0.03	101.4 ± 1.5	101.2 ± 1.7	101.3 ± 0.3

4.4 Çeşme Suyu Ve Doğal Su Örneklerinde Berilyum Tayini

Türleme metodu çeşme suyu (Ballıca Kampüsü) ve akarsu (Acısu deresi) örneklerine uygulanmıştır (Çizelge 4.3). Analiz edilen örneklerde berilyum gözlenebilir düzeyde değildir. Bununla birlikte örneklere eklenen standartlar için geri kazanım değerleri %95'in üstündedir.

Çizelge 4. 5 Doğal Örneklerde Be Tayini ve Ekleme-Geri Kazanım Değerleri.

Eklenen ng mL^{-1}	Bulunan $ng.mL^{-1}$	Geri kazanım %	Bulunan (ICP-MS) $g.mL^{-1}$
Çeşme suyu			
0,0	<LOD	-	<LOD
1.0	0.96±0.08	96±2	0.98±0.05
4.0	3.85±0.04	97±2	3.90±0.03
Acısu (nehir suyu)			
0,0	<LOD	-	<LOD
1.0	0.97±0.08	97±3	1.02±0.05
4.0	3.73±0.04	95±2	3.85±0.03

Metodun doğruluğunun test edilmesi amacıyla iki farklı yaklaşım izlenmiştir. Bunlardan birisi standart ekleme metodu olup, doğal su örneklerine uygulanmıştır. Çizelge 4.3'te ekleme-geri kazanım deneyleri sonrasında elde edilen sonuçlar görülmektedir. Geri kazanım değerlerinin % 95 ten büyük değerler olduğu görülmektedir. Diğer taraftan doğal su örnekleri için elde edilen Be derişimleri, aynı örneklerin ICP-MS ile analizi sonucu bulunan derişimlerle karşılaştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar karşılaştırıldığında sonuçların uyum içerisinde olduğu görülmektedir (Çizelge 4.3).

4.5 Gerçek Örneklerde Vanadyum Tayini

Türleme analizi için önerilen prosedür musluk suyuna, dere suyuna ve yer altı sularına başarılı bir şekilde uygulanmıştır. Dahası yöntem yüksek NaCI matriksi içeren sofra tuzu numunelerinde vanadyum tayininde kullanılır.

Vanadyum musluk suyunda tespit düzeyde değildi (Çizelge4.5), oysa Acısu nehri ve yer altı sularındaki toplam vanadyum derişimi sırasıyla 1,58 ± 0,09 ve 5,37 ± 0,14 $\mu g.L^{-1}$ olarak bulundu. Her iki numunede de V(V) açıkça oluşmaktadır, ve V(IV) tespit sınırının altında kalmıştır. Sonuçlara göre büyük olasılıkla V(IV) türlerinin havadaki

oksijenle okside edildiğini gösterir. Su örneklerinde benzer bir şekilde V(V) baskın tür olarak bulunmuştur (Li and Hu 2007).

Yemeklik tuz örneklerindeki (iki örnek A ve B; rafine edilmiş ve rafine edilmemiş kaya tuzları) toplam vanadyum miktarı, tuz örnekleri miktar sınırın altında bulunmuştur (<0,02 $\mu g.g^{-1}$). Diğer yandan, sığırın tuz ihtiyacını karşılamak için satılan tuzun Vanadyum içeriği (örnek C) 0.11 ± 0,01 $\mu g.g^{-1}$ olduğu, bulaşık makineleri için kullanılan tuzda 0,15 ± 0,01 $\mu g.g^{-1}$ olduğu bulunmuştur. İkincisi nispeten saflıkta yoksul ve beslenme için satılan değildir. Tuz örneklerine önerilen yöntemin uygulanabilirliği önemli bir avantajdır çünkü atomik spektrometre teknikleri kullanılarak tuz örneklerinin analizi, yüksek NaCI örneklerine zor bir iştir (Döker and Uslu 2014).

4.6 Yöntem Doğrulama

Önerilen yöntemin doğruluğu ile ilgili olarak, her iki tür için kurtarma deneyleri ve karşılaştırmalı analizi gerçek numuneler için gerçekleştirilmiştir. Deneyler vanadyum türlerinin kurtarma değerlerinin kantitatif olarak 97.5% ile 101.4% arasında olduğunu gösterdi. Diğer yandan, örneklerde vanadyum belirlenmesi sonuçların karşılaştırılması CRC-ICP-MS ile gerçekleştirilmiştir. Laboratuvarımızda doğrudan rutin kütle spektrometrik yöntemi kullanılarak, Acısu deresi ve yeraltı suları için toplam vanadyum konsantrasyonlar sırasıyla 1.59 ± 0.02 ve 5.31 ± 0.09 $\mu g.L^{-1}$ (n=3) bulunmuştur. DLLME-UV-vis ve CRC–ISP-MS ile elde edilen toplam vanadyum değerleri birbirleriyle son derece tutarlıdır. İki teknikle sonuçların karşılaştırılması için, havuzlama ve t-testi standart sapma değerleri hesaplanması için uygulanmıştır. Hesaplanan t değerleri Acısu ve yeraltı suları için sırasıyla 0.40 ve 1.88 olarak bulunmuştur. Türlerin kurtarma deneyleri ve gerçek örneklerin karşılaştırmalı analizi açıkça DLLME yönteminin doğruluğunu doğruladı ve vanadyum türlerinin türleme prosedürünün fizibilitesi için güvenilir (Uslu et al 2014).

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Geliştirilen metot doğal su örneklerindeki berilyumun seçici ve duyarlı bir şekilde tayinine imkan vermektedir. Bununla birlikte metot uygulanabilirlik açısından pratik, ucuz ve çevrecidir ve metodun uygulanabilmesi için gerekli örnek hacmi yalnızca 5 mL dir. Doğal sular ve içme sularındaki berilyum düzeylerinin sürekli olarak tayin edilmesi çevre ve insan sağlığı için önem arz etmektedir.

Çevre sularındaki vanadyum türlerinin seçici olarak saptanması için önerilen çalışmanın deneysel sonuçları dispersive sıvı-sıvı mikroekstraksiyon yönteminin basit bir yol sağladığını ortaya koymuştur. Geliştirilen prosedürün hızlı, verimli, ucuz, duyarlılığı yüksek, çevre dostu, yüksek zenginleştirmeye sahip olması başlıca avantajlarıdır (Uslu et al 2014).

KAYNAKLAR

Büyüktuncel, E.2012. Gelişmiş Ekstraksiyon Teknikleri I. Hacettepe Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Dergisi, 32 (2); 209-242.

WHO. 1990. Environmental health criteria No. 106. Geneva: World Health Organization.

Noda, H., Saitoh, K., Suzuki, N. 1981. Isolation of the mixed ligand complex of beryllium(II) with acetylacetone and thenoyltrifluoroacetone by gel permeation chromatography. Chromatographia, 14; 189-191.

USEPA. 1992. National primary and secondary drinking water regulations; synthetic organic chemicals and inorganic chemicals. Research Triangle Park (NC): United States Environmental Protection Agency.

Salih, B., Celikbicak¸ O., Döker, S., Dogan, M. 2007. Matrix elimination method for the determination of precious metals in ores using electrothermal atomic absorption spectrometry. Anal. Chim. Acta, 587; 272–280.

Dadfarnia, S., Shabani, A.M.H., Mırshamsi, A. 2011. Solidified floating organic drop microextraction and spectrophotometric determination of vanadium in water samples, Turk. J. Chem. 35; 625-636.

Pena-Pereira, F., Lavilla, C., Bandicho, C. 2009. Miniaturized preconcentration methods based on liquid-liquid extraction and their application in inorganic ultratrace analysis and speciation: A review, Spectrochim. Acta Part B, 64; 1-15.

Uslu, M., Ulutürk, H., Yartaşı, A., Döker, S. 2014. A sensitive methods for selective determination of vanadium species by dispersive liquid-liquid microextraction (DLLME) with spectrophotometric detection. Toxicological & Environmental Chemistry, 95 (10); 1638-1649.

Sarafraz-Yazdi, A., Amiri, A. 2010. Liquid-phase microextraction. Trends Anal. Chem, 29, 1; 1-14.

Dadfarnia, S., Shabani, A.M.H. 2010. Recent development in liquid phase microextraction for determination of trace level concentration of metals-A review. Anal. Chim. Acta., 658; 107-119.

Frazey, P.A., Barkley, R.M., Sievers, R.E. 1998. Solid-phase microextraction with temperature programmed desorption for the analysis of iodination disinfection byproducts. Analytical Chemistry, 70; 638-644.

Arthur, C.L., Pawliszyn, J. 1990. Solid phase microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers. Analytical Chemistry, 62; 2145-2148.

Olariu, R-I., Vione, D., Grinberg, N., Arsene, C. 2010. Sample preparation for trace analysis by chromatographic methods. Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies, 33; 1174-1207.

Malik, A.K., Kaur, V., Verma, N. 2006. A review on solid phase microextraction-High performance liquid chromatography as a novel tool for the analysis of toxic metal ions. Talanta, 68; 842-849.

Fuster, S., Beltran, J., Lopez, F.J., Hernandez, F. 2005. Application of solid phase microextraction for the determination of soil fumigants in water and soil samples. J. Sep. Sci., 28; 98-103.

Rodriguez, R., Manes, J., Pico, Y. 2003. Off-line solid phase microextraction and capillary electrophoresis mass spectrometry to determine acidic pesticides in fruits. Analytical Chemistry, 75; 452-459.

Gaurava, Malika, A.K., Raib, P.K. 2009. Development of a new SPME-HPLC-UV method for the analysis of nitro explosives on reverse phase amide column and application to analysis of aqueous samples. Journal of Hazardous Materials, 172; 1652-1658.

Fang, H., Liu, M., Zeng, Z. 2006. Solid-phase microextraction coupled with capillary electrophoresis to determine ephedrine derivatives in water and urine using a sol-gel derived butyl methacrylate/silicone fiber. Talanta, 68; 979-986.

Olariu, R-I., Vione, D., Grinberg, N., Arsene, C. 2010. Sample preparation for trace analysis by chromatographic methods. Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies, 33; 1174-1207.

Dietz, C., Sanz, J., C'amara, C. 2006. Recent developments in solid-phase microextraction coatings and related techniques. J. Chromatogr. A, 1103; 183-192.

Kumar, A., Gaurav, Malik, A.K., Teway, D.K., Singh, B. 2008. A review on development of solid phase microextraction fibers by sol-gel methods and their applications. Anal. Chim. Acta, 610; 1-14.

Psillakis, E., Kalogerakis, N. 2001. Solid-phase microextraction versus single-drop microextraction for the analysis of nitroaromatic explosives in water samples. J. Chromatogr. A, 938; 113–120.

Baltussen, E., Sandra, P., David, F., Cramers, C. 1999. Stir bar sorptive extraction (SBSE), a novel extraction technique for aqueous samples: theory and principles. J. Microcolumn Sep., 11; 737–747.

Dieza, J., Dominguez, C., Guillen Rafael Veasa, D.A., Barroso, C.G. 2004. Optimization of stir bar sorptive extraction for the analysis of volatile phenols in wines. J. Chromatogr. A, 1025; 263–267.

Pedersen-Bjergaard, S., Rasmussen, K.E. 2008. Liquid-phase microextraction with porous hollow fibers, a miniaturized and highly flexible format for liquid-liquid extraction. J. Chromatogr. A, 1184; 132–142.

Liu, W.P., Lee, H.K. 2000. Continuous-flow microextraction exceeding 1000-fold concentration of dilute analytes. Analytical Chemistry, 72; 4462–4467.

Xia, L., Hu, B., Jiang, Z., Wu, Y., Li, L., Chen, R. 2005. 8-Hydroxyquinoline-chloroform single drop microextraction and electrothermal vaporization ICP-MS for the fractionation of aluminium in natural waters and drinks. J. Anal. At. Spect., 20; 441–446.

Chamsaz, M., Arbad-Zavar, M.H., Nazari, S., 2003. Determination of arsenic by electrothermal atomic absorption spectrometry using headspace liquid phase microextraction after in situ hydride generation. J. Anal. At. Spectrom., 18; 1279–1282.

Pedersen-Bjergaard, S., Rasmussen, K.E. 1999. Liquid-liquid-liquid microextraction for sample preparation of biological fluids prior to capillary electrophoresis. Analytical Chemistry, 71; 2650–2656.

De Jager, L.S., Andrews, A.R.J. 2001. Preliminary studies of a fast screening method for cocaine and cocaine metabolites in urine using hollow fibre membrane solvent microextraction (HFMSME). Analyst, 126; 1298–1303.

Pedersen-Bjergaard, S., Rasmussen, K.E. 2008. Liquid-phase microextraction with porous hollow fibers, a miniaturized and highly flexible format for liquid–liquid extraction. J. Chromatogr. A, 1184; 132–142.

Rezaee, M., Assadi, Y., Hosseinia, M.R.M., Aghaee, E., Ahmadi, F., Berijani, S. 2006. Determination of organic compounds in water using dispersive liquid-liquid microextraction. J. Chromatogr. A, 1116; 1–9.

Pena-Pereira, F., Lavilla, I., Bendicho, C. 2009. Miniaturized preconcentration methods based on liquid-liquid extraction and their application in inorganic ultratrace analysis and speciation: A review. Spectrochim. Acta, Part B, 64; 1–15.

Okamura, K., Sugiyama, M., Obata, H., Maruo, M., Nakayama, E. and Karatani, H. 2001. Automated Determination of Vanadium(IV) and (V) in Natural Waters Based on Chelating Resin Separation and Catalytic Detection with Bindschedler's Green Leuco Base. Analytica Chimica Acta, 443: 143–151.

Gavazov, K.B., Racheva, P.V., Lekova, V.D., Dimitrov, A.N., Turkyilmaz, M. And Genc, F. 2012. Some Ternary Phenylmethoxybis(tetrazolium) Complexes of Vanadium(IV,V) and Their Constants of Association. Croatica Chemica Acta 85; 53–58.

Li, L., and Hu, B. 2007. Hollow-Fibre Liquid Phase Microextraction for Separation and Preconcentration of Vanadium Species in Natural Waters and Their Determination by Electrothermal Vaporization-ICP-OES. Talanta, 72: 472–479.

Döker, S., and Uslu, M. 2014. Aerosol Dilution Technique for Direct Determination of Ultra-Trace Levels of Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, and Zn in Edible Salt Samples by Collision/Reaction Cell Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (CRC-ICP-MS). Food Analtical Methods 7: 683-689.

Somunkıranoğlu, Ş., Çelik, G., ve Kurtuluş, F. 2012. Negatif Elektrot Malzeme Olarak Kullanılabilen FeVO4 Bileşiğinin Mikrodalga Yöntemle Sentezlenmesi ve Yapısal Karakterizasyonu. BAÜ Fen Bil. Enst. Dergisi, Cilt 14(2); 75-80.

Demir, M. 2000. Analitik Kimya Uygulaması. ABC Matbaacılık Ltd. Şti., 310, Ankara Türkiye.

URL1http://www.yarbis1.yildiz.edu.tr/web/userAnnouncementsFiles/dosyaf4e3ba9c27ac2ae2ad1a02f2bd9d6b5b.pdf

URL-2-http://www.metalurji.org.tr/dergi/dergi138/d138_6471.pdf

URL-3-http://www.oerlikon.com.tr/files/vanadyumun_kaynagi.pdf

URL-4-https://tr.wikipedia.org/wiki/Vanadyum

URL-5-http://www.nkfu.com/berilyum-nedir-berilyum-elementinin-ozellikleri

URL-6-http://www.maden.org.tr/meslegimiz/oik633.pdf

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı	: Hakan ULUTÜRK
Doğum Tarihi	: 29.07.1979
Doğum Yeri	: Ankara
Medeni Hali	: Evli
E-Posta	: hakanuluturk@gmail.com
Yabancı Dili	: İngilizce
Telefon Nu	: 0533 475 01 79
Adres	: Buğday Pazarı Mahallesi, Marangozlar Sokak, Panorama Sitesi, A2-26 Merkez/ÇANKIRI
Eğitim Durumu	
Lise	: Konya Meram Anadolu Lisesi, 1997
Lisans	: Gazi Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya Öğretmenliği, 2001
Yüksek Lisans	: Çankırı Karatekin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, 2016

Yayınları (SCI ve diğer)

Uslu, M., Ulutürk, H., Yartaşı, A. and Döker, S. 2014. A sensitive method for selective determination of vanadium species by dispersive liquid–liquid microextraction (DLLME) with spectrophotometric detection. Toxicological & Environmental Chemistry, 95(10); 1638.

Ulusal Bildiriler

Ulutürk, H., Uslu, M., Yartaşı, A. ve Döker S., Emulsiyon Faz Sıvı-Sıvı Mikro Ekstraksiyon Metodu İle Berilyum Tayini, 11. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, 2-5 Eylül 2014 Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir.