

ÇEŞİTLİ NUMUNELERDE VANADYUM TAYİNİ

Pamukkale Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Yüksek Lisans Tezi
Kimya Anabilim Dalı

Güllü HEYBELİ ULUTAŞ

Danışman: Prof. Dr. Latif ELÇİ

Haziran 2007

DENİZLİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ ONAY FORMU

Güllü HEYBELİ ULUTAŞ tarafından Prof. Dr. Latif ELÇİ yönetiminde hazırlanan “Çeşitli Numunelerde Vanadyum Tayini” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.



Prof. Dr. Mustafa DEMİR
Jüri Başkanı



Prof. Dr. Latif ELÇİ
Jüri Üyesi(Danışman)



Doç. Dr. Mustafa Zafer ÖZEL
Jüri Üyesi

Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
.../.../..... tarih ve..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Mehmet Ali SARIGÖL
Müdür

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım sırasında bana yol gösteren ve yakın ilgisini esirgemeyen danışmanım sayın Prof. Dr. Latif ELÇİ'ye teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarım sırasında bana katkıda bulunan Arş.Gör. Aslıhan Aslan KARTAL, Ayşen HÖL ve uzman Abdullah AKDOĞAN'a teşekkür etmek isterim.

Özellikle Doç. Dr.Ümit Divrikli'ye yararlı tartışma ve yönlendirmesi için teşekkürü bir borç bilirim.

Arş.Gör. Gülbanu Koyundereli ÇILGI ve Yüksek Lisans öğrencisi Özkan KUTLULAR'a çevirilerde yaptıkları katkıları için teşekkür ederim.

Bana her konuda destek olan babam M. Ali HEYBELİ, annem Zeynep HEYBELİ, eşim Mehmet ULUTAŞ ve oğlum A.Bahadır ULUTAŞ'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Güllü HEYBELİ ULUTAŞ

Bu tezin tasarımı, hazırlanması, yürütülmesi, araştırmalarının yapılması ve bulguların analizlerinde bilimsel etiğe ve akademik kurallara özenle riayet edildiğini; bu çalışmanın doğrudan birincil ürünü olmayan bulguların, verilerin ve materyallerin bilimsel etiğe uygun olarak kaynak gösterildiğini ve alıntı yapılan çalışmalara atfedildiğini beyan ederim.

İmza : 
Öğrenci Adı Soyadı : Güllü HEYBELİ ULUTAŞ

ÖZET**ÇEŞİTLİ NUMUNELERDE VANADYUM TAYİNİ**

Heybeli Ulutaş, Güllü
Yüksek Lisans Tezi, Kimya ABD
Tez Yöneticisi: Prof. Dr. Latif ELÇİ

Haziran 2007, 46 Sayfa

Doğal çevrede vanadyum (IV) türleri ile birlikte bulunan vanadyum (V) potansiyel olarak tehlikeli kimyasal kirleticidir. Vanadyum (V), vanadium (IV)'den daha toksiktir. Bu yüzden bu tezde vanadyum türlemesi için bir metod sunuldu. Metod vanadyum (IV) varlığında pirokateşol moru (PV) ligandı ile vanadium (V)'in selektif spektrofotometrik tayinine dayanır. PV asidik çözeltide (pH=3) vanadyum (V) ile 350 nm'de maksimum absorbansa sahip bir şelat vermek üzere reaksiyona girer. Vanadyum (V)-PV şelatının molar absorpsiyon katsayısı ve Sandell indeksi sırasıyla $5.141 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ve $0.0099 \mu\text{g cm}^{-2}$ 'dir. Gözlenebilme sınırı $0,0379 \mu\text{g mL}^{-1}$ 'dir. Kalibrasyon için doğrusal aralık $0.2-4.0 \mu\text{g mL}^{-1}$. $0.62 \mu\text{g mL}^{-1}$ vanadyum çözeltisi için yöntemin bağıl standard sapması(% RSD) 1.5 % (N=5)'dir.

Çalışma koşullarında, vanadyum (IV), PV ile reaksiyona girmez. Bu yüzden toplam vanadyum (vanadyum (V) + vanadium (IV)), vanadium (IV)'ün vanadyum(V)'e KMnO_4 ile yükseltgendikten sonra tayin edilir. Vanadyum (IV) derişimi, toplam vanadyum derişimi ile vanadyum (V) derişimi arasındaki farktan bulunur.

Amaçlanan yöntem musluk suyu, karabiber ve kömürde toplam vanadyum tayinine uygulandı. Vanadyum türlemesi saf su ve musluk suyunda gerçekleştirildi. Suda vanadyum içeriği gözlenebilme sınırının altında bulundu. Karabiber ve kömürün vanadyum içeriği sırasıyla 1552 ± 102 (N=8) $\mu\text{g.g}^{-1}$ (% RSD, % 7.8) ve 17360 ± 38 (N=8) $\mu\text{g.g}^{-1}$ (% RSD: %2.6) bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler : Vanadyum, Tayin, Spektrofotometri, Pirokateşol Moru

Prof. Dr. Mustafa DEMİR

Prof. Dr. Latif ELÇİ

Doç. Dr. Mustafa Zafer ÖZEL

ABSTRACT**DETERMINATION OF VANADIUM IN VARIOUS SAMPLES**

Heybeli Ulutaş, Güllü
M. Sc. Thesis in Chemistry
Supervisor: Prof. Dr. Latif ELÇİ

June 2007, 46 Pages

Vanadium (V) is a potentially dangerous chemical pollutant, which coexists in the natural environment with vanadium (IV) species. Vanadium (V) is more toxic than vanadium (IV). So a method for speciation of vanadium in aqueous solution is presented in this thesis. The method is based on the spectrophotometric selective determination of vanadium (V) with pyrocatechol violet (PV) in presence of vanadium (IV). PV reacts in acidic solution (pH=3 buffer) with vanadium (V) to give vanadium (V)-PV chelate which has an absorption maximum at 350.0 nm. The molar absorption coefficient and Sandell's index are $5.141 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ and $0.0099 \mu\text{g cm}^{-2}$ respectively for vanadium (V)-PV chelate. The calibration graph of vanadium (V)-PV chelate was linear in the range $0.2\text{-}4.0 \mu\text{g.mL}^{-1}$. The limit of detection was calculated be $0,0379 \mu\text{g/mL}$ and the relative standard deviation was 1.5 % for eight determinations of $0.62 \mu\text{g/mL}$ vanadium (V).

Under the working condition, vanadium (IV) does not react. So total vanadium(vanadium (V) plus vanadium (IV)) is determined after the oxidation of vanadium (IV) to vanadium (V) with KMnO_4 . The concentration of vanadium (IV) is calculated by the difference between the total vanadium and vanadium (V) concentrations of the concentrations.

The proposed method produced satisfactory results on the application to the determination of total vanadium in water, black peper and coal sample. he speciation of vanadium (V) and (IV) species was performed in pure water and tap water. The content of vanadium in the water is uner the detection limit of the method. The concentrations of vanadium in black pepper and coal sample were foun to be as 1552 ± 102 (N=8) $\mu\text{g.g}^{-1}$ (RSD %, 7.8%) ve 17360 ± 38 (N=8) $\mu\text{g.g}^{-1}$ (RSD%: %2.6%), respectively

Keywords : Vanadium, Determination, Spectrophotometry, Pyrocatechol violet

Prof. Dr. Mustafa DEMİR

Prof Dr. Latif ELÇİ

Assoc. Prof. Dr. Mustafa Zafer ÖZEL

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
Yüksek Lisans Tez Onay Sayfası.....	I
Teşekkür.....	II
Bilimsel Etik	III
Özet	IV
Abstract	V
İçindekiler	VI
Şekiller dizini	
Tablolar Dizini	
Kısaltmalar v Simgeler Dizini	
1. GİRİŞ VE ÇALIŞMANIN AMACI.....	1
2. VANADYUM	5
2.1. Elde edilişi.....	5
2.2. Vanadyum ve Bileşikleri.....	5
2.3. Kullanım Alanları.....	6
3. ULTRAVİYOLE GÖRÜNÜR BÖLGE ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ.....	9
3.1. Genel Giriş	9
3.2. Spektrofotometrenin kısımları	9
3.2.1. Işık kaynakları	9
3.2.2. Monokromatör (Dalga Boyu Seçicisi)	10
3.2.3. Örnek hücreleri.....	11
3.2.4. Dedektör	11
3.3. Spektrofotetreler.....	12
3.3.1. Tek ışın demetli spektrofotetreler	12
3.3.2. Çift ışın demetli spektrofotetreler	13
3.4. Spektrofotometrik Analiz.....	13
3.4.1. Nitel analiz	13
3.4.2. Nicel analiz.....	14
4. VANADYUM TAYİN YÖNTEMLERİ VE LİTERATÜR	16
5. DENEYSEL BÖLÜM.....	21
5.1. Ölçüm Sistemleri.....	21

5.1.1. UV- Spektrofotometresi	21
5.1.2. Diğer aletler.....	21
5.2. Kullanılan Reaktif ve Çözeltiler.....	22
5.2.1. Vanadyum (V) stok çözeltisinin hazırlanması	22
5.2.2. Vanadyum (IV) stok çözeltisinin hazırlanması.....	22
5.2.3. pH= 3 tamponu.....	23
5.2.4. % 0.01'lik pirokateşol moru çözeltisi	23
5.2.5. % 0.001 KMnO ₄	23
5.3. Vanadyum (V) ve Toplam Vanadyum (IV+V) Tayini	24
5.3.1. Vanadyum (V) tayini.....	24
5.3.2. Toplam vanadyum tayini.....	24
5.4. Gerçek Numunelerde Vanadyum Tayini	25
5.4.1. Çeşme suyu	25
5.4.2. Karabiber.....	25
5.4.3. Kömür	25
5.5. Deneysel Bulgular ve Tartışma ; Spektrofotometrik Vanadyum Tayini	25
5.5.1. Ligand seçimi ve ligand derişiminin vanadyum (V)-PV kompleksi üzerine etkisi	26
5.5.2. Vanadyum (V)-PV kompleksi üzerine pH etkisi	28
5.5.3. Vanadyum(V)-PV kompleksinin bozunma süresi	29
5.5.4. Yabancı iyon etkileri	29
5.5.5. Vanadyum (V)-PV kompleksinin tayinine demir iyonu etkisi	31
5.5.5.1. Çöktürme yöntemi.....	32
5.5.5.2. Fe ³⁺ ü maskeleye çalışmaları	33
5.6. Toplam Vanadyum (Vanadyum (V) +Vanadyum (IV)) Tayini.....	33
5.6.1. Vanadyum (IV) tayinine KMnO ₄ etkisi	34
5.7. Analitik Değerlendirme.....	36
5.8. Uygulamalar	39
5.8.1. Çeşme suyunda vanadyum tayini.....	39
5.8.2. Karabiber numunesinde vanadyum tayini.....	40
5.8.3. Kömür numunesinde vanadyum tayini	41
6. SONUÇ	42
KAYNAKLAR	44
ÖZGEÇMİŞ	46

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 3.1 Tek ışın demeti Beckman DU-2 ultraviyole-görünür alan spektrofometresi .	12
Şekil 3.2 Perkin Elmer 4000 ultraviyole-görünür alan cihazı.....	13
Şekil 5.1 UV spektrofotometre cihazı.....	21
Şekil 5.2 Pirokateşol moru (PV)'nin açık formülü	23
Şekil 5.3 %0.001'lik PV çözeltilisinin spektrumu	26
Şekil 5.4 Vanadyum (V)-PV Kompleksinin UV-görünür Bölge Spektrumu.....	27
Şekil 5.5 Vanadyum (V)-PV kompleksinin oluşumuna pH etkisi	28
Şekil 5.6 Vanadyum (V)-PV kompleksinin zamanla absorbansındaki değişim	29
Şekil 5.7 Vanadyum(V)'in 350 nm'deki kalibrasyon doğrusu	36

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 5.1 Çeşitli Katyonların Vanadyum Tayinine Etkileri.....	30
Tablo 5.2 Çeşitli Anyonların Vanadyum Tayinine Etkileri	31
Tablo 5.3 Demirin ön-çöktürülmesi ile vanadyum tayini.....	32
Tablo 5.4 Vanadyum Tayininde Fe^{3+} Etkisinin Giderilmesinde Bazı Maskeleyici Reaktif Etkileri.....	33
Tablo 5.5 Vanadyum (V) Tayinine $KMnO_4$ Etkisi	34
Tablo 5.6 Toplam Vanadyum Tayini	35
Tablo 5.7 Toplam Vanadyum Tayininde Vanadyum(V)/Vanadyum (IV) Oranının Etkisi.....	35
Tablo 5.8 Spektrofotometrik Vanadyum(V) Tayini İçin Kullanılan Bazı Yöntemlerin Karşılaştırılması	38
Tablo 5.9 Saf Suda ve Çeşme Suyunda Vanadyum (V) tayini.....	39
Tablo 5.10 Saf Su ve Çeşme Suyunda Toplam Vanadyumun Geri Kazanımı	40
Tablo 5.11 Karabiberde Toplam Vanadyum Tayini.....	41
Tablo 5.12 Kömürde Toplam Vanadyumun Tayini	41

SİMGE VE KISALTMALAR DİZİNİ

AAS	Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
AES	Atomik Emisyon Spektroskopisi
XRF	X Işınları Floresans Spektroskopisi
UV	Ultraviyole
IR	Infrared
A	Absorbans
λ	Dalga Boyu
s	Standart Sapma
R	Geri Kazanım

1. GİRİŞ VE ÇALIŞMANIN AMACI

Vanadyum canlılarda normal hücre büyümesi için gerekli esas eser elementlerden biri olup, günde 10-30 mikrogram normal olarak alınmalıdır. Destekleyici kapsullerde vanadyum vanadat veya vanadil formlarında bulunur. Vanadyum karbonhidrat metabolizmasında rol almaktadır. Kolesterol ve kan lipit metabolizmasında da vanadyum önemli bir yere sahiptir. Diabetikli hastalarda kan şekeri düzeylerinin düzenlenmesinde pozitif etkiye sahiptir (Ashok vd 2000). Ancak yüksek düzeylerde alındığında toksik etki göstermektedir. Deniz ürünlerinde mantarda, soya fasulyesinde ve bazı tahılgillerde vanadyum bulunmaktadır.

Vanadyum çeşitli endüstri kollarında da kullanılan bir elementtir. Vanadyum pentoksit (V_2O_5) en yararlı bileşiği olup, boyaların sabitleştirilmesinde mordan olarak kullanılır. Ayrıca kimyada ve seramik imalinde katalizör olarak kullanılmaktadır. Vanadyum pentoksit, galyum ile karıştırılarak süper iletken magnetler yapılmaktadır.

Vanadyum, motor yataklarında, oto akslarında ve diğer otomobil aksamalarında kullanılan özel alaşımların yapımında çok kullanılır. Çelik imalatında vanadyum vazgeçilmez bir elementtir. Yine uçakların önemli parçalarının yapımında demirle karıştırılarak elde edilen özel çelik imalatında da vanadyum kullanılmaktadır. Diğer yandan lastik, plastik, seramik ve diğer kimya endüstrisi alanlarında da sıkça kullanılmaktadır.

Vanadyum çevreye doğal kaynaklardan, özellikle fosil yakıtların yanmasıyla yayılır. Havada, suda ve toprakta uzun süre kalır. Çünkü suda iyi çözünmez. Düşük düzeylerde bitkilerde bulunur. İnsanlara vanadyum, havadan, sudan ve topraktan düşük düzeylerde geçer. Özellikle vanadyum fuel oil ve kömür yakan endüstriyel tesislerden atmosfere vanadyum

oksitler yayılır. Çevredeki insanlar solunum yoluyla havadan ve besin zinciri ile yiyeceklerden vanadyum alır.

Yüksek düzeylerde vanadyuma maruz kalınması halinde vanadyum zararlı sağlık sorunlarına yol açar. Solunum yoluyla alınımında özellikle akciğer ve solunum yolları olumsuz etkilenir. Vanadyum gözle temas ederse göz tahriş olur. Bu yüzden vanadyum kullanılan fabrika ve imalathanelerdeki işçilerde sık sık akciğerde tahriş, öksürme, göğüs ağrısı, burun akıntısı ve nefes darlığı gibi rahatsızlıklarla karşılaşılır. Henüz insanlar üzerinde başka sağlık etkileri bilinmemektedir. Bununla birlikte yüksek dozlarda vanadyum hayvanlar üzerinde ölüme yol açar. Daha az fakat hala yüksek dozlarda vanadyum hamile hayvanlarda düşüklere neden olduğu bulunmuştur. Vanadyum, Dünya Kanser Araştırmaları Merkezi Sağlık ve İnsan Bölümü ve EPA (the Environmental Protection Agency) kanserojen madde listesinde vanadyumu belirtmemektedir.

OSHA (The Occupational Safety and Health Administration) iş yerlerindeki vanadyum pentaoksit tozları için 0.05 mg m^{-3} , vanadyum pentaoksit duman için 0.1 mg m^{-3} sınırlarını günlük 8 saat, haftalık 40 saat çalışma için sınır değeri olarak vermektedir. ACGIH (The American Conference of Governmental Industrial Hygienists) kuruluşu da vanadyum pentaoksit için 0.05 mg m^{-3} derişim sınırını önermektedir. NIOSH (The National Institute for Occupational Safety and Health) sağlık ve yaşam için 35 mg m^{-3} vanadyumu tehlike sınırı olarak önermektedir

Birçok yüzey suları $3 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ 'den daha az vanadyum içerir. Bununla birlikte, ABD'deki Colorado'da nehrinde (muhtemelen vanadyum atıklarından) 0.2 'den $49.2 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ 'ye kadar değişme göstermektedir. Çindeki Yangtze nehrinde 0.24 - $64.5 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ vanadyum olduğu bildirilmektedir. Japonyadaki bazı mineral sularda 14.8 - $16.4 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, nehir sularında ise 17.7 - $48.8 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ vanadyum bulunmaktadır (Costigan 2001).

Birçok gıda maddesinde de vanadyum bulunmaktadır. Ağırlıkça yaş patatesten 1.5 mg kg^{-1} vanadyum bulunduğu belirtilirken pek çok meyve ve sebzelerde 1 - $6 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ arasında değişmektedir. Hububat çeşitlerinde, deniz ürünlerinde, et ve günlük yiyeceklerde 0.011 -

0.093 mg kg⁻¹ vanadyum bulunur. Karabiber ve dereotu tohumlarında sırasıyla 0.431 ve 0.987 mg kg⁻¹ vanadyum içermektedir.

Vanadyum çözeltilerinde oksijen anyonları ve oksijen katyonları şeklinde bulunmaktadır. Doğal sulara vanadyum (V) ve vanadyum (IV) oksidasyon basamağında bulunur. Vanadyum (V) asidik çözeltilerde VO₂⁺ bazik çözeltilerde ise VO₄³⁻ (ortovanadata) ve VO₃⁻ (metavanadat) formalarında bulunur. Buna karşılık vanadyum (IV), VO²⁺ (vanadil) formunda bulunur. Vanadyum (V) ve vanadyum (IV) farklı besleyici ve toksik özelliklere sahiptirler. Vanadyum (V), vanadyum (IV)'den daha toksiktir.

Yukarıda verilen bilgiler değerlendirildiğinde çeşitli örneklerde eser düzeydeki vanadyum tayini ve vanadyum türlerinin seçimli olarak tayini (türleşmesi) için yöntem geliştirilmesi önemlidir. Analitik kimyada vanadyum tayininde kullanılan pek çok aletli teknikte; hala kompleks matrislerde duyarlılık ve seçimlilik önemli bir problem olarak görülmektedir. En çok kullanılan teknikler NAA, AAS ve spektrofotometrik aletlerdir. Bunlarda kendi aralarında vanadyum için avantaj ve sınırlamalara sahiptirler. Örneğin AAS, vanadyumun refrakter karakteri ve interferens problemleri sebebiyle zayıf duyarlılık ve verimsiz atomlaşma güçlükleri gösterir. Spektrofotometri basit, ancak kullanılan reaktiflerin seçici olmamasından kaynaklanan problemlere sahiptir. Eğer vanadyum türleri arasında seçimlilik sağlayacak bir reaktif bulunması halinde spektrofotometrik vanadyum tayini basit, hızlı ve ucuz bir tekniktir. Bununla beraber spektrofotometrik vanadyum tayininde gözlenebilir sınırlar en büyük handikaptır. Bu yüzden tayin öncesi vanadyum ve vanadyum türlerinin tayini bir deriştirme ve ayırma yöntemine ihtiyaç gösterir.

Bu tez çalışmasında öncelikle spektrofotometrik olarak vanadyum türleşmesi için bir yöntem geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bunun için vanadyum (V) ve vanadyum (IV) türlerinden birisi ile kompleks verecek, diğeri ile vermeyecek bir reaktif seçimi önemlidir. Bu çalışmada pirokateşol moru (PV)'nin bu özelliğe sahip olup olmadığı araştırıldı. Vanadyum (V) ve vanadyum (IV) ile seçimlilik şartları optimize edildi. Yapılan çalışmalar sonunda PV ile vanadyum (V), pH=3'de 350.0 nm'de absorbans yapan bir kompleks oluştururken, aynı koşullarda vanadyum (IV) kompleks vermemektedir. Yani bu çalışmada vanadyum (IV) varlığında doğrudan vanadyum (V) PV ile spektrofotometrik olarak tayin edildi. Vanadyum

(IV) ise, önce vanadyum (V)'e yükseltgindikten sonra numunede mevcut vanadyum (V) ile birlikte toplam vanadyum tayini ve aynı çözültide vanadyum (V) tayin yapıldıktan sonra bu iki ölçüm arasındaki farktan elde edildi. Yöntem önce model çözültelerde optimize edildikten sonra, saf su, musluk suyu, karabiber ve kömürde vanadyum türlemesi ve toplam vanadyum tayini gerçekleştirildi.

2. VANADYUM

2.1. Elde EdiliŖi

Vanadyum birçok cevherinden kireç tozu, karbonat veya bunların bir karıŖımıyla fırında kızıdırılarak elde edilir. Meydana gelen sodyum vanadat su ile zütlenir. DönüŖüme uğramayan vanadyum bileŖikleri ise sülfürik asitle zütlenir. Gerektiğinde her iki yolla elde edilen vanadyumlu çözeltiler karıŖtırılır ve ortamın asitliği kontrol edilerek ticari ismi vanadyum pentoksit olan sodyum (veya kalsiyum) heksavanadat çözeltileri elde edilir. Vanadyum metali üzerine klor etki ettirildiğinde vanadyum tetraklorür havada tüten, kahverengimsi- kırmızı bir sıvı olup, yavaş yavaş vanadyum triklorür susuzken koyu pembe, hidratlıyken yeŖil renktedir. Vanadyum ayrıca yeŖil renkli bir diklorürü daha bilinmektedir. Vanadyum pentaokside (V_2O_5) denk düŖen eŖitli tuzlarına vanadat denir. Sodyumla verdiği ortovanadat pirovanadat ve metavanadat formülleri bakımından fosfatları andırır. Metalik vanadyum, vanadyum pentoksidin (V_2O_5) alüminyumla indirgenmesi sonucu elde edilir.

2.2. Vanadyum ve BileŖikleri

Vanadyum metali ilk olarak 1801 yılında Andres Manuel Del Rio tarafından keŖfedilmiŖtir. Bilinen minerali vanadinit ($3Pb_3(VO_4)_2 \cdot PbCl_2$), potasyum uaranil vanadat $2K(UO_2)VO_4 \cdot 3H_2O$ ve vanadyum sülfürdür. Niobyum ve tantal minerallerinde de çok miktarda bulunur.

Vanadyum elik parlaklığında, gri renkte olan bir metaldir. Metal vanadyum havada kararlıdır ve seyreltik asit bazların çoğundan etkilenmez. Saf metal soğukta iŖlenebilecek

yumuşaklıktadır ve işlendiğinde de gerilme direnci artar. Az miktardaki oksijen, azot veya karbon mevcudiyetinde metal oldukça sertleşir. Elektron düzeni $(Ar)3d^3 4s^2$ şeklinde olup, bileşiklerinde 2+, 3+, 4+ ve 5+ değerliklerini alabilmektedir.

Vanadyumun en önemli oksidi, vanadik asit anhidriti de denen vanadyum pentaoksittir (V_2O_5). Toz halinde bulunan vanadyumun pentaoksidin rengi sarı ile kiremit kırmızısı rengi ile değişir ve amonyum vanadatın kalsinasyonu sonunda elde edilir. Vanadyumun ayrıca üç oksidi daha bilinmektedir. Bunlar sırasıyla, gri renkli divanadyum dioksit (V_2O_2), siyah renkli vanadyum trioksit (V_2O_3) ve mavimsi-siyah renkte vanadyum tetraoksittir (V_2O_4).

2.3. Kullanım Alanları

Vanadyumun 1960'lı yıllara dek en önemli cevheri kükürt bakımından zengin bir vanadyum sülfür olan patronit'ti. Vanadyum, titanyum ve niobyum'dan daha düşük sıcaklıklarda çöken nitrür ve karbür oluşturur ve haddelenmiş çeliklerin tane boyutunun kontrolunda, titanyum ve niobyum kadar yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak yüksek karbonlu (% 0.4 C) çeliklerde özellikle azot (N) oranı yüksek ise içerdiği özellikler değişip kendi özelliğini kaybedebiliyor. Vanadyumun kullanıldığı alanlar aşağıda sıralanmıştır;

- Vanadyumun % 50 oranında demir ile oluşturduğu ferro vanadyum alaşımı özel çeliklerin yapımında,
- V_2O_5 bileşiği sülfürik asit üretiminde ve birçok üretimde katalizör olarak,
- V_2O_5 bileşiği seramik yapımında, boya üretiminde,
- Vanadyum - galyum alaşımı süper iletken mıknatısların yapımında,
- Nükleer uygulamalarda,
- Gözlük, sanayi ve bina camlarının ultraviyole ışıklara karşı filtrasyonunda kullanılmaktadır.
- 1938-1960 yılları arasında biyomedikal uygulamalarda biyomalzeme olarak kullanılmıştır.

Vanadyum üretiminin % 90'dan fazlası demir ve çelik alaşımlarında kullanılır. Yapı çelikleri % 0.03 – 0.2 arasında vanadyum ihtiva ederler. Bu az orandaki vanadyum ilavesi

çeliklerin mekanik özelliklerini iyileştirir. Nitekim vanadyum çelikleri lokomotif imalatında, uçak motorlarının parçalarında, yay ve dişlilerde v.s kullanılır. %4 kadar vanadyum ihtiva eden çelikler de bazı aşınmaya dayanıklı aletlerin yapımında kullanılır. Bunların sertlik, dayanıklılık ve sağlımlıkları yüksektir.

Vanadyum en çok çelik endüstrisinde tüketilmektedir. Vanadyum çeliği, % 0.7-1.4 Cr ve % 1.5-2.5 vanadyum ihtiva eder. Bu çeliğin en önemli özelliği dayanıklılığı ve elastikiyetini uzun zaman muhafaza etmesidir. Vanadyum; çok düşük miktarda kullanıldığında çeliğin sıcağa dayanımını arttırır. Aynı zamanda çelik kesici uçlarının, daha uzun zaman keskin kalmasını sağlar. Genellikle makina parçalarının yapımında kullanılan çeliklerde vanadyum miktarı % 0.03-0.25 arasında değişir. Çeliğin çekmeye karşı dayanımını arttırır. Makine yapım ve sıcak işlem çeliklerinde özellikle vanadyum krom ile kullanılırken, hava ve makine yapım çeliklerinde wolframla birlikte kullanılır. Bu çelikler otomobil aksları üretiminde kullanılır. Otomobil endüstrisi, uzay araçları ve uçak sanayiinde titanyumlu vanadyum alaşımları tercih edilir.

Sülfirik asit üretiminde katalizör olarak kullanılır. Seramik ve diğer kimya sanayiinde daha az tüketilmektedir. Vanadyum pentoksit bileşiği, seramik yapımında katalizör ve boya sabitleyici olarak kullanılır. Ayrıca, süperiletken mıknatısların yapımında, çok dayanıklı ve uzun ömürlü alaşımların eldesinde de kullanılmaktadır. Vanadyumlu alaşımlar, denizlerdeki petrol sondajı borularının yapımında kullanılır.

Vanadyum son yıllarda ise gözlük camlarında, sanayi ve büyük bina camlarında ultraviyole ışıklarına karşı filtrasyon amacıyla kullanılmaktadır. Vanadyum tuzları ise fotoğrafçılıkta ve seramikçilikde kullanılır. Mürekkep yapımında da kullanılan az miktardaki vanadyum bileşikleri mürekkebe çabuk kuruma özelliği kazandırır.

Biyomalzemeler, insan vücudundaki organ ya da dokuların işlevlerini yerine getirmek veya desteklemek amacıyla kullanılan malzemelerdir. İnsan vücudunda kullanılmak üzere geliştirilen ilk metal, “Vanadyum Çeliği ” olup, 1938 yılında üretilmiş ve kemik kırıklarında plaka ve vida olarak kullanılmıştır (Park 2000). 1960'lara kadar kullanılan bu protezler, korozyona uğradığında ciddi tehlikeler oluşturmuştur.

3.ULTRAVİYOLE GÖRÜNÜR BÖLGE ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ

3.1. Genel Giriş (Gündüz 2004, Skoog vd 2000)

Çözelti içindeki madde miktarını çözülden geçen veya çözeltinin tuttuğu ışık miktarından faydalanarak ölçme işlemine fotometri, bu tip ölçümde kullanılan cihazlara da fotometre denir. Fotometrik ölçümde, renksiz çözümlerin konsantrasyonu da ölçülebilir.

Analiz edilen örnek üzerine ışık demetinin bir kısmını filtreler kullanarak ayıran ve gönderen aletler kolorimetre veya fotometre olarak adlandırılırken, yarıklar ya da prizmalar aracılığı ile bu seçiciliği yapan aletler spektrofotometre olarak adlandırılır.

Maddenin ışığı absorplamasını incelemek için kullanılan düzeneğe absorpsiyon spektrofotometresi veya absorpsiyon spektrometresi adı verilir.

Spektrofotometrenin önemli kısımları aşağıda incelenmiştir.

3.2. Spektrofotometrenin kısımları

3.2.1. Işık kaynakları

UV görünür bölgede D₂, W, H₂, Xe, Hg buhar lambası gibi sürekli ışık kaynakları kullanılır. Tungsten flaman lambası, görünür ve yakın IR bölgede ışık yayar. Tungsten lambasının içinde bir miktar iyot veya brom buharı bulunursa lambanın ömrü artar ve bu lamba tungsten halojen lambası olarak adlandırılır.

UV bölgede en çok kullanılan lambalar, hidrojen ve döteryum elektriksel boşalım lambalarıdır. Bu lambalar 180-380 nm arasında ışık yayar. Daha pahalı ve daha uzun ömürlü olan D₂ lambasının yaydığı ışığın şiddeti H₂ lambasına göre çok daha fazladır.

Ksenon ark lambası, UV görünür bölgenin tümünde (150-700 nm) kullanılabilir şiddetli ve sürekli ışık kaynağıdır.

Civa buhar lambası, her iki bölgede de ışımaya yarabilen bir ışık kaynağıdır; sürekli spektruma ek olarak kesikli hatlarda içerir.

3.2.2. Monokromatör (Dalga Boyu Seçicisi)

Absorbans ölçülmesi sırasında, ışık kaynağından gelen polikromatik ışıktan tek bir dalga boyunda ışık seçilerek örneğe gönderilir. Polikromatik ışıktan monokromatik ışık elde edilmesini gerçekleştiren düzeneğe monokromatör adı verilir. UV ve görünür bölgede, monokromatör olarak prizmalar kullanılır

Monokromatör, filtreli fotometrelerde ışık filtresidir; spektrofotometrelerde ise ışık prizmasıdır.

Işık filtreleri, camdan yapılmış ve uygun boya ile boyanmış filtrelerdir. Portatif olup kullanıcı istediği zaman uygun dalga boyundaki filtreyi cihaza takar. Filtrelerin üzerinde geçirdikleri dalga boyu yazılıdır. Filtrenin rengi, ölçüm yapılacak çözeltinin rengine göre seçilir: örneğin, mavi ışığı tutan (sarı) bir maddenin ölçümünde sadece mavi ışığı geçiren filtre kullanılır.

Işık prizmaları cam veya kuartz olabilir. Özellikle düşük UV ışınları iyi geçirmediğinden cam prizma görünür bölge için uygundur. Kuartz prizmalar ise hem UV ışınlarını iyi geçirir hem de görünür ışık ve IR'e yakın bölgelerde çalışmaya elverişlidir. Kuartz prizmalar pahalı spektrofotometrelerde bulunur.

3.2.3. Örnek hücreleri

Spektrofotometrelerde örneğin konulduğu örnek kapları (küvet), yuvarlak bir tüp veya dört köşe olabilir.

Küvetler, camdan, kuartz veya plastikten yapılır. Yumuşak camlar asidik çözeltiler, borosilikat camlar kuvvetli alkali çözeltiler için uygundur. Coreks gibi bazı camlar 340 nm'de kullanılabilir de kısa UV dalgalar için uygun değildir.

Kuartz küvetler hem UV hem görünür dalga boyları için uygundur. Plastik küvetler özel üretilmiş ise 200-700 nm arasında rahatlıkla kullanılabilir.

3.2.4. Dedektör

Spektrofotometrelerde dedektör, maddenin ışığı absorplayıp absorplamadığını anlamak için ışık kaynağından gelen ışığın şiddetinin ölçülmesi amacıyla kullanılan düzendir. UV-görünür bölgede kullanılabilen üç tür dedektör vardır.

1. Fotovoltaik dedektörler
2. Fototüp
3. Fotoçoğaltıcı tüp

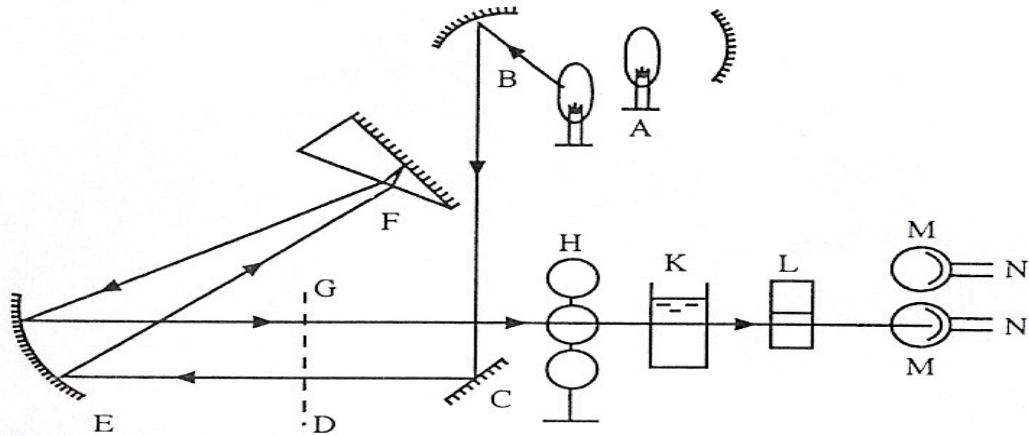
Fotovoltaik dedektörlerde ışık absorpsiyonu ile iletkenlik bandına çıkarılan elektronlar, ışık şiddeti ile doğru orantılı bir elektrik akımı oluşturur. Fototüp adını alan ikinci tür dedektörler de ise alkali metal oksit filmlerden yapılmış fotokatotlar üzerine düşen fotonlar bu yüzeyden elektron koparır ve elektronlar bir anotta toplanarak elektrik akımına çevrilir. Fotoçoğaltıcı tüp olarak adlandırılan üçüncü tip dedektörlerde ise, fotokatot yüzeyinden foton çarpması ile fırlatılan elektronlar dinot denilen yüzeylere doğru elektriksel alanda hızlandırılır ve dinoda çarpan her bir elektron, dinot yüzeyinden 3-5 elektron daha koparır. Böylece sayıları giderek artan elektronlar en sonunda bir anotta toplanarak elektrik akımına çevrilir.

3.3. Spektrofotometreler

Spektrofotometreler tek ışın demetli ve çift ışın demetli olarak düzenlenmektedirler. Genellikle çift ışın yollu aletler daha az gürültü nedeniyle tercih edilmektedir.

3.3.1. Tek ışın demetli spektrofotometreler

Tek ışın demetli bir spektrofotometrenin şeması Şekil 3.1’de gösterilmiştir. Bir lambanın aynada yansıtılan ışın demeti bir kere de giriş aynasından yansıtıldıktan sonra



Şekil 3.1. Tek ışın demetli Beckman DU-2 ultraviyole-görünür alan spektrofotometresi.

A-) Hidrojen lambası ve aynası B-) Volfram lambası ve aynası C-) Yansıtıcı ayna D-) Giriş aralığı E-) Toplayıcı ayna, F-) Littrow Prizması, G-) Çıkış Aralığı H-) Özel Filtreler, K-) Çözelti veya Çözücü, L-) Karanlık Dügmesi M-) Fotoseller (Dedektörler), N-) Şiddetlendirici ve Yazıcılar

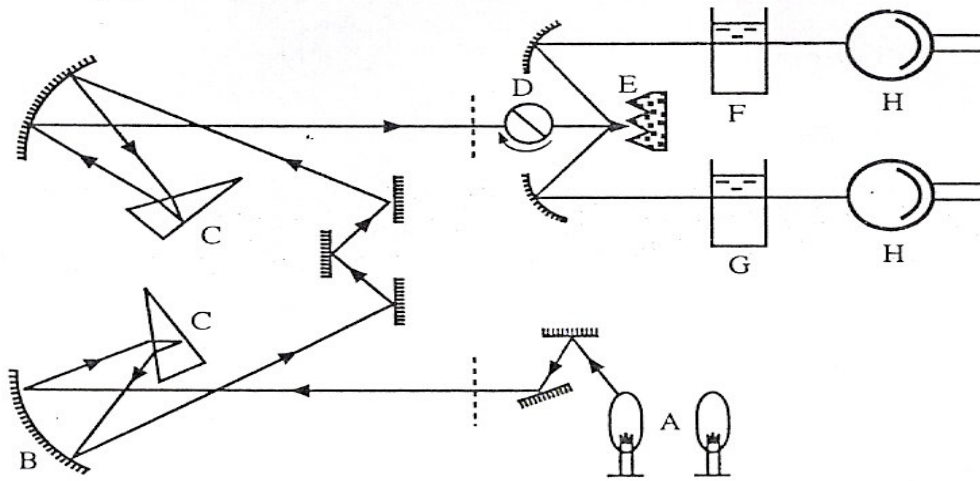
giriş aralığından geçerek toplayıcı iç bükey aynaya, orada da yansıtıldıktan sonra Littrow prizmasına gelir. Littrow prizması açıları 30° ve 60° olan bir dik prizmadır ve 60° ’lik açının karşısındaki yüzey gümüşle kaplanmıştır. Böyle bir prizma üzerine düşen ışın demeti, dispersiyona uğrayarak, geldiği yüzeyden geri döner. Geri dönen ışın demeti artık dalga boylarına ayrılmış olan ışın demeti halindedir.

Littrow prizması bir düzenele döndürüldüğünden tek dalga boylu demetler sırasıyla çıkış aralığından bir filtreye, oradan da çözelti veya çözücü kabına gelirler. Çözelti veya çözücünden geçtikten sonra dedektöre (fotoselle) ulaşırlar. Dedektörde şiddetleriyle orantılı elektrik akımı

meydana getirirler. Dedektörler kırmızıya ve maviye daha hassas olmak üzere iki türdür. Maviye hassas olanı 625 nm' ye kadar kullanılır.

3.3.2. Çift ışın demetli spektrofotometreler

Şekil 3.2'de de çift ışın demetli bir spektrofotometrenin şeması verilmiştir. Işın kaynağı hidrojen ve tungsten lambalarıdır. Cihazda iki tane Littrow prizması bulunur. Çıkış aralığından gelen ışın demeti ışın demeti bölücüsünde ikiye ayrılır. Ayrılan demetlerden birisi çözücüden öteki de çözeltilerden geçerek ayrı ayrı dedektörlere ulaşırlar. Dedektörler arasındaki akım farkı yazıcıdan absorpsiyon veya geçirgenlik olarak okunur.



Şekil 3.2. Perkin Elmer 4000 ultraviyole-görünür alan cihazı A-) Hidrojen ve tungsten lambası B-) Toplayıcı ayna C-) Littrow prizmaları D-) Işın yolu kesicisi E-) Işın demeti bölücüsü G-) Çözücü F-) Çözeltiler H-) Dedektörler

3.4. Spektrofotometrik Analiz

UV ve görünür bölgede spektrofotometrik ölçümler nitel ve nicel analizde en çok kullanılan yöntemlerden birisidir.

3.4.1. Nitel analiz

Spektrofotometrik nitel analizin temeli, ilgili kromofor gruplara ait dalgaboyu maksimumları değerlendirilmesine dayanır. Saf maddelerdeki fonksiyonel ve kromofor

grupların belirlenmesinde spektrofotometrik nitel analiz kullanılır. Nitel analizde spektrofotometrenin kullanımı sınırlıdır.

3.4.2 Nicel analiz

Saf bir maddenin ya da bir karışımdaki bileşenlerin derişimlerinin saptanmasında kullanılır.

Nicel analiz, kalibrasyon doğrusunun doğrusal olduğu bölgede yapılır. Derişimi bilinmeyen örneğin A değeri ölçülür ve kalibrasyon doğrusunda bu değere karşılık gelen derişim saptanır.

Spektrofotometre ile bir maddenin nicel analizinin yapılacağı dalga boyunu kararlaştırmak için, örneğin absorpsiyon spektrumunu bilmek gerekir. Bunun için, maddenin 1 molar çözeltisinin çeşitli dalga boylarındaki absorbans değerleri ölçülür.

Maddenin ışığı soğurma (absorplama) derecesini ölçmek ve bundan yararlanarak derişimi saptamak için, soğurma ile derişim arasındaki ilişki bilinmelidir. Monokromatik (tek dalgaboylu ışımaya) ve I_0 şiddetindeki bir ışık demeti, kalınlığı b cm olan bir tüpe bulunan çözeltideki herhangi bir molekül tarafından absorplandığında şiddeti azalır ve tüpü I şiddetinde terk eder. Moleküllerin seçilen dalgaboyundaki ışımayı absorplaması sonucu ortaya çıkan azalma *Beer - Lambert* eşitliği ile verilir.

Molar absorpsiyon katsayısının değerinin bilindiği durumlarda, *Beer - Lambert* eşitliğinin analizde doğrudan kullanılması da mümkündür.

$$\text{Absorbans (A)} = c \cdot l$$

$$\log I_0/I = \epsilon bc = A$$

I_0 : Örnek kabına giren ışık şiddeti

I : Örnek kabını terkeden ışık şiddeti

ϵ : Molar absorpsiyon katsayısı ($\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)

b : Örnek kabının kalınlığı (cm)

c : Derişim (mol L^{-1})

A: Absorbans

Örnek kabını terkeden ve kaba giren ışık şiddetleri arasındaki orana geçirgenlik (T) denir.

$$I / I_0 = T = 10^{-\epsilon bc}$$

Absorbans ile geçirgenlik arasında,

$$A = -\log T = 2 - \log \% T$$

ilişkisi vardır ve %T, yüzde geçirgenlik adını alır.

Çözeltide, uygulanan dalga boyundaki ışığı absorplayacak birden fazla molekül varsa, A toplamsal olduğundan,

$$A = A_1 + A_2 + \dots = \epsilon_1 bc_1 + \epsilon_2 bc_2 + \dots \text{ eşitliği geçerlidir.}$$

Beer- Lambert eşitliğinin geçerli olması için; uygulanan ışık olmalıdır, örnek homojen olmalıdır (absorpsiyonun örneğin her yerinde eşit olması) ve birden fazla bileşen varsa, her bir bileşen diğerlerinin absorpsiyonunu etkilememelidir.

Çözücünün ve çözeltide bulunan başka türlerin ışığı absorplamadığı, *Beer - Lambert* eşitliğine uyulduğu ve nicel analizin en duyarlı bir biçimde yapılabileceği dalga boyu değeri saptandıktan sonra analizi yapılacak maddeyi içeren ve derişimleri bilinen bir dizi standart çözelti ile bu dalga boyundaki absorbans (A) değerleri ölçülür. A değerleri, standart çözeltilerin bilinen derişimlerine karşı grafiğe geçirilir.

4. VANADYUM TAYİN YÖNTEMLERİ VE LİTERATÜR

Vanadyum spektrofotometrik olarak tayin edildiği gibi, AAS, AES, AES-ICP ve XRF gibi atomik spektrometrik tekniklerle de tayin edilmektedir.

Coetzee vd (2006), Vanadyum (IV) ve vanadyum (V)'in eş zamanlı olarak ayrılmasını ve EDTA ile kompleks oluşturularak kantitatif olarak tayin etmişlerdir. EDTA kompleksi halinde bulunan Vanadyum (IV) ve vanadyum (V) Dioneks AG5 anyon değiştirici reçine yardımıyla ayrılmıştır. Aynı zamanda vanadyum (IV) ve vanadyum (V) miktarları AES-ICP ile tayin edilmiştir. Diğer elementlerin bozucu etkisi ihmal edilecek ölçüdedir. Vanadyum (IV) ve vanadyum (V) miktarı sırasıyla $0,02 \text{ mg L}^{-1}$ ve $0,05 \text{ mg L}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Yöntem enjeksiyon suyu ve endüstriyel örneklere uygulanmış ve farklı yükseltgenme basamaklarındaki vanadyum belirlenmiştir.

Spektrofotometrik vanadyum tayininde çeşitli kompleks yapıcı ligadlar kullanılmıştır. Kumar vd (2006) tarafından çeşitli örneklerdeki belirli miktardaki vanadyum (V)'in spektrofotometrik tayininde 4-aminoantipirin (4-AAP) kullanılmıştır.

Düşük derişimli vanadyum tayininde önderiştirme yöntemleri de uygulanmıştır. Bu amaçla Pyrzynska ve Wierzbicki (2004), tetrakis (p-karboksifenil) porfirin (TCPP) ile modifiye edilmiş Amberlit IRA-904 kullanılmıştır. pH, örnek hacmi ve elüent hacmi gibi çeşitli değişkenleri optimize etmişlerdir. TCPP ile dolgulu kolonda tutunmuş vanadyum örnekleri 2 M HNO_3 ile elüe edilmiş ve AAS ile tayin edilmiştir. Geri kazanma değerleri $> \% 94$ ve ön deriştirme faktörü 110 olarak bulunmuştur. Yöntem nehir suyu analizine uygulanmıştır.

Vanadyum deriştirilmesi ve tayininde, katı faz ekstraksiyonu ve spektrofotometrik tayinin iyi bir kombinasyonu mümkündür(Filik vd 2004). Bu araştırmacılar sentetik çözücüler ve deniz suyunda eser miktarda bulunan vanadyum türlerini, palmitol kinolin 8-ole bağı amberlit XAD 2 reçinesi kullanılarak deriştirmişlerdir. Vanadyum (IV) ve vanadyum (V) türlerinin her ikisinde bu reçine ile dolgulu kolonda tutunmuş ve ön deriştirilmeleri sağlanmıştır. Her iki vanadyum türüde kolondan HCl ile elüe edilmiştir. Toplam vanadyum miktarı 4-(2-piridilazo)-rezorsin (PAR) reçinesi kullanılarak spektrofotometrik olarak belirlenmiştir. Vanadat miktarını belirlemek için vanadil, 1,2-siklohegzandiamin tetraasetik asit (CDTA) kullanılarak maskelenmiştir. Deriştirilmiş olan vanadyum türleri PAR ile 542 nm'de spektrofotometrik olarak belirlenmiş ve sonuçlar FAAS ile (Alevli Atomik Absorbsiyon Spektrofotometresi) karşılaştırılmıştır. Vanadyum (V)'in tayin limiti spektrofotometrik yöntem ve FAAS yöntemleri ile sırasıyla 1.6 ve 0.9 $\mu\text{g L}^{-1}$ olarak bulunmuştur. pH, örnek akış hızı ,desorpsiyon hızı, vanadyum (IV) ve vanadyum (V) türlerinin reçine içindeki redoks davranışları, elüent hacmi parametreleri incelenmiş optimum koşullar belirlenmiştir. Sertifikalı referans materyale (IAEA-405) yöntem uygulanmıştır. Bulunan deneysel sonuçlar ile sertifikalı sonuçlar arasında iyi bir uyum vardır. Önerilen yöntem suni ve gerçek deniz suyu örneklerinde vanadyum türlerinin ön deriştirilmesi ve belirlenmesi için uygundur.

Vanadyum çoğu zaman doğal sularda uranyum ile birlikte bulunur. Abbas vd (2001), doğal su ve maden sularında bulunan uranyum (VI) ve vanadyum (V) iyonlarını PAR ve CPC ile spektrofotometrik olarak tayin etmişlerdir. Bu çalışmada uranyum (VI) ve vanadyum(V)'in CPC ve EDTA varlığında PAR ile spektrofotometrik tayinini gerçekleştirilmiştir. CPC eklenmesi sonucu spektrumda 575 ve 600 nm dalga boylarında vanadyum gösteren pikler oluşmuştur. Bu piklerden ikincisi tayin için daha uygundur. Uranyum ve vanadyum iyonları için kalibrasyon aralığı 563.0 ve 600.0 nm'de 0.4-4.0 ve 4.0-16 $\mu\text{g mL}^{-1}$ olup, bu dalgaboylarındaki tayin sınırları 0.25 ve 3.0 $\mu\text{g mL}^{-1}$ bulunmuştur. Nehir sularında uranyum (VI) miktarı 2 $\mu\text{g mL}^{-1}$, vanadyum (V) miktarı 4 $\mu\text{g mL}^{-1}$ bulunmuştur (N=3). Uranyum ve vanadyum tayini için bağıl standart sapmalar sırasıyla % 0.6 ve % 0.8 olarak bulunmuştur. Yöntem uranyum ve vanadyum ile bazı sentetik matriks elemanlarının bulunduğu nehir suyu ve maden suyu örneklerinde uygulanmıştır.

Kitazumi vd (2001), vanadyum (V) ve vanadyum (IV)'e duyarlı kapiler elektroforez yöntemi geliştirmişlerdir. Mo (VI)-P (V) reaktifi kullanılmıştır. $[P(V^V Mo_{11})O_{40}]^{4-}$ ve $[P(V^{IV} Mo_{11})O_{40}]^{5-}$ kompleksleri pH=2.2'de 0.1 M monokloroasetat tamponunda oluşturulmuştur. Bu kompleks iyonları UV'de yüksek molar absorptiviteye sahiptir. Gözlenebilme sınırı vanadyum (V) için $5.10^{-7}M$, vanadyum (IV) için $2.10^{-7} M$ olarak bulunmuştur.

Gavazov vd (2000), doğal sulara ve alüminyum alaşımlarda bulunan vanadyumu PAR ve INT kullanarak özütlemişler ve spektrofotometrik olarak tayin etmişlerdir. Bu yöntem vanadyum (V)'in PAR ve INT ile kompleks oluşturması ve daha sonra bu kompleksin kloroform fazına ekstraksiyonunu esas alır. Optimum çalışma pH'ı 5.5-7.5 aralığındadır. Ekstrakte edilen kompleks 560 nm'de maksimum absorpsiyon yapmıştır. Bu yöntem içme sularında vanadyum (V)'in $3\mu g L^{-1}$ ya da daha yüksek derişimde olduğu değerlerde ön deriştirme yapılmasına gerek kalmadan tayinine olanak sağlamaktadır. Suda bulunan 30'dan fazla iyon arasında sadece Ca (II) iyonu bozucu etki göstermiştir. Bu iyonun bozucu etkisi CaF_2 şeklinde çöktürülerek giderilmiştir. 40 kat aşırı vanadyum (IV) bulunan bir ortamda aynı çalışma tekrarlanmış ve vanadyum (V) tayininde bozucu bir etki gözlenmemiştir. Bu yöntem sonrasında çeşme suyu ve mineral suları gibi model karışımlara uygulanmıştır. Beer Kanunu 40 mL sulu faz içerisinde $15\mu g$ vanadyum (V) tayinine izin vermektedir. $6.3 \mu g L^{-1}$ vanadyum (V) tayininde bağıl standart sapma değeri % 6.5-23.2 arasında bulunmuştur.

Wuilloud vd (2000), vanadyumun ön deriştirilmesi ve tayini için 2-(5-bromo-2piridilazo)-5 dietil amino fenol (Br-PADAP) ile vanadyumun kompleksinin, Amberlit XAD-7 kolonunda tutunmasını incelemişlerdir. pH=3.7'de çalışılmıştır. Vanadyum kolondan nitrik asitle geri alınmış, zenginleştirme faktörü 75 olarak bulunmuştur. 50 mL sulu çözelti için tayin sınırı $0.04 \mu g mL^{-1}$ bulunmuştur.

He vd (1999), vanadyumun 4-2-piridilazo-rezorsinol (PAR) ve hidrojen peroksit ile reaksiyonu esasına dayanan seçimli ve hassas bir spektrofotometrik yöntem geliştirmişlerdir. Oluşan kompleksin dalgaboyu maksimumu 542 nm olarak bulunmuştur. Vanadyum-PAR kompleksinin molar absorbtivitesi , $1.85.10^4 L mol^{-1}cm^{-1}$ olarak belirlenmiştir. Yöntemin tayin sınırı $0.0028\mu g mL^{-1}$ 'dir. Bu analitik yöntem çelik içerisinde bulunan vanadyumun

taininde uygulanmıştır. Aynı zamanda bu yöntem ile tayinde karışabilecek elementlerin ön ayırma işlemi ile uzaklaştırılmasına gerek yoktur. Bu yöntem, H₂O₂ varlığında PAR ile toplam vanadyum miktarının spektrofotometrik tayinine uygulanmıştır.

Costa vd (1998) yaptıkları çalışmada vanadyum (IV) ve vanadyum (V)'in birlikte bulunduğu ortamda vanadyum (IV)'in tayin edilmesini amaçlamıştır. Yöntem vanadyum (IV)'ün eklenen Fe³⁺ ile vanadyum (V)'e yükseltgenmesi ve oluşan Fe²⁺'nin spektrofotometrik olarak 2-(5-bromo-2piridiazol)-5 dietil amino fenol (Br-PADAP) ile tayinine dayanır. Fe²⁺ - Br-PADAP kompleksi çok hızlı oluşur ve molar absorpsiyon katsayısı çok büyüktür. Molar absorpsiyon katsayısı 2.80.10⁴ L mol⁻¹ cm⁻¹ olarak bulunmuştur.

Ahmed ve Banoo (1998), endüstriyel, biyolojik, çevresel ve toprak örneklerindeki vanadyumu spektrofotometrik olarak tayin etmişlerdir. 1,5-difenil karbazid kompleksleştirici olarak kullanılmıştır. Vanadyum (V), 1,5-difenil karbazid (DPCH) ile düşük asidik koşullarda (pH=4.0-5.5) ve % 50 aseton bulunan ortamda kırmızı-mor renkli kompleks oluşturmakta ve kompleksin dalgaboyu maksimumu 531 nm'dir. Molar absorpsiyon katsayısı ve Sandells indeksi değerleri sırasıyla 4.23.10⁴ L mo⁻¹ cm⁻¹ ve 10 ng cm⁻² olarak bulunmuştur. 1:3 oranında hazırlanan vanadyum (V); şelat kompleksleri için 0.1-30 µg mL⁻¹ konsantrasyon aralığında lineer kalibrasyon grafikleri hazırlanmıştır. Reaksiyon bir anda gerçekleşir ve 48 saat boyunca absorpsiyon sabit kalır. Vanadyum (V)'in 1µg mL⁻¹ olduğu ortamda 50 katyon-anyon ve kompleksleştirici ajan var iken bozucu etki araştırılmıştır. Yötem pek çok standart ve referans materyale, çevre sularına, biyolojik örneklere, toprak örneklerine, vanadyum (IV) ve vanadyum (V) içeren sentetik karışımlara uygulanmıştır. Yöntem yüksek doğruluk ve kesinliktedir (0.5µg mL⁻¹ için s=±0.01).

Adachi vd (1997) su ve hava örneklerinde vanadyum tayinini için grafit atomlaştırıcı atomik absorpsiyon spektrofotometrisi kullanmıştır. Tayin öncesi vanadyum amonyum-1-pyrrolidine carbodithioate (APDC) ile kompleksleştirilmiş ve ksilen ile özütlenmiştir. Elde edilen bu ekstrakt AAS ile ölçülmüştür. Vanadyumun çeşitli çevre örneklerine eklenmesiyle elde edilen geri kazanımlar % 98.5-% 104.4 arasında değişmektedir.

Bayshia ve Barkataki, (1980), vanadyum (IV)'ün spektrofotometrik tayininde önce Fe^{3+} çözültisi ile vanadyum(IV)'ü vanadyum(V)'e yükseltgemektir. Oluşan Fe^{2+} ise 1,10-phenonthroline ile tayin edilir. Böylece indirekt olarak ortamda bulunan vanadyum (IV) tayin edilir. Bir başka çalışmada da aynı metot 1,10-phenonthroline yerine 2-2' Bipyridil reaktifi kullanılarak uygulanmıştır.

5. DENEYSEL BÖLÜM

5.1. Ölçüm Sistemleri

5.1.1. UV- Spektrofotometresi

Bu çalışmada, vanadyum tayini spektrofotometrik olarak gerçekleştirildi. Bu amaçla Shimadzu UV-1601 model spektrofotometre kullanıldı (Şekil 5.1). Vanadyum tayini, vanadyum ile pirokateşol morunun oluşturduğu kompleksin maksimum absorptans gösterdiği 350 nm’de absorptans ölçümü gerçekleştirildi.



Şekil 5.1. UV spektrofotometre cihazı

5.1.2. Diğer aletler

Tez çalışması boyunca kütle ölçümleri 0.1 mg’a duyarlı Precisa marka analitik terazi ile gerçekleştirilmiştir.

Ön denemelerde kullanılan örnek çözeltilerinin ve gerçek numunelerinin analiz öncesi pH ölçümleri HANNA instruments pH 211 model cam elektrodlu pH metre ile yapılmıştır.

Çeşitli amaçlarla mikrolitre ölçeğinde çözelti aktarmalarında Labart marka (0-100 µl ve 100-1000 µl) ayarlanabilen mikropipetler kullanılmıştır.

5.2. Kullanılan Reaktif ve Çözeltiler

Tez çalışması boyunca çalışmada kullanılan bütün kimyasallar en azından analitik saflıktadır. Çalışma boyunca çözeltilerin hazırlanmasında ters ozmos yöntemiyle elde edilen (Human corporation, Seoul, Korea) ultrapure saflıkta su ($18.2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$) kullanılmıştır.

5.2.1. Vanadyum (V) stok çözeltisinin hazırlanması

V_2O_5 (merck) maddesinden 0.08927 g alınıp üzerine birkaç damla derişik H_2SO_4 eklenerek çözüldü ve sonra 50 mL'ye saf su ile seyreltildi. Elde edilen vanadyum stok çözeltisinde vanadyum (V) derişimi $1000 \mu\text{g mL}^{-1}$ 'dir. Bu çözeltiden 5 mL alınıp 50 mL'ye saf su ile tamamlanarak çalışmalarda kullanılan $100 \mu\text{g mL}^{-1}$ derişimli ara stok çözelti hazırlanmıştır. Daha seyreltik çözeltiler çalışma öncesi taze olarak hazırlanarak kullanılmıştır.

5.2.2 Vanadyum (IV) stok çözeltisinin hazırlanması

Vanadin (IV)-oxidsulfattan ($\text{VO}\cdot\text{SO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$, merck) bir miktar alıp 110°C 'de etüvde bir saat kurutuldu. Daha sonra 0.2484 g vanadin (IV)-oksi sulfat penta hidrat tartıldı ve 0.1 M HCl ile çözüldü ve 50 mL'ye 0.1 M HCl ile tamamlandı. Vanadyum (IV) ana stok çözeltisindeki vanadyum derişimi $1000 \mu\text{g mL}^{-1}$ 'dir. Çalışmalarda $100 \mu\text{g mL}^{-1}$ derişimindeki vanadyum (IV) ara stok çözeltisi kullanıldı. Daha seyreltik çözeltiler çalışma öncesi taze olarak hazırlanarak kullanılmıştır.

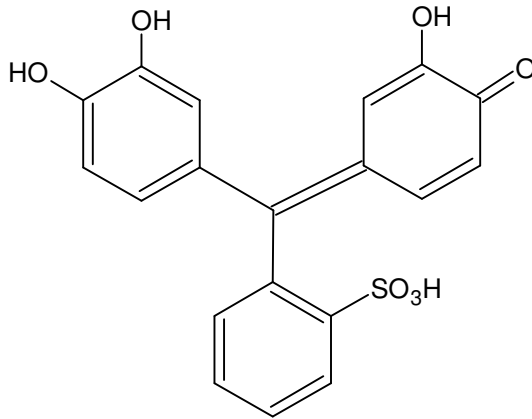
5.2.3. pH= 3 tamponu

pH 3 tampon çözeltisini hazırlamak için 15.59 g $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tartıldı ve 500 mL' lik behere konuldu. Üzerine yaklaşık 490 mL saf su ilave edildi. % 85'lik H_3PO_4 (merck), pH=3 oluncaya kadar damla damla eklendi (Yaklaşık 0.65 mL kadar). Çözeltinin hazırlanması boyunca pH değişimi pH metre ile izlendi. Sonra bu çözelti saf suyla 500 mL'ye tamamlandı.

5.2.4. % 0.01'lik pirokateşol moru çözeltisi

Kompleksleştirici olarak kullanılan pirokateşol moru çözeltisi hazırlamak için 0.01 g katı pirokateşol moru (PV), (merck) tartıldı. Behere alınıp saf su ile çözüldü. Daha sonra 100 ml'lik balon jöjeye aktarılarak saf su ile tamamlandı. Pirokateşol morunun açık

Şekil 5.2 Pirokateşol moru (PV)'nin açık formülü



formülü Şekil 5.2'de verilmiştir. Pirokateşol moru vanadyum ile 1:2 ve 1:3 oranlarında kompleksler vermektedir (Abou El-Nasr 1992).

5.2.5. % 0.001 KMnO_4

Vanadyum (IV)'ü Vanadyum (V)'e yükseltgemek için 0.1 g KMnO_4 (merck) tartıldı ve 100 mL'ye saf su ile seyreltildi. Hazırlanan % 1'lik KMnO_4 çözeltisinden 1 mL alınarak 100 mL'ye tekrar seyreltildi. Ve sonuçta yükseltgeme amacıyla kullanılan % 0.001'lik KMnO_4 çözeltisi hazırlanmış oldu.

5.3. Vanadyum (V) ve Toplam Vanadyum (IV+V) Tayini

5.3.1. Vanadyum (V) tayini

Vanadyum (V) tayini, vanadyum-pirokateşol moru (V-PV) kompleksinin spektrofotometrik ölçümüne dayanır. 10-40 µg vanadyum (V) üzerine 2 mL pH 3 tamponu ilave edildi. Bunun üzerine % 0.01'lik pirokateşol moru çözeltisinden 1mL ilave edilerek balon jojeye aktarıldı ve son hacim 10 mL oluncaya kadar saf su ilave edilerek kompleksin oluşumu için 5 dakika bekletildi. Oluşan kompleksin maksimum absorbans gösterdiği dalga boyu olan 350 nm'deki absorbans değeri okundu. Kalibrasyon grafiğinde kullanılan standard vanadyum (V) çözeltileri de aynı işlemle artan miktarlarda vanadyum (V) içerecek şekilde hazırlandı.

Kalibrasyon doğrusu ve analiz çözeltisinin absorbans ölçümünden vanadyum derişimi bulundu.

5.3.2. Toplam vanadyum tayini

Vanadyum (V) tayininin gerçekleştirildiği koşullarda vanadyum (IV) tayin edilememiştir. Bu sebeple vanadyum (IV) tayini için önce vanadyum (IV) türlerinin vanadyum (V) yükseltgenme basamağına yükseltgenmesi gerekmektedir. Bu çalışmada yükseltgen olarak $KMnO_4$ kullanılmıştır.

Vanadyum (V)/vanadyum (IV) karışımının üzerine önce % 0.001'lik $KMnO_4$ çözeltisinden 1 mL, sonra 0.001 M HCl'den 2 damla ilave edildi. Daha sonra çözeltiye 2-3 mL saf su ilave edildikten sonra çözelti 100°C'ye ayarlanmış ısıtıcı tabla üzerinde 15 dakika kaynatıldı. Isıtıcıdan alınan örnekler soğutulduktan sonra vanadyum (V) için yukarıda verilen işlem uygulandı.

Bulunan toplam vanadyum derişiminden, aynı karışımında ön-yükseltgeme yapılmadan vanadyum (V) tayini gerçekleştirilerek elde edilen derişim çıkarılarak vanadyum (IV) derişimi bulundu.

5.4. Gerçek Numunelerde Vanadyum Tayini

Bu çalışmada önerilen yöntem musluk suyu, karabiber ve kömür numunelerindeki toplam vanadyum tayinine uygulandı.

5.4.1. Çeşme suyu

Laboratuvarımızın musluğu birkaç dakika akıtıldıktan sonra alınan numuneye her hangi bir ön işlem uygulamadan Bölüm 5.3.2’de verilen işlem uygulandı.

5.4.2. Karabiber

Marketten alınan sofralık bir toz karabiber örneği 110°C’deki etüvde kurutulduktan sonra 50 mL’lik bir beher içinde, ± 0.1 mg duyarlılıkla 80-110 mg tartıldı. Karabiber üzerine $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}_2:\text{HClO}_4$ (2:1:1) oluşan karışımdan 2 mL eklendi. Ağzı saat camı ile kapatıldıktan sonra bir ısıtıcı tabla üzerinde 80-90 °C’da kuruluğa kadar ısıtıldı. Bu işlem 3 defa tekrarlandı. Yaş kalıntı üstüne 2-3 mL su eklendi ve pH’ı NaOH ile nötrleştirildi. Elde edilen çözeltiye Bölüm 5.3.2’de verilen işlem uygulandı.

5.4.3. Kömür

Denizli-Tavas’taki kömür yataklarından alınan kömür numunesi toz haline getirildikten sonra, etüvde 110°C ‘da kurutuldu. Bu toz kömür numunesinden 100-200 mg alarak ± 0.1 mg duyarlılıkla tartıldı. Kömürden vanadyumun ekstraksiyonu için, karabibere uygulanan yöntem kullanıldı. Kömürde çözünmeyen kısım süzülerek ayrıldı. Daha sonra bu süzüntüye Bölüm 5.3.2’deki işlem uygulandı.

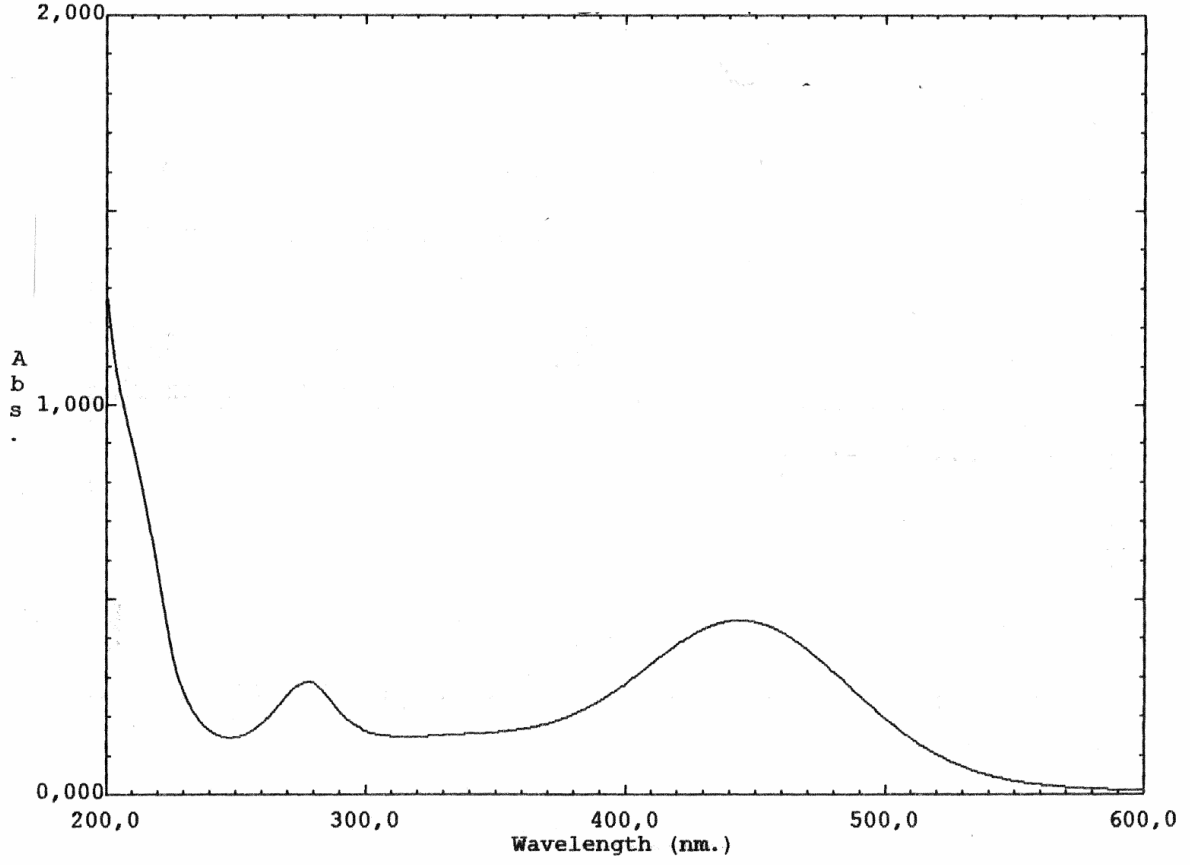
5.5. Deneysel Bulgular ve Tartışma; Spektrofotometrik Vanadyum Tayini ve Türleme

Spektrofotometrik vanadyum tayini ve türlemesi için uygun ligant seçimi önemlidir. Seçilecek ligant vanadyum (V) ve vanadyum (IV) türlerinden yalnızca birisi ile kompleks vermeli veya ligant vanadyum türleri ile farklı dalga boylarında absorpsiyon yapmalıdır. Bunun dışında seçimlilik pH veya maskeleyici reaktif yardımıyla sağlanabilir. Bu bilgiler çerçevesinde seçimli vanadyum tayini (türleme) için ligant türü, pH gibi çeşitli değişkenler optimize edildi.

5.5.1. Ligand seçimi ve ligand derişiminin vanadyum (V)-PV kompleksi üzerine etkisi

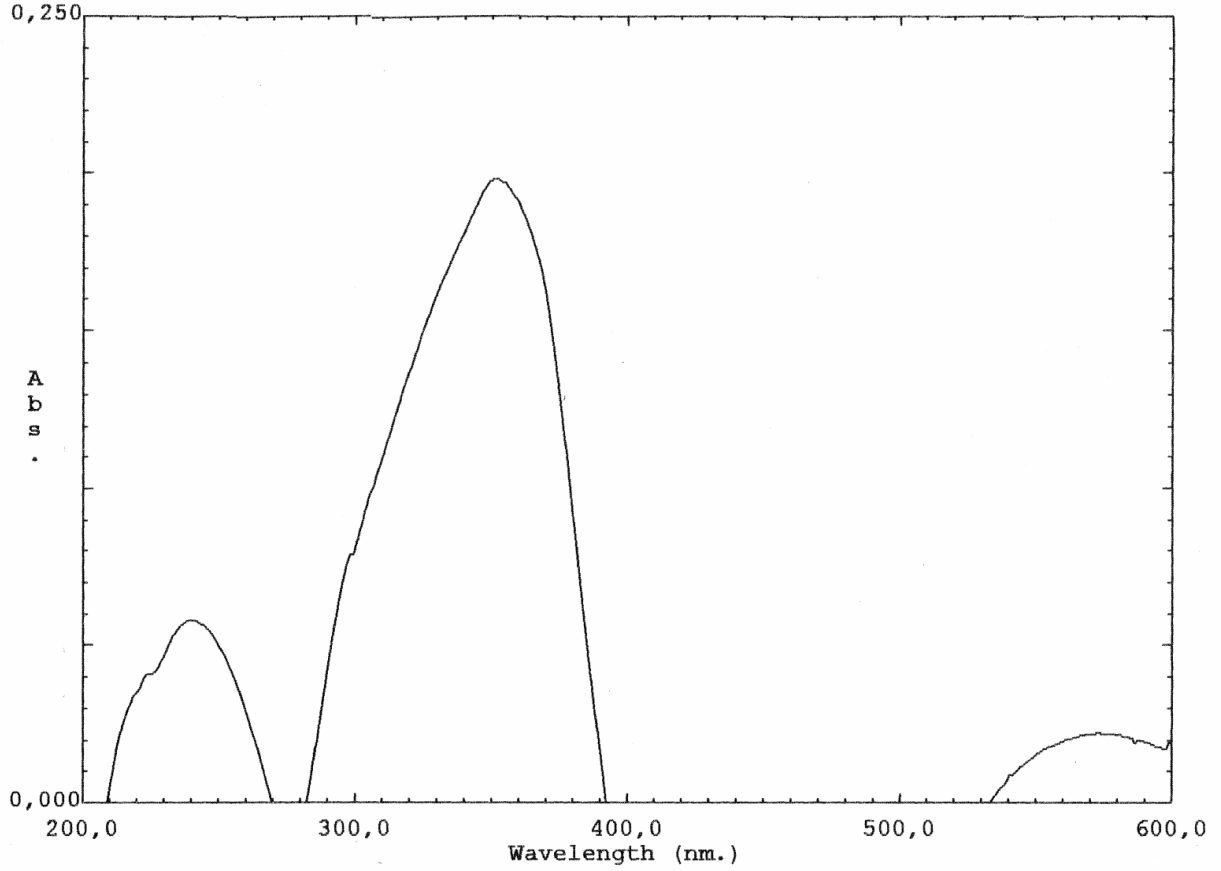
Vanadyum (V) tayini için önce 8-hidroksikinolinin (oksin) kullanılabilirliği değerlendirildi. Ancak olumlu bir sonuç elde edilemedi. Sonra pirokateşol morunun (Pyrocatechol violet, PV) kullanılabilirliği araştırıldı.

Ligant olarak PV'nin vanadyum (V) kompleksini incelemeyden önce PV çözeltisinin spektrumu alındı (Şekil 5.3). Görüldüğü gibi PV'vin iki dalgaboyu maksimumu bulunmaktadır. Bunlar düşük duyarlılıklı (280 nm) ve göreceli olarak yüksek duyarlılıklı (444 nm) iki piki şekil 5.3'den görülmektedir.



Şekil 5.3 %0.001'lik PV çözeltisinin spektrumu

Pirokateşol moru ile vanadyum (V) tayini için, pH 3'e ayarlanmış asidik çözeltideki VO_2^+ formunda bulunan vanadyum(V) türünün kompleksi oluşturuldu ve kompleksin spektrumu alındı (Şekil 5.4).



Şekil 5.4 Vanadyum (V)-PV kompleksinin UV-görünür bölge spektrumu

Şekil 5.4'ten görüldüğü gibi kompleksin dalga boyu maksimumu 350.0 nm'de bulunmuştur.. Aynı bileşiğe ait diğer dalga boyu 242.0 nm'de gözlenmektedir. Ancak bu dalga boyunda duyarlık düşüktür. Daha sonraki, çalışmalarda vanadyum (V) tayini için 350.0 nm seçildi.

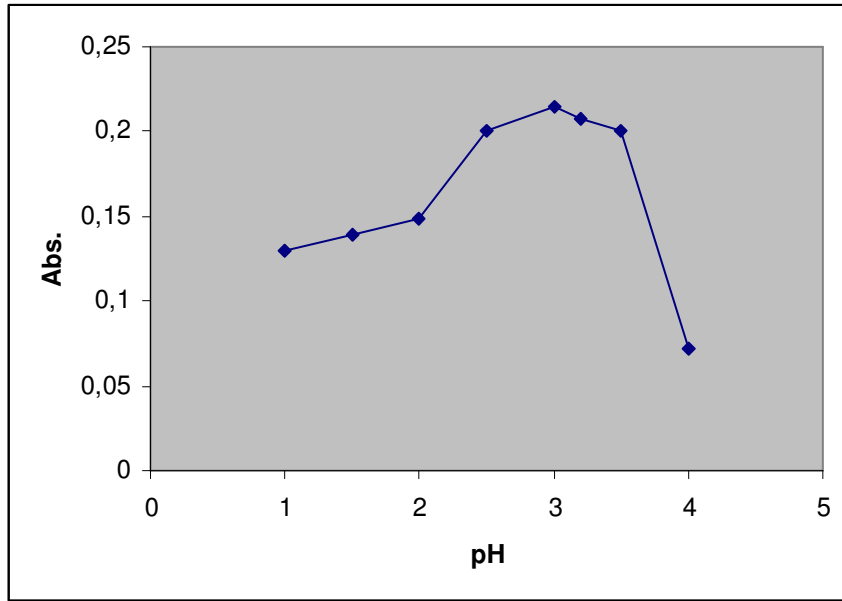
Diğer yandan PV ile vanadyum (V)-PV kompleksinin dalga boyu çakışma veya bir interferens olmadığı Şekil 5.3 ve Şekil 5.4'ün karşılaştırılmasından anlaşılmaktadır.

PV derişiminin kompleksin absorbansı üzerine etkisi değerlendirildi. Deneysel sonuçlara göre %0, %0.001 ve %0.01'lik PV içerecek şekilde hazırlanan çözeltilerin 350.0 nm'deki absorbansları sırasıyla 0.000, 0.295 ve 0.263 absorbans değerleri okunmuştur. Buna göre çalışmalarda %0.001 PV içerecek şekilde analiz çözeltileri hazırlandı.

Kompleksün absorbansı üzerine Triton X-100 ve sodyum dodesilsülfat gibi yüzey aktif maddelerin etkisi de incelendi ancak olumlu bir sonuç alınmadı.

5.5.2. Vanadyum (V)-PV kompleksi üzerine pH etkisi

Vanadyum (V)-PV kompleksinin kantitatif oluşumu için pH etkisi incelendi. Bunun için $2 \mu\text{g mL}^{-1}$ vanadyum (V) içeren çözeltinin pH'ı 1-9 arasında değiştirildi. Bu amaçla derişik NH_3 ve HCl kullanıldı. İstenilen pH ayarı yapıldıktan sonra çözeltiye %0.01'lik PV çözeltisinden 1 mL eklendi. Son hacim 10 mL'ye saf su ile tamamlandı. 5 dakika beklendikten sonra oluşan kompleksün absorbans değerleri okundu (Şekil 5.5).

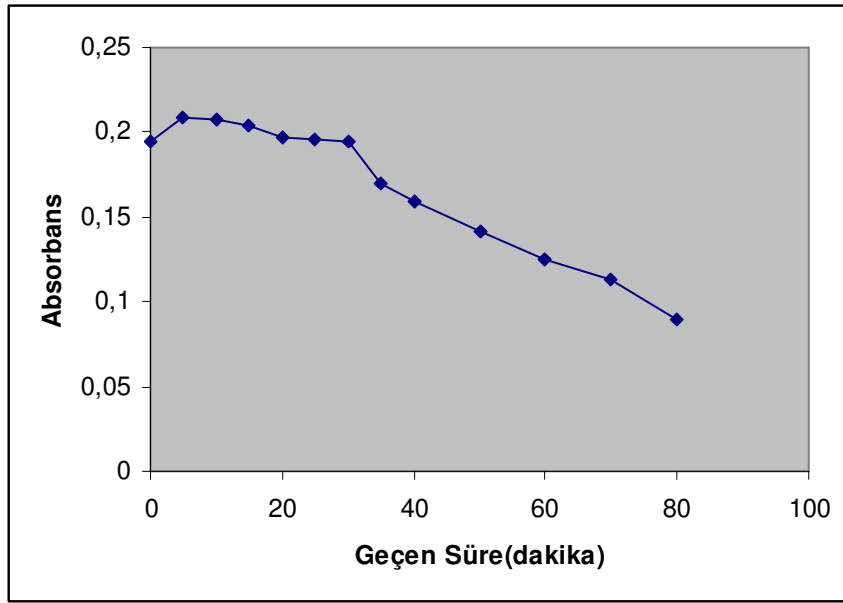


Şekil 5.5 Vanadyum (V)-PV kompleksinin oluşumuna pH etkisi ($\lambda=350.0\text{nm.}$, $2 \mu\text{g mL}^{-1}$ Vanadyum (V))

pH 2.5 ile 3.2 arasında önemli bir absorbans değişimi olmamaktadır. pH 3.2'den sonra absorbans düşmektedir. pH 5'den sonra 350 nm'deki dalgaboyu maksimumu yani piki kaybolmaktadır. Bu da anlaşılabilir bir sonuçtur. Çünkü artan pH ile vanadyum (V), VO_2^+ formundan VO_3^- formuna dönüşmektedir (Web-1). Muhtemelen PV ile VO_3^- arasında etkileşme olmamaktadır.

5.5.3 Vanadyum(V)-PV kompleksinin bozunma süresi

2 $\mu\text{g mL}^{-1}$ Vanadyum (V) alınarak bir behere konuldu. Çözeltinin pH'ı 2,5'e ayarlandı ve üzerine 1 mL %0.01'lik PV çözeltisinden ilave edildi. Çözelti saf su ile 10 mL'ye seyretildikten sonra 350 nm'de absorbans okundu. Kompleksin kararlılık süresini belirlemek için çeşitli sürelerde absorbans değerleri okundu (Şekil 5.6).



Şekil 5.6 Vanadyum (V)-PV kompleksinin zamanla absorbansındaki değişim (pH=3, $\lambda=350.0$ nm., 2 $\mu\text{g mL}^{-1}$ Vanadyum (V))

Şekil 5.6'dan da görüldüğü gibi oluşan kompleks kararlılığını uzun süre koruyamamaktadır. 35. dakikadan sonra absorbans değerleri giderek azalmaktadır. Bu yüzden absorbans okunması ligant ilavesinden sonra ilk yarım saat içerisinde gerçekleştirilmelidir.

5.5.4 Yabancı iyon etkileri

Çalışmada çeşitli numunelerde vanadyum tayini yapılacağından, ortamda farklı iyonlarda bulunacağı beklenir. Bu iyonların kompleksin absorbansı üzerinde etkisi incelendi ve sonuçlar katyonlar için Tablo 5.1 ve anyonlar için 5.2'de verildi. Tablo 5.1'den görüldüğü gibi alkali ve toprak alkali metallerin (Ca^{2+} istisna) yüksek derişimlerine kadar yöntem başarı ile kullanılabilir. 100 $\mu\text{g mL}^{-1}$ Co, Mn, Ni, Zn ve Al derişimlerine kadar kompleks

absorbansı etkilenmemektedir. Buna karşılık Fe^{2+} , kompleksin absorbansını hemen hemen yok etmekte ve geri kazanma değerlerini çok düşürmektedir. Bu etki $5 \mu\text{g mL}^{-1}$ itibaren görülmektedir. Buna karşılık Fe^{3+} iyonları $5 \mu\text{g mL}^{-1}$ sonra geri kazanma değerlerini arttırmaktadır. Yani pozitif hataya sebep olmaktadır. Bu negatif ve pozitif hatalar izleyen bölümde tartışılmıştır.

Tablo 5.1 Çeşitli Katyonların Vanadyum Tayinine Etkileri (pH=3, $\lambda=350.0 \text{ nm.}$, $1 \mu\text{g mL}^{-1}$ Vanadyum (V))

Matriks iyon	Eklenen Miktar ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	% R	Matriks iyon	Eklenen Miktar ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	% R
Mg^{2+} ($Mg(NO_3)_2$)	100	106.8	Fe^{3+} ($FeCl_3$)	5	98.9
	200	103.4		10	127.8
	500	96.5		20	204.1
	1000	85.2		50	383.5
Na^+ ($NaCl$)	100	95.4	Fe^{2+} ($FeSO_4$)	5	1.0
	200	100.0		10	1.1
	500	95.4		100	4.1
	1000	111.4		500	26.8
K^+ (KNO_3)	100	104.5	Ni^{2+} ($Ni(NO_3)_2$)	100	102.1
	200	97.7		250	93.8
	500	95.4		500	80.4
	1000	98.9			
Ca^{2+} ($CaCl_2$)	100	103.4	Zn^{2+} ($Zn(NO_3)_2$)	100	108.2
	200	79.5		250	108.2
	500	62.5		500	82.5
Mn^{2+} ($MnSO_4$)	100	95.9	Al^{3+} ($Al(NO_3)_3$)	100	102.2
	250	91.8		250	90.1
	500	78,4		500	82.4
			Co^{2+} ($Co(NO_3)_2$)	100	105.5
				250	110.9
				500	128.6

5.5.5. Vanadyum (V)-PV kompleksinin tayinine demir iyonu etkisi

Tablo 5.1'den görüldüğü gibi $5 \mu\text{g mL}^{-1}$ Fe^{3+} 'den sonra geri kazanma değerlerini arttırırken, Fe^{2+} 'de geri kazanma değerlerini önce negatif yönde etki etmiştir. Ancak

Tablo 5.2 Çeşitli Anyonların Vanadyum Tayinine Etkileri (pH=3, $\lambda=350.0 \text{ nm.}$, $1 \mu\text{g mL}^{-1}$ Vanadyum (V))

Matriks İyon ve İyonun Tuzu	Eklenen Miktar ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	% R
CO_3^{2-} (Na_2CO_3)	5	82.9
	10	74.5
	50	53.2
	100	38.3
PO_4^{3-} (NaH_2PO_4)	100	98.9
	500	93.6
	750	85.1
	1000	76.6
SO_4^{2-} (Na_2SO_4)	100	100.0
	500	104.3
	750	85.1
	1000	82.9

Artan Fe^{2+} derişimiyle geri kazanma değerleri tekrar artış göstermektedir. Bize göre düşük Fe^{2+} derişimlerinde vanadyum (V) ile Fe^{2+} bir redoks tepkimesi vererek vanadyum (IV)'e indirgenmekte ve bu yüzden artan Fe^{2+} derişimiyle geri kazanma değerleri tekrar artış göstermektedir. Fe^{3+} 'ün PV ile kompleks verdiği bilinmektedir ve bu kompleksin vanadyum (V)-PV kompleksinin absorbansının alındığı 350.0 nm civarına kadar uzanan zayıf pikleri vardır (Nascimento vd 2006). Bu sebeple artan Fe^{2+} derişimiyle Vanadyum (V)-PV kompleksine ait absorbanslarda artış beklenir.

Yukarıda belirtilen nedenlerden dolayı bu tez kapsamında önerilen yöntem ile vanadyum tayinin de demir etkisi çok önemlidir. Üstelik çelikte demir tayini önemli bir ihtiyaçtır. Ayrıca sıklıkla vanadyum tayininin yapıldığı bilinmektedir. Toprak ve sedimentte de demir bulunur.

Bu sebeplerle demir girişiminin önlenmesi gerekir. Bu yüzden demir etkisinin giderilmesi için bazı çalışmalar yapıldı.

5.5.5.1. Çöktürme yöntemi

Çok düşük derişimlerde dahi Fe^{3+} ve Fe^{2+} 'nin olumsuz etki gösterdiği anlaşılmaktadır. Öncelikle Fe^{3+} 'ün ortamdaki uzaklaştırılması gerekmektedir. Vanadyum üzerine artan derişimlerde Fe^{3+} eklendi ve yöntem uygulandı. Tablo 5.3'de verildiği gibi absorbas değerleri artan Fe^{3+} derişimi ile artmaktadır. Fe^{3+} 'ün etkisini gidermek için Fe^{3+} iyonlarının hidroksiti halinde çöktürülmesi düşünüldü. Bunun için vanadyum ve Fe^{3+} içeren çözeltiye amonyak ilavesi ile çözelti pH'ı 6'ya getirildi ve Fe^{3+} iyonlarının çöktürülmesi için 10 dakika beklendi. Çökelek santrifüj ile çözeltiden uzaklaştırıldı. Üstte kalan çözeltiye yöntem uygulanarak Vanadyum (V) tayin edildi. Sonuçlar Tablo 5.3 de özetlenmiştir.

Tablo 5.3 Demirin ön-çöktürülmesi ile vanadyum tayini (N=3, pH=3, $\lambda=350.0$ nm., $1 \mu\text{g mL}^{-1}$ Vanadyum (V))

$Fe^{3+} \mu\text{g mL}^{-1}$	% R*	% R ($\pm s$)**
5	108.6	-
10	136.5	95.3 \pm 4.2
20	273.1	17.2 \pm 2.1
30	-	18.9 \pm 1.8

*Demir Çöktürmesiz **Demir Çöktürüldükten sonra

Elde edilen sonuçlara göre Vanadyum (V) in 10 katı kadar Fe^{3+} 'ün çöktürme ile ortamdaki uzaklaştırılması ile vanadyum (V)-PV kompleksinin absorbası hemen hemen değişmemiştir. Ancak artan demir miktarıyla absorbas değerleri dolayısı ile geri kazanma değerleri hızla düşmüştür. Bunun sebebi muhtemelen oluşan $Fe(OH)_3$ çökeleğidir. Çünkü $Fe(OH)_3$ çökeleği vanadyum (V) iyonlarını birlikte çöktürdüğü çok iyi bilinmektedir (Mizuike 1983).

5.5.5.2. Fe^{3+} 'ü maskeleyici çalışmaları

Fe^{3+} 'ün etkisini gidermek için bazı maskeleyici reaktiflerin etkisi değerlendirilmiştir. Tablo 5.4'ten görüldüğü gibi CH_4N_2S ve $Na_2 S_2O_3 \cdot 5H_2O$ varlığında geri kazanma değerleri % 85-91 arasında bulunmuştur. Bu sonuç ancak $10 \mu\text{g mL}^{-1}$ Fe^{3+} derişimi için geçerlidir.

Çalışma $10 \mu\text{g mL}^{-1}$ 'den $30 \mu\text{g mL}^{-1}$ aralığında da tekrarlandığında maskeleyicilerin herhangi bir etkinliği görülmemiştir.

Tablo 5.4 Vanadyum Tayininde Fe^{3+} Etkisinin Giderilmesinde Bazı Maskeleyici Reaktif Etkileri (N=3, pH=3, $\lambda=350.0 \text{ nm.}$, $1 \mu\text{g mL}^{-1}$ Vanadyum (V))

$\text{Fe}^{3+} \mu\text{g mL}^{-1}$	Maskeleyici reaktif	% R ($\pm s$)
10	SCN^-	147.7
10	PO_4^{3-}	180.5 ± 3.5
10	$\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$	90.8 ± 1.9
10	$\text{Na}_2 \text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	85.4 ± 4.1
10	$\text{Na}_2 \text{C}_2\text{O}_4$	125.8 ± 3.1
10	F^-	175.0 ± 2.5
10	EDTA	204.8 ± 6.0

5.6. Toplam Vanadyum (Vanadyum (V) +Vanadyum (IV)) Tayini

Buraya kadar elde edilen bulgulardan vanadyum (V), PV ile spektrofotometrik olarak vanadyum (IV) yanında seçimli olarak tayin edilebilmektedir. Bunun üzerine vanadyum (IV)'ü vanadyum (V)'e yükseltgeyerek toplam vanadyum tayininin yapılabilme olasılığı değerlendirildi. Bunun için H_2O_2 , Ce^{4+} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ve KMnO_4 gibi çeşitli yükseltgen reaktiflerin etkisi çalışıldı. Ön denemelerden ve literatür bilgilerinden KMnO_4 ile olumlu sonuçlar alınabileceği düşüncesiyle KMnO_4 etkisi detayda incelendi.

5.6.1. Vanadyum (IV) tayinine KMnO_4 etkisi

Vanadyum (IV) tayinine KMnO_4 etkisini incelemeyen önce vanadyum (V) tayinine KMnO_4 etkisi incelendi. Bu amaçla artan deşimde vanadyum (V) içeren çözeltiye %0.001'lik (w/v) KMnO_4 çözeltisi (1 mL) ekleyerek vanadyum (V) absorbans değerleri okundu. Sonuçlar Tablo 5.5'de verilmiştir. Tablo 5.5'den görüldüğü gibi KMnO_4 'ün önemli bir etkisi yoktur.

Tablo 5.5 Vanadyum (V) Tayinine KMnO_4 Etkisi (N=4, 1 mL, % 0,001 KMnO_4 ,2 damla 0.001 M HCl, 2 mL pH=3 Tamponu, 1 mL % 0.01 PV)

Vanadyum (V) μg	% R ($\pm s$)
10	100.7 \pm 2.5
20	101.5 \pm 1.4
30	92.0 \pm 1.5

KMnO_4 'ün toplam vanadyum tayininde etkisini araştırmak için, vanadyum (V) tayininde kullanılan kalibrasyon grafiğinin doğrusal aralığında olacak şekilde vanadyum (V) ve vanadyum (IV) karışımları hazırlandı. Bu çözeltilere 0.1 mL 0.001 M H_2SO_4 ve 1 mL %0.001'lik (w/v) KMnO_4 çözeltileri eklendi. Bu çözeltilere 2 mL su ilave edilerek 15 dakika kaynatıldı. Kaynatma sırasında ara-sıra çözeltiler çalkalandı. Oda sıcaklığına soğutulduktan sonra çözeltiler pH'ı 3'e ayarlandı. Sonra 1 mL %0.01'lik (w/v) PV ligant çözeltileri eklendi ve çözeltiler hacmi su ile 10 mL'ye tamamlandı. Elde edilen çözeltilerdeki vanadyum (V) absorbansı 350 nm'de okundu. Sonuçlar Tablo 5.6'da verilmiştir.

Tablo 5.6 Toplam Vanadyum Tayini (N=4, 1 mL, %0.001 KMnO_4 ,2 damla 0.001 M HCl, 2 mL pH=3 Tamponu, 1 mL %0.01 PV)

Eklenen, μg			Bulunan, μg	% R ($\pm s$)
V(V)	V(IV)	V(V)+V(IV)	V(V)+V(IV) μg	
10	-	10	10.2	102.1 \pm 2.7
20	-	20	19.6	98.3 \pm 3.1
30	-	30	30.2	100.6 \pm 1.6
40	-	40	40.0	100.0 \pm 2.3
-	10	10	9.2	91.9 \pm 2.5
-	20	20	21.0	105.1 \pm 4.1
10	10	20	20.6	102.7 \pm 2.1
10	20	30	30.4	101.5 \pm 3.0
20	20	40	39,6	99,1 \pm 2,5

Tablo 5.6’da verilen değerlerden vanadyum (V), vanadyum (IV) ve toplam vanadyum çözeltilerinden tayinlerde kantitatif geri kazanma değerleri elde edilmiştir. Yani toplam vanadyum tayininde KMnO_4 ’ün başarı ile kullanılabileceği anlaşılmaktadır.

Toplam vanadyum tayininde vanadyum (V) ve vanadyum (IV) karışımından vanadyum tayininde artan vanadyum (IV) etkisi de araştırılmıştır. Tablo 5.7’de verilen sonuçlara göre vanadyum (V) / vanadyum (IV) oranı 7.5’den sonrasında hata %10’u aşmaktadır

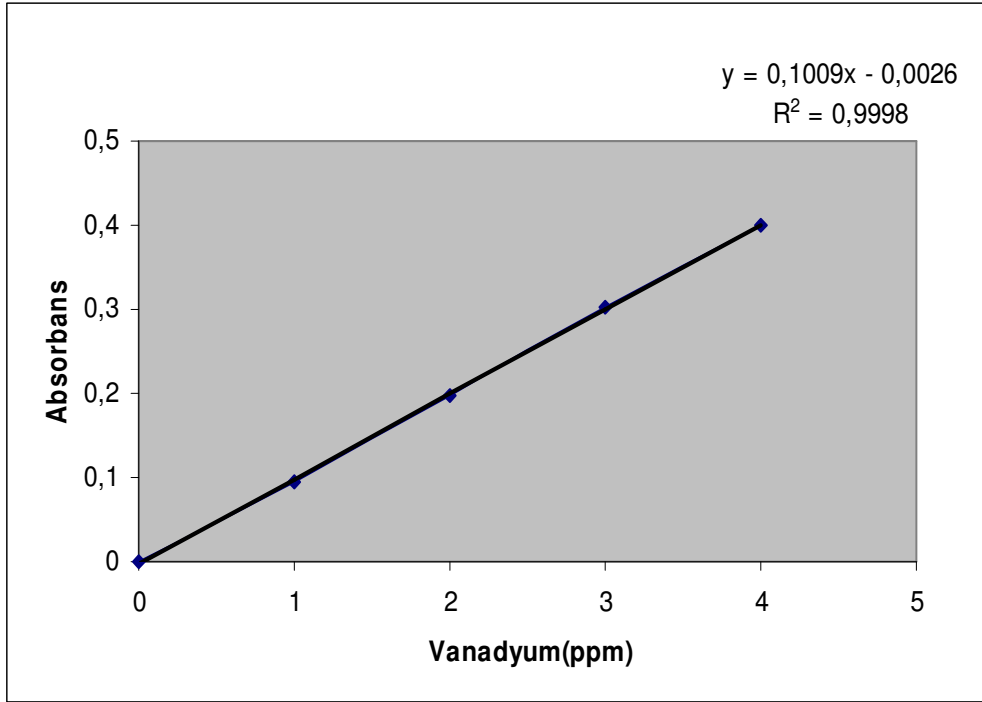
Tablo 5.7 Toplam Vanadyum Tayininde Vanadyum(V)/Vanadyum (IV) Oranının Etkisi (2 mL pH=3 tamponu ,1 ml %0.01 PV, N=4)

V(V) μg	V(IV) μg	%R ($\pm s$)
20	10	101.7 \pm 2.1
20	20	107.2 \pm 3.3
20	50	108.3 \pm 1.3
20	100	107.8 \pm 1.7
20	150	108.9 \pm 4.0
20	200	111.1 \pm 3.5
20	250	116.2 \pm 5.2

5.7. Analitik Değerlendirme

Yöntemin gözlenebilme sınırının tayini için vanadyum içermeyen 8 paralel kör örnekleri hazırlandı. 2 mL pH=3 tamponu, 1 ml % 0.01 PV çözeltisi 10 mL’lik balon jojeye konuldu üzerine saf su ilave edildi. 350 nm’de her bir örneğin 20’şer defa absorbans değerleri okundu. Gözlenebilme sınırı değeri $0.0379 \mu\text{g mL}^{-1}$ olarak bulundu.

Kalibrasyon doğruları daima reaktif körüne karşı analiz öncesi taze hazırlanan standart çözeltilerle çizdirildi. Bir kalibrasyon doğrusu örneği Şekil 5.7’de verilmiştir. Kalibrasyon doğrusu $A=0.1009 C (\mu\text{g mL}^{-1})-0.0026$ eşitliği ile ifade edilir. Buna göre yöntemin duyarlılığı doğrunun eğimi ile verilmekte olup değeri $0.1009 \text{ mL } \mu\text{g}^{-1}$ ’dır. Molar absorpsiyon katsayısı (ϵ) $5.141 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Spesifik absorbtivite (a) $0.1009 \text{ mL g}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, Sandell duyarlılığı veya indeksi (S) $0.0099 \mu\text{g cm}^{-2}$ olarak hesaplanmıştır.



Şekil 5.7 Vanadyum(V)'in 350 nm'deki kalibrasyon doğrusu

Tablo.5.8'deki verilerden pirokateşol moru ile elde edilen sonuçların, literatürde verilen diğer reaktiflerle elde edilen sonuçların karşılaştırılabilir büyüklükte olduğu belirtilebilir.

Tablo 5.8 Spektrofotometrik Vanadyum(V) Tayini İçin Kullanılan Bazı Yöntemlerin Karşılaştırılması

Kompleksleştirici reaktif	Kalibrasyon aralığı, ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	ϵ $\text{L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$	Gözlenebilme sınırı, $\mu\text{g mL}^{-1}$	Sandell İndeksi, $\mu\text{g cm}^{-1}$	% Hata	% Bağlı Standard Sapma	Kaynak
1,5-Difenil karbazit	0.1-30	4.23×10^4	0.02	0.010		0-1.5	Ahmed ve Banoo 1999
PAR	4-18	2.8×10^3	3	-	± 3	0.8	Abbas vd 2001
PAR	0-3	1.85×10^4	0.0028	-	± 3	0.36	He vd 1999
Br-PADAP (vanadyum (IV))	0.02-2.4	2.8×10^4	0.0055	-	(+2); (-1.4)	<2	Costa vd 1998
PV	0.2-4.0	5.141×10^3	0.0379	0.0099	(± 5)	7.9-2.6	Mevcut çalışma

PAR: 4-(2'-piridozol)resorsinol; Br-PADAP: 2-(5-bromo-2-pridilazo)-5-dietil aminofenol)

5.8. Uygulamalar

5.8.1. Çeşme suyunda vanadyum tayini

Yukarıda önerilen ve optimize edilen spektrofotometrik vanadyum (V) ve toplam vanadyum tayini yöntemi musluk suyuna uygulandı. Bu amaçla laboratuvar musluğunu birkaç dakika akıttıktan sonra alınan 5 mL su numunesine yöntem uygulandı.

Yöntemin doğruluğunu test etmek için standard musluk suyu bulunamadığından standard ekleme yöntemi ile vanadyum (V) tayini gerçekleştirildi. Bunun için, 10 mL'lik balon jöjeye 5 mL çeşme suyu konuldu. pH=3 tamponundan 2 mL ilave edildi. Daha sonra % 0.01'lik PV çözeltisinden 1 mL konuldu ve çözelti hacmi 10 mL'ye saf su ile tamamlandı. Spektrofotometrik ölçüm sonuçlarının değerlendirilmesi ile elde edilen sonuçlar Tablo 5.9'da verilmiştir. Aynı tabloda saf suda standard ekleme sonuçları da verilmiştir. Görüldüğü gibi musluk suyunda bulunan geri kazanma değerleri ile saf suda bulunan geri kazanma değerleri arasında iyi bir uyum vardır. Buna göre yöntemin çeşme suyuna girişimsiz olarak uygulanabileceğini, ancak suyun vanadyum (V) içeriği yöntemin gözlenebilir sınırının altında olduğu anlaşılmaktadır.

Tablo 5.9 Saf Suda ve Çeşme Suyunda Vanadyum (V) tayini (N=4, 5 mL çeşme suyu, 2 ml pH=3 tamponu, 1 ml %0.01 PV)

Eklenen	Bulunan Vanadyum (V) µg		% R	
	Saf Su	Çeşme Suyu	Saf Su	Çeşme Suyu
2.5	2.39	2.47	95.6	98.8
5.0	4.71	4.79	94.2	95.8
10.0	10.02	9.77	100.2	97.7
15.0	15.24	15.08	101.6	100.5
20.0	19.89	18.07	99.4	90.4

Vanadyum (V) tayinine benzer bir çalışma toplam vanadyum için gerçekleştirildi. Bunun için su örneklerine eşit miktarda vanadyum (V) ve vanadyum (IV) türleri eklendi. Toplam

vanadyum tayini için önerdiğimiz işlem uygulandı. Elde edilen sonuçlar Tablo 5.10'da verilmiştir. Sonuçlar hem saf suda hem de çeşme suyunda elde edilen geri kazanma değerlerinin kantitatif ve birbirleri ile uyumlu olduğunu göstermektedir

Tablo 5.10 Saf Su ve Çeşme Suyunda Toplam Vanadyumun Geri Kazanımı(N=4, 5 mL çeşme suyu, , 1 mL, %0.001 KMnO₄ ,2 damla 0.001 M HCl, 2 ml pH=3 tamponu, 1 ml %0.01 PV)

Eklenen	Bulunan Vanadyum (V) µg		% R	
	Saf Su	Çeşme Suyu	Saf Su	Çeşme Suyu
Toplam V µg				
10	10.3	9.4	103.0	94.0
15	15.4	14.6	102.6	97.3
20	19.5	19.4	97.5	97.0

5.8.2. Karabiber numunesinde vanadyum tayini

Yöntemin uygulanmasında pekçok matriks iyonu(Ca²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺) olumsuz etkilemektedir. Bu nedenle bu iyonların bulunmadığı matrikse sahip numunelere yöntemin uygulanması düşünüldü. Bu nedenle organik matrikse sahip, inorganik bileşenlerin düşük derişimde olduğu gıda ürünleri dikkate alındı. Ayrıca literatürden kolesterol düzenleyici etkisi olduğu bilinen karabiberde vanadyum tayini gerçekleştirildi.Karabiber Bölüm 5.4.2'de verilen yonteme göre çözüldükten sonra elde edilen çözeltide vanadyum tayini için bu çalışmada önerilen yöntem (Bölüm 5.3.2.) uygulandı. Öncelikle yöntemin doğruluğu için standard ekleme yöntemi kullanıldı. Elde edilen sonuçlar Tablo 5.11'de verilmiştir.

Karabiberin vanadyum içeriği %95 güven ile 1552±102 (N=8) µg g⁻¹ vanadyum olarak bulunmuştur. Karabiber analizine ait bağıl standart sapma % 7.9 olarak hesaplanmıştır. Literatürde karabiberde vanadyum değerleri 987 µg kg⁻¹ verilmektedir (Myron vd 1977). Bu değer bizim bulduğumuz değerden oldukça düşüktür. Ancak karabiberin vanadyum içerikleri yetiştiği coğrafi bölgeye ve toprağın yapısına bağlıdır. Vanadyum emisyonlarının olduğu bölgelere veya vanadyum tesislerine yakınlık bitkilerin vanadyum içeriğini değiştirmektedir. Bulunan değer büyüktür.Ancak günlük karabiber tüketiminin miktarca çok düşük olduğu düşünülürse, karabiberdeki bu vanadyum derişiminin zararlı olmayacağını düşünmekteyiz.

Tablo 5.11 Karabiberde Toplam Vanadyum Tayini (N=3, 0.01 g karabiber 1 mL, %0.001 KMnO₄, 2 damla 0.001 M HCl, 2 ml pH=3 tamponu, 1 ml %0.01 PV)

Karabiber (g)	Eklenen Toplam Vanadyum (µg)	Bulunan Toplam Vanadyum (µg)	% R
0.01	-	15.5	
0.01	10	25.2	95.0
0.01	20	35.1	98.0

5.8.3. Kömür numunesinde vanadyum tayini

Önce kömür numunesindeki vanadyumun asit ekstrasyonu için kömür Bölüm 5.4.2’de verildiği şekilde asitle etkileştirildi. Çözme işleminden sonra kalan çözünmeyen katı kısım süzülerek ayrıldı. Elde edilen berrak çözeltilde vanadyum tayini için Bölüm 5.3.2’deki işlem uygulandı. Elde edilen sonuçlar Tablo 5.11’de verilmiştir. Vanadyum içeriği için yapılan analiz sonucu güven aralığı %95 güven ile 17360 ± 38 (N=8) $\mu\text{g g}^{-1}$ vanadyum olarak bulunmuştur. Vanadyum tayinine ilişkin bağıl standart sapma %2.6 olarak hesaplanmıştır.

Tablo 5.12 Kömürde Toplam Vanadyumun Tayini ((N=3, 0.01 g karabiber 1 mL, %0.001 KMnO₄, 2 damla 0.001 M HCl, 2 ml pH=3 tamponu, 1 ml %0.01 PV)

Kömür(g)	Eklenen Toplam V(µg)	Bulunan Toplam V (µg)	%R
0.01	-	172.8	-
0.01	10	182.5	97.0
0.01	20	193.1	101.5

6. SONUÇ

Bu çalışmada spektrofotometrik vanadyum türlemesi ve tayini amaçlanmıştır. Çalışma sonuçlarına göre, pirokateşol moru (PV) reaktifi vanadyum (IV) iyonları varlığında vanadyum (V) için seçimli davranmaktadır. pH=3'de vanadyum (V)-PV kompleksi 350.0 nm'de maksimum absorbans vermektedir. Aynı koşullarda vanadyum (IV) için herhangi bir dalgaboyu maksimumu 350 nm civarında bulunmamaktadır. Bu bilgiler PV'nin vanadyum (V) ve vanadyum (IV) türlerinin seçimli olarak yan yana tayin edilebileceğini göstermektedir.

Vanadyum tayininde iyon etkileri incelendiğinde demir önemli bir problem olarak görülmüştür. Maskeleyici reaktiflerle $10 \mu\text{g mL}^{-1} \text{Fe}^{+3}$ derişimine kadar önemli bir etki görülmemektedir. Bu yüzden yöntemin pekçok demirli alışımda bulunan vanadyum tayininde kullanılması olanaklı değildir. Demir için seçici bir ayırma yöntemi ile yöntemin kombinasyonu yöntemin gözlenebilme sınırını ve seçiciliğini arttıracaktır. Diğer yandan musluk suyunda vanadyum tayini için de yöntemin gözlenebilme sınırı yetersizdir. Bunun için bu çalışmada önerilen yöntemin bir deriştirme yöntem,i ile kombinasyonu düşünölmelidir.

Yöntem karabiber ve kömürde toplam vanadyum tayini için analitik açıdan yeterli sonuçlar vermiştir. Yöntemin bağıl hatası standard ekleme yöntemi ile $\pm 5\%$ aralığında hesaplanmıştır. Karabiber ve kömür analizlerindeki bağıl standard sapma değerleri %7.8-2.6 aralığında değişmektedir.

Çalışma bundan sonra, spektrofotometrik vanadyum türleme yöneteminin bir deriştirme yöntemi ile kombinasyonu yönünde devam edecektir. Ayrıca geliştirilecek deriştirme yönteminde vanadyum (V)-PV kompleksi kolonda vanadyum alıkonmasında kullanılabilecektir. Vanadyum tayinleri atomik absorpsiyon spektrometresi ile gerçekleştirilerek yöntemin doğruluğu için bir karşılaştırma yöntemi de elde edilmiş olacaktır.

KAYNAKLAR

- Abbas, M.N., Homoda, A.M., and Mostafa, G.A.E., (2001) First Derivative Spectrophotometric Determination of uranium(VI) and Vanadium(V) in natural and Saline Waters and Synthetic Matrices Using Par and Cetylpyridinium Chloride, *Anal. Chim. Acta.*, 436; 223-231.
- Abou El-Nasr, E.A., (1992) Studies on Structures of some Dihydroxy Phenol Derivates and its Complexes with some Metal Ions and its Applications in Analysis of Some Egyptian Ores, M.Sc. Thesis *Faculty of Science Aswan , Soult Valley University*.
- Adachi, A., Ogawa, K., Tsushi, Y., Nagao, N. and Kobayashi, T. (1997) Determination of Vanadium in Environmental Samples by Atomic Absorption Spectrophotometry, *Water. Res.*, Vol. 31, No.5, pp.1247-1250.
- Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). (1992). Toxicological Profile for vanadium. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service.
- Ahmed, M.J., and Banoo, S., (1999) Spectrophotometric Method for Determination of Vanadium and its Application to Industrial, Environmental, Biological and Soil Samples, *Talanta* 48; 1085-1094
- Bayshia, N.K. and Barkataki, D., (1980) *J. Indian Chem. Soc.* 57; 411. Anal. Abs.4B; 184
- Coetzee, P.P., Fischer, J.L., and Hu, M. (2006) The Speration and Simultaneousdetermination of V(IV) and V(V) Species Complexed with EDTA by IC-ICP-OES. *Department of Chemistry and Biochemistry*, Rand afrikaans University, PO Box 524.
- Costa, A.C.S., Teixeira, L.S.G., Jaeger. H.V. and Ferreira, L.C., (1998) Spectrophotometric Determination of Vanadium(IV) in the Presence of Vanadium(V) Using Br-PADAP, *Microchim. Acta* 130; 41-45
- Costigan, M., Cary, R., and Dobson, S.(2001) Vanadium Pentoxide and Other Inorganic Vanadium Compounds, *Concise International Chemical Assessment Document 29*, World Health Organization, Geneva,
- Filik, H., Berker, K.I., Balkis, N. and Apak, R. (2004) Simultaneous Preconcentration of Vanadium(V/IV) Species with Palmitoyl Quinolin-8-ol Bonded yo amberlite XAD 2 and and Their seperate Spectrophotometric Determination with 4-(2-pyridylazo)-resorcinol using CDTA as Masking agent. *Anal. Chim. Acta*, 518 :173-179
- Gavazov, K., Simeonova, Zh. and Alexandrov, A. (2000) Extraction Spectrophotometric Determination of Vanadium in Natural Waters and Aluminium Alloys using Pyridyl azo resorcinol (PAR) and Iodo-nitro-tetrazolium choloride (INT). *Talanta* 52; 539-544

- Gündüz, T., (2004) Elektronik Spektroskopi, İnrümental Analiz, *Gazi Kitapevi*, Ankara ;278-280
- He, X., Tubino, M. And Rossi, A.V.,(1999) selective and Sensitive Spectrophotometric Determination of Total Vanadium with Hydrogen Peroxide and 4-(2-pyridylazo)-resorcinol, *Anal. Chim. Acta.* 389; 275-280
- Kitazumi, I., Nakashima, Y., and Himeno, S., (2001) Simultaneous Electrophoretic determination of Vanadium(V) and vanadium(IV) based on the Complex Formation with a Mo(VI)-P(V) Regent., *J Chromatogr. A* 939; 123-129
- Kumar, K.S., Suvadhan, K., Krishnaiah, L., Rekha, D., Kiran, K., Janardhanam, K., Jayaraj, B. And Chiranjeevi, P. (2006) Development of Novel Reactions for the Simple and Sensitive Spectrophotometric Determination of Vanadium in Various Samples. *Talanta* 71; 588-595
- Mizuike, A. (1983), Enrichment Techniques for Inorganic Trace Analysis, Chapter 7, Page 64, *Springer-Verlag*, Berlin
- Myron, D.R., Givand, S.H. and Nielsen, F.H. (1977). Vanadium Content of selected Foods as Determined by Flameless Atomic Absorption Spectroscopy, *J. Agr. Food Chem.* 25; 297-300
- Nascimento, P.C., Jost, C.L., Guterres, M.V., Del'Fabro, L.D., de Carvelho, L.M. and Bohrer, D. (200) Simultaneous Determination of Al(III) and Fe(II) in Post-Hemodialysis Fluids by Spectrophotometry and Multivariate Calibration. *Talanta* 70; 540-545
- Park, J.B., Kim, Y.K., 2000. Metallic Biomaterials, The Biomedikal engineering Handbook: Second Edition. *CRC Pres LLC*,
- Pyrzynska, K. and Wierzbicki, T., (2004), Pre-concentration and Separation of Vanadium on Amberlite IRA-904 resin Functionalized with Porphyrin Ligands, *Anal. Chim. Acta* 540; 91-94
- Skoog, D.A., Holler, F.J. and Nieman, T.A., (2000) Enstrümental Analiz, Kılıç, E., Köseoğlu, F. ve Yılmaz, H., *Bilim Yayıncılık*, 849
- Srivastava, A.K.,(2000) Anti-diabetic and Toxic effect of Vanadium Compounds, *Cell. Mol. Biol.*, 206, 177-182,
- Wuilloud, R.G., Salonia, J.A., Gasquez, J.A., Olsina, R.A. and Martinez, E.D. (2000) On-line Pre-concentration System for Vanadium Determination in Drinking Water using Flow Injection-Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry *Anal. Chim. Acta.*, 420(1):73-79
- Web-1. (2007). <http://en.wikipedia.org/wiki/Vanadium>. (17.05.2007)

ÖZGEÇMİŞ

Adı : Güllü
Soyadı : HEYBELİ ULUTAŞ
Doğum Yeri : DENİZLİ
Doğum Tarihi : 21.06.1981
Eğitim Durumu : Pamukkale Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya Öğretmenliği
Bölümü, Tezsiz Yüksek Lisans Ağustos 2004
Pamukkale Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya
Bölümü, Haziran 2003
Yabancı Dil : Almanca