

T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**PETROL KÖKENLİ YAKITLARDA ÖNEMLİ AĞIR METALLERİN
ANALİZİ ve PORFİRİNE BAĞLI VANADYUM TÜRÜNÜN TAYİNİ**

SERKAN BAŞGEL

DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

MALATYA
HAZİRAN 2012

Tezin Başlığı: Petrol Kökenli Yakıtlarda Önemli Ağır Metallerin Analizi ve Porfirine Bağlı Vanadyum Türünün Tayini

Tezi Hazırlayan: Serkan BAŞGEL

Sınav Tarihi: 15.06.2012

Yukarıda adı geçen tez jürimizce değerlendirilerek Kimya Anabilim Dalında Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

Sınav Jürisi Üyeleri

Prof. Dr. Mehmet YAMAN (Başkan)

Prof. Dr. Satılmış KAYA

Prof. Dr. Şadiye ŞENER

Prof. Dr. Gamze ERDOĞDU

Prof. Dr. Sema ERDEMOĞLU (Danışman)

Prof. Dr. Asım KÜNKÜL

Enstitü Müdürü

ONUR SÖZÜ

Doktora Tezi olarak sunduğum “Petrol Kökenli Yakıtlarda Önemli Ağır Metallerin Analizi ve Porfirine Bağlı Vanadyum Türünün Tayini” başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığını ve yararlandığım bütün kaynakların, hem metin içinde hem de kaynakçada yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.

Serkan BAŞGEL

ÖZET

Doktora Tezi

PETROL KÖKENLİ YAKITLARDA ÖNEMLİ AĞIR METALLERİN ANALİZİ VE PORFİRİNE BAĞLI VANADYUM TÜRÜNÜN TAYİNİ

Serkan BAŞGEL

İnönü Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

168 + xii sayfa

2012

Danışman: Prof.Dr. Sema ERDEMOĞLU

Günümüzde benzin, dizel yakıt (motorin), jet yakıtı (kerosen), fuel-oil (kalorifer yakıtı), likit petrol gazı (LPG) gibi petrol kökenli yakıtların kullanımı sonucunda oluşan yanma ürünlerinin atmosfere salınması ile doğadaki petrol kaynaklı metal kirliliği giderek artmaktadır. “Petrol kökenli yakıtlarda metal düzeylerinin belirlenmesi neden önemlidir?” sorusu son yıllarda bu tür yakıtların kullanımının oldukça artmasından dolayı önem kazanmıştır. Yapılan çalışmada; mikrodalga destekli bir mineralizasyon tekniği optimize örneklerin tam olarak çözünürleştirilmesi sağlanmıştır. Ardından, oldukça duyarlı sonuç veren ve çoklu analize imkan sağlayan “indüktif eşleşmiş plazma-optik emisyon spektrometrisi (ICP/OES)” kullanılarak tayin basamağı gerçekleştirilmiştir. Sonuç olarak; çalışılan yakıt örneklerinde; Al, As, Co, Fe, K, Ni, Pb ve V elementlerinin tayin edilebilen en düşük ve en yüksek derişim değerleri sırasıyla; 2.53 ± 0.21 – 25.46 ± 2.12 , 5.08 ± 0.76 – 6.71 ± 1.04 , 14.32 ± 1.12 – 21.66 ± 2.52 , 2.89 ± 0.33 – 19.42 ± 1.97 , 5.89 ± 1.06 – 17.35 ± 1.52 , 11.02 ± 1.13 – 32.08 ± 3.10 (sadece fuel-oil’de), 8.54 ± 1.21 – 20.27 ± 2.14 , 47.62 ± 2.21 – 87.34 ± 5.01 (sadece fuel-oil’de) mg/L olarak belirlenmiştir. Bu elementlerden vanadyum, porfirin kompleksleri halinde petrolün yapısına yağın oluşum sürecinde karışmakta olup ham petrolün yapısında en sık rastlanan element olması yani petrolün doğasında mutlak olarak bulunan bir bileşen olması yönünden ilgi çekici görünmektedir. Ağır petrol fraksiyonlarında vanadyum miktarının fazla olması yanma sonucu oluşan emisyon miktarı için vanadyum-porfirin komplekslerinin bir marker olarak rol oynamasını da sağlamaktadır. Yapılan çalışmada adsorban olarak silika jel kullanılarak vanadyum yönünden zengin olan fuel-oil örneklerindeki vanadyum-porfirin komplekslerinin katı faz özütleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Ardından kolay uygulanabilir olması, kromofor özelliğe sahip organik moleküllerin kantitatif tayinde oldukça duyarlı sonuçlar vermesi ve düşük tayin sınırlarına ulaşılması gibi avantajlara sahip olan UV/VIS moleküler absorbans spektrometrisi ile tayin basamağı gerçekleştirilmiştir. Sonuç olarak; fuel-oil örneklerindeki toplam vanadyum içeriğinin % 41.2 oranındaki kısmının vanadyum-porfirin kompleksi halinde buldukları sonucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Fosil yakıtları, toplam element, vanadyum, porfirin, silika jel, SPE, ICP/OES, UV/VIS

ABSTRACT

Ph. D. Thesis

DETERMINATION OF MAJOR HEAVY METALS AND SPECIES OF VANADIUM BONDED PORPHYRIN IN PETROLEUM BASED FUELS

İnönü University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

168 + xii pages

2012

Supervisor: Prof. Dr. Sema ERDEMOGLU

Petroleum based metallic pollution in nature has, now, gradually increased as a consequence of the emission of burning products to atmosphere, occurred through the utilisation of petroleum based fuels and oils, such as gasoline, diesel fuel (diesel oil), jet fuel, fuel oil (heating oil), liquefied petroleum gas (LPG). The question, “Why the determination of metal levels in petroleum based fuels is important” has become significant in the last years, since consumption of this type of fuels has considerably boosted. In the study, complete solubilisation of the samples was provided by optimising a microwave assisted mineralisation technique. Detection step was then performed by means of “Inductively Coupled Plasma – Optic Emission Spectroscopy (ICP/OES)” technique which gives quite precise results and allows also multiple analysis. Consequently, it was determined in the studied fuel samples, detectable minimum and maximum concentrations of Al, As, Co, Fe, K, Ni, Pb and V; 2.53 ± 0.21 – 25.46 ± 2.12 , 5.08 ± 0.76 – 6.71 ± 1.04 , 14.32 ± 1.12 – 21.66 ± 2.52 , 2.89 ± 0.33 – 19.42 ± 1.97 , 5.89 ± 1.06 – 17.35 ± 1.52 , 11.02 ± 1.13 – 32.08 ± 3.10 (only in fuel-oil), 8.54 ± 1.21 – 20.27 ± 2.14 , 47.62 ± 2.21 – 87.34 ± 5.01 (only in fuel-oil) mg/L, respectively. Among these elements, vanadium seems interesting, in view of the fact that it is the most common element found in petroleum composition that is a component absolutely found in the texture of petroleum. Vanadium is included to the petroleum structure as in the form of porphyrine complex during the formation of crude oil. Being excessive for vanadium in the petroleum fractions provides vanadium-porphyrine complex to play also a role as a marker for the amount of emission coming out during the burning. In the study executed, solid phase extraction process for vanadium-porphyrine complex in vanadium-rich fuel-oil samples was carried out using silica gel as adsorbent. Then, detection step was performed using UV/VIS Molecular Absorbance Spectrometry which has advantages of being easily applicable, giving quite precise results in quantitative determination of organic molecules with chromophore character and being achieved low detection limits. As a result, it was concluded that 41.2 % of total vanadium content of fuel-oil samples found as in the form of vanadium-porphyrine complex.

Keywords: Fossil fuels, total element, vanadium, porphyrine, silica gel, SPE, ICP/OES, UV/VIS

TEŞEKKÜR

Çalışmamın her aşamasında yardımlarını gördüğüm, beni yönlendiren, her açıdan karşılaştığım sorunların çözümlerinde bana destek olan danışman hocam Prof. Dr. Sema ERDEMOĞLU'na;

Çalışmalarım sırasında her türlü yardım ve desteğini gördüğüm Yrd.Doç.Dr. Selim ERDOĞAN, Doç.Dr. Meltem ASİLTÜRK ve Doç.Dr. Burhan ATEŞ'e,

Bana her konuda yardımcı olan Kimya Bölümündeki değerli Hocalarıma;

Çalışmalarım sırasında göstermiş oldukları anlayıştan dolayı Emin YILDIRIM'a ve Mesut Ziya ÖZ'e;

Sevgili arkadaşlarım Akın MUMCU, Ali ERDOĞAN, Bülent DURMAZ, Taşkın MUMCU ve Bilal ÜSTÜNEL'e;

Tüm hayatım boyunca bana destek veren Ailem'e;

Çalışmalarım sırasında benden hiçbir zaman desteğini, sabır ve hoşgörüsünü esirgemeyen sevgili eşim Özlem'e ve biricik kızım Zeynep'e

Teşekkür ederim.

2008/39 nolu proje kapsamında bu çalışmayı destekleyen İnönü Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri birimine teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	ÖZET.....	i
	ABSTRACT.....	ii
	TEŞEKKÜR.....	iii
	İÇİNDEKİLER.....	iv
	ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
	ÇİZELGELER DİZİNİ.....	x
	SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xii
1.	GİRİŞ.....	1
2.	KURAMSAL TEMELLER.....	7
2.1.	Petrol Kavramı ve Tarihçesi.....	7
2.2.	Petrol Kökenli Yağların Sınıflandırılması.....	10
2.2.1.	Hafif yağlar.....	10
2.2.2.	Orta yağlar.....	10
2.2.3.	Ağır yağlar.....	10
2.3.	Çalışmada Kullanılan Petrol Kökenli Yakıtlar.....	10
2.3.1.	Benzin (95 Oktan).....	11
2.3.2.	Kerosen.....	11
2.3.3.	Motorin (M-10).....	11
2.3.4.	Fuel-oil (No:6).....	11
2.4.	Petrol Rafinasyonu.....	12
2.5.	Petrol Kökenli Yağlardaki Metalik Türler ve Etkileri.....	13
2.5.1.	Alüminyum (Al).....	14
2.5.2.	Kurşun (Pb).....	15
2.5.3.	Kadmiyum (Cd).....	15
2.5.4.	Arsenik (As).....	16
2.5.5.	Krom (Cr).....	16
2.5.6.	Bakır (Cu).....	17
2.5.7.	Çinko (Zn).....	17
2.5.8.	Mangan (Mn).....	18
2.5.9.	Nikel (Ni).....	18
2.5.10.	Demir (Fe).....	19
2.5.11.	Vanadyum (V).....	19

2.6.	Yakıtlarda Fiziksel Karakterizasyonun Önemi.....	22
2.7.	Toplam Element Analizi İçin Örnek Hazırlama Teknikleri.....	25
2.7.1.	Direkt örnek verme.....	26
2.7.2.	Organik çözücü ile seyreltme.....	26
2.7.3.	Emülsiyon oluşturma.....	27
2.7.4.	Ekstraksiyon.....	28
2.7.5.	Tam mineralizasyon.....	29
2.7.5.1.	Kuru yakma.....	29
2.7.5.2.	Yaş yakma.....	29
2.8.	Toplam Element Analizi İçin Atomik Spektroskopik Teknikler.....	31
2.8.1.	İndüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektroskopisi.....	33
2.8.1.1.	ICP/OES tekniğinde örnek verme işlemi.....	34
2.8.1.2.	Argon plazma.....	37
2.8.1.3.	ICP/OES tekniğinde görülen girişim türleri.....	39
2.8.1.4.	ICP/OES tekniğindeki sınırlamalar.....	40
2.8.1.5.	ICP/OES tekniğinin avantajları.....	40
2.9.	Spesiasyon (Türlendirme) Tekniği.....	41
2.9.1.	Kromatografik olmayan spesiasyon teknikleri.....	43
2.9.1.1.	Çözgen ekstraksiyonu.....	44
2.9.1.2.	Birlikte çöktürme.....	45
2.9.1.3.	Buharlaştırma.....	46
2.9.1.4.	Fraksiyonlama.....	46
2.9.1.5.	Difüzyon (Diyaliz).....	47
2.9.1.6.	Elektrolitik biriktirme yöntemi.....	47
2.9.1.7.	Katı faz ekstraksiyonu (SPE).....	47
2.9.2.	Kromatografik spesiasyon teknikleri.....	55
2.10.	UV-Görünür Bölge Moleküler Absorbsiyon Spektrometrisi.....	56
2.10.1.	UV/VIS spektrometrisinin analitik uygulamaları.....	58
2.10.1.1.	Kalitatif analiz.....	58
2.10.1.2.	Kantitatif analiz.....	58
3.	KAYNAK ÖZETLERİ.....	61
3.1.	Toplam Element Analizi İle İlgili Kaynak Özetleri.....	61
3.2.	Vanadyum Türlendirmesi İle İlgili Kaynak Özetleri.....	73
4.	MATERYAL VE YÖNTEM.....	85
4.1.	Materyal.....	85

4.2.	Çalışmada Kullanılan Cihazlar.....	85
4.2.1.	Analitik cihazlar.....	85
4.2.2.	Diğer yardımcı cihazlar.....	89
4.3.	Çalışmada Kullanılan Reaktifler.....	89
4.4.	Çalışmada Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanışı.....	90
4.4.1.	Toplam element analizi için standart çözeltilerin hazırlanışı.....	90
4.4.2.	Vanadyum-porfirin model çözeltisinin hazırlanması.....	91
4.4.3.	Vanadyum fraksiyonlaması için standart çözeltilerin hazırlanışı.....	91
4.5.	Toplam Element Analizi İçin Yöntemin Uygulanması.....	93
4.5.1.	Toplam element analizi için kalibrasyon grafiklerinin hazırlanması.....	93
4.5.2.	Fiziksel Karakterizasyon Testleri.....	97
4.5.3.	Toplam element analizi için çözünürleştirme tekniğinin optimizasyonu.....	98
4.5.3.1.	Yükseltgen karışımı ve oranları.....	98
4.5.3.2.	Örnek miktarı.....	99
4.5.3.3.	Güç miktarı.....	99
4.5.3.4.	Kesiksiz (Pulse) Programda Çözünürleştirme.....	100
4.5.3.5.	Kesikli Programda Çözünürleştirme.....	102
4.5.4.	Toplam element analizi için validasyon çalışması.....	113
4.5.5.	Mikrodalga çözünürleştirme işleminin örneklere uygulanması.....	114
4.6.	Porfirine bağlı vanadyum türünün fraksiyonlaması.....	115
4.6.1.	Vanadyum fraksiyonlaması için kalibrasyon grafiğinin hazırlanması.....	117
4.6.2.	Uygun dalga boyunun belirlenmesi.....	117
4.6.3.	Vanadyum fraksiyonlaması yönteminin optimizasyonu.....	120
4.6.3.1.	Silika jelin aktif hale getirilmesi.....	120
4.6.3.2.	Adsorban madde miktarının optimizasyonu.....	121
4.6.3.3.	Vanadyum-porfirin model çözelti derişimi optimizasyonu.....	121
4.6.3.4.	Vanadyum-porfirin model çözelti hacmi optimizasyonu.....	122
4.6.3.5.	Vanadyum-porfirin model çözelti akış hızının optimizasyonu.....	123
4.6.3.6.	Matriks etkisinin belirlenmesi.....	123
4.6.3.7.	Silika jel'in adsorpsiyon kapasitesi.....	124
4.6.3.8.	Optimize edilen ayırma işleminin fuel-oil'e uygulanması.....	125
5.	ARAŞTIRMA BULGULARI.....	127
5.1.	Fiziksel Karakterizasyon Sonuçları.....	127
5.2.	Yakıt Örneklerine ait FT-IR Spektrumları.....	130
5.3.	Validasyon Çalışmasına Ait Bulgular.....	133

5.4.	Gerçek Örneklerle Ait Toplam Element İçerikleri.....	135
5.5.	Vanadyum Fraksiyonlamasının Optimizasyonuna Ait Bulgular.....	138
5.5.1.	Adsorban miktarı optimizasyonuna ait bulgular.....	138
5.5.2.	Vanadyum-porfirin model çözelti derişimi optimizasyonuna ait bulgular.....	139
5.5.3.	Vanadyum-porfirin model çözelti hacmi optimizasyonuna ait bulgular...	140
5.5.4.	Vanadyum-porfirin model çözelti akış hızının optimizasyonuna ait bulgular.....	140
5.5.5.	Matriks etkisine ait bulgular.....	141
5.5.6.	Silika jel'in adsorpsiyon kapasitesine ait bulgular.....	142
5.5.7.	Silika jel'in adsorpsiyon öncesi ve sonrası FT-IR spektrumları.....	143
5.5.8.	Fuel-oil örneklerindeki vanadyum-porfirin derişimine ait bulgular.....	146
6.	TARTIŞMA VE SONUÇ.....	148
7.	KAYNAKLAR.....	156
	ÖZGEÇMİŞ.....	168

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1.	Türkiye'nin 2010 yılı ilk dokuz ayına ait petrol ürünleri ithalatı.....	10
Şekil 2.2.	Petrol rafinasyonu şeması.....	12
Şekil 2.3.	Vanadyum türlerinin vücut içerisindeki döngüsü.....	21
Şekil 2.4.	Klasik sisleştirici.....	36
Şekil 2.5.	Desolvatörlü sisleştirici.....	36
Şekil 2.6.	Direkt enjeksiyon sisleştiricisi.....	37
Şekil 2.7.	ICP/OES tekniğinde gerçekleşen atomlaşma süreci.....	37
Şekil 2.8.	ICP/OES tekniğinin şematik olarak gösterimi.....	41
Şekil 2.9.	Kolonda ayırma mekanizması.....	49
Şekil 2.10.	Adsorban türlerine ait genel sınıflandırma.....	50
Şekil 2.11.	Katı faz ekstraksiyon tekniğinin seçimi.....	50
Şekil 2.12.	Silika jelin molekül yapısı.....	54
Şekil 2.13.	Modifiye edilmiş silika jel türevleri.....	54
Şekil 3.1.	Tipik porfirin halkası.....	73
Şekil 3.2.	Vanadyumun bazı porfirinli ve porfirinsiz kompleksleri.....	74
Şekil 3.3.	En sık rastlanılan metaloporfirin kompleksleri.....	75
Şekil 4.1.	Çözünürleştirme hücresinin (XF-100) gösterimi.....	87
Şekil 4.2.	Rotöre ait gösterim.....	88
Şekil 4.3.	Al elementine ait kalibrasyon grafiği.....	94
Şekil 4.4.	As elementine ait kalibrasyon grafiği.....	94
Şekil 4.5.	Cd elementine ait kalibrasyon grafiği.....	94
Şekil 4.6.	Co elementine ait kalibrasyon grafiği.....	95
Şekil 4.7.	Cr elementine ait kalibrasyon grafiği.....	95
Şekil 4.8.	Fe elementine ait kalibrasyon grafiği.....	95
Şekil 4.9.	K elementine ait kalibrasyon grafiği.....	96
Şekil 4.10.	Ni elementine ait kalibrasyon grafiği.....	96
Şekil 4.11.	Pb elementine ait kalibrasyon grafiği.....	96
Şekil 4.12.	V elementine ait kalibrasyon grafiği.....	97
Şekil 4.13.	Zn elementine ait kalibrasyon grafiği.....	97
Şekil 4.14.	Optimize edilen mikrodalga çözünürleştirme programı.....	111
Şekil 4.15.	Mikrodalga çözünürleştirme programının grafiksel gösterimi.....	112
Şekil 4.16.	Yıkama basamağının şematik gösterimi.....	113

Şekil 4.17.	Yıkama basamağının grafiksel gösterimi.....	113
Şekil 4.18.	Toplam element tayinine ait işlem basamakları.....	114
Şekil 4.19.	Vanadyum-porfirin tayini için kalibrasyon grafiği (mM kompleks derişimi cinsinden).....	117
Şekil 4.20	Vanadyum-porfirin tayini için kalibrasyon grafiği ($\mu\text{g/L}$ vanadyum derişimi cinsinden).....	117
Şekil 4.21.	Çözücüye ait absorbsiyon spektrumu.....	118
Şekil 4.22.	Vanadyum-porfirin çözeltilisine ait absorbsiyon spektrumu.....	119
Şekil 4.23.	Matriks etkisine ait absorbsiyon spektrumu.....	119
Şekil 4.24.	Silika jel'in aktivasyonu.....	120
Şekil 4.25.	Adsorban madde miktarının optimizasyonu.....	121
Şekil 4.26.	Model çözeltili derişiminin optimizasyonu.....	122
Şekil 4.27.	Model çözeltili hacminin optimizasyonu.....	122
Şekil 4.28.	Model çözeltili akış hızının optimizasyonuna ait işlem şeması.....	123
Şekil 4.29.	Matriks etkisi işlem şeması.....	124
Şekil 4.30.	Fuel-oil örneğine uygulanan ayırma şeması.....	125
Şekil 4.31.	Fuel-oil'deki vanadyum-porfirin türünün tayininde uygulanan işlem basamakları.....	126
Şekil 5.1.	Benzin'e ait FT-IR spektrumu.....	130
Şekil 5.2.	Kerosen'e ait FT-IR spektrumu.....	131
Şekil 5.3.	Motorin'e örneğine ait FT-IR spektrumu.....	131
Şekil 5.4.	Fuel-oil'e ait FT-IR spektrumu.....	132
Şekil 5.5.	Adsorban miktarı optimizasyonuna ait tutunma grafiği.....	138
Şekil 5.6.	Model çözeltili derişimi optimizasyonuna ait tutunma grafiği.....	139
Şekil 5.7.	Model çözeltili hacmi optimizasyonuna ait tutunma grafiği.....	140
Şekil 5.8.	Model çözeltili akış hızı optimizasyonuna ait tutunma grafiği.....	141
Şekil 5.9.	Matriks etkisine ait tutunma yüzdesi grafiği.....	142
Şekil 5.10.	Adsorpsiyon grafiği.....	143
Şekil 5.11.	Vanadyum-porfirin kompleksine ait FT-IR spektrumu.....	144
Şekil 5.12.	Aktive edilmiş silika jel'e ait FT-IR spektrumu.....	145
Şekil 5.13.	Adsorpsiyon sonrası silika jel'e ait FT-IR spektrumu.....	145
Şekil 5.14.	Birleştirilmiş FT-IR spektrumları.....	145

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1.	Dünyadaki petrol üretimine ait veriler.....	8
Çizelge 2.2.	Ham petrol ve bazı fraksiyonlarındaki eser element derişimleri.....	13
Çizelge 2.3.	Yetişkin bir insanın günlük tolere edebileceği element miktarları.....	14
Çizelge 2.4.	Çeşitli vanadyum türlerinin oksidasyon basamakları.....	20
Çizelge 2.5.	Petrol yakıtlarına uygulanan fiziksel karakterizasyon testleri.....	24
Çizelge 2.6.	SPE tekniğinde elüsyon amaçlı kullanılan çözücüler.....	51
Çizelge 2.7.	Katı faz ekstraksiyonunun önemli uygulama alanları.....	52
Çizelge 2.8.	Silika jel'in kullanıldığı önemli uygulamalar.....	55
Çizelge 3.1.	Toplam element analizine ait literatür özeti.....	70
Çizelge 3.2.	Vanadyum spesiasyonuna ait literatür özeti.....	82
Çizelge 4.1.	Örnekleme programı.....	85
Çizelge 4.2.	Mikrodalga çözünürleştirme cihazının teknik özellikleri.....	87
Çizelge 4.3.	ICP/OES'de toplam element analiz koşulları.....	88
Çizelge 4.4.	Çözünürleştirme işleminde kullanılan yükseltgenler.....	89
Çizelge 4.5.	NIST SRM 1634c'ye ait element içerikleri.....	89
Çizelge 4.6.	Organometalik standart çözeltiye ait element içerikleri.....	90
Çizelge 4.7.	Toplam element analizi için sulu kalibrasyon çözeltilerinin hazırlanışı	91
Çizelge 4.8.	Vanadyum-porfirin tayini için organik kalibrasyon çözeltilerinin hazırlanışı.....	92
Çizelge 4.9.	Kesiksiz uygulama (1. optimizasyon işlemi).....	101
Çizelge 4.10.	Kesiksiz uygulama (2. optimizasyon işlemi).....	101
Çizelge 4.11.	Kesiksiz uygulama (3. optimizasyon işlemi).....	102
Çizelge 4.12.	Kesikli uygulama (1. optimizasyon işlemi).....	102
Çizelge 4.13.	Kesikli uygulama 1. optimizasyona ait analiz sonuçları.....	103
Çizelge 4.14.	Kesikli uygulama (2. optimizasyon işlemi).....	103
Çizelge 4.15.	Kesikli uygulama 2. optimizasyona ait analiz sonuçları.....	104
Çizelge 4.16.	Kesikli uygulama (3. optimizasyon işlemi).....	104
Çizelge 4.17.	Kesikli uygulama 3. optimizasyona ait analiz sonuçları.....	105
Çizelge 4.18.	Kesikli uygulama (4. optimizasyon işlemi).....	105
Çizelge 4.19.	Kesikli uygulama 4. optimizasyona ait analiz sonuçları.....	106
Çizelge 4.20.	Kesikli uygulama (5. optimizasyon işlemi).....	106
Çizelge 4.21.	Kesikli uygulama 5. optimizasyona ait analiz sonuçları.....	107

Çizelge 4.22.	Kesikli uygulama (6. optimizasyon işlemi).....	107
Çizelge 4.23.	Kesikli uygulama 6. optimizasyona ait analiz sonuçları.....	108
Çizelge 4.24.	Kesikli uygulama (7. optimizasyon işlemi).....	108
Çizelge 4.25.	Kesikli uygulama 7. optimizasyona ait analiz sonuçları.....	109
Çizelge 4.26.	Kesikli uygulama (8. optimizasyon işlemi).....	109
Çizelge 4.27.	Kesikli uygulama 8. optimizasyona ait analiz sonuçları.....	110
Çizelge 4.28.	Kesikli uygulama (9. optimizasyon işlemi).....	110
Çizelge 4.29.	Kesikli uygulama 9. optimizasyona ait analiz sonuçları.....	111
Çizelge 5.1.	Benzin için fiziksel karakterizasyon testleri.....	127
Çizelge 5.2.	Kerosen için fiziksel karakterizasyon testleri.....	128
Çizelge 5.3.	Motorin için fiziksel karakterizasyon testleri.....	129
Çizelge 5.4.	Fuel-oil için fiziksel karakterizasyon testleri.....	129
Çizelge 5.5.	Benzin örneğine ait karakteristik pikler.....	130
Çizelge 5.6.	Kerosen örneğine ait karakteristik pikler.....	131
Çizelge 5.7.	Motorin örneğine ait karakteristik pikler.....	132
Çizelge 5.8.	Fuel-oil örneğine ait karakteristik pikler.....	132
Çizelge 5.9.	NIST SRM 1634c sertifikalı referans madde ile yapılan geri kazanım çalışmasına ait bulgular.....	133
Çizelge 5.10.	Conostan-21 organometalik standart madde ile yapılan geri kazanım çalışmasına ait bulgular.....	134
Çizelge 5.11.	ICP/OES ile element tayinine ait validasyon parametreleri.....	134
Çizelge 5.12.	Yakıt örneklerinde tayin edilen toplam element derişimleri.....	136
Çizelge 5.13.	Yakıt örneklerinde tayin edilen ortalama element derişimleri.....	137
Çizelge 5.14.	Adsorban miktarının optimizasyonu.....	138
Çizelge 5.15.	Model çözelti derişimi optimizasyonu.....	139
Çizelge 5.16.	Model çözelti hacmi optimizasyonu.....	140
Çizelge 5.17.	Model çözelti akış hızının optimizasyonu.....	141
Çizelge 5.18.	Matriks etkisinin belirlenmesi.....	142
Çizelge 5.19.	Adsorpsiyon grafiğı parametreleri.....	143
Çizelge 5.20.	Fuel-oil'deki vanadyum-porfirin kompleksinin tutunma miktarı.....	146
Çizelge 5.21.	Fuel-oil'deki vanadyumun tutunma miktarı.....	146
Çizelge 5.22.	Fuel-oil'deki toplam vanadyum, porfirine bağı vanadyum ve diğ er vanadyum türlerine ait derişimler.....	147

SİMGELER VE KISALTMALAR

MTA	: Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü
TPAO	: Türkiye Petrolleri Anonim Ortaklığı
EPDK	: Enerji Piyasası Düzenleme Kurulu
OPEC	: Petrol İhraç Eden Ülkeler
ASTM	: American Society for Testing Materials
TSE	: Türk Standartları Enstitüsü
AFNOR	: The French Association of Standardization
EPA	: The Environmental Protection Agency
ICP/MS	: İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometrisi
ICP/OES	: İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometrisi
SPE	: Katı Faz Ekstraksiyonu
UV/VIS	: Ultraviyole/Görünür Bölge Spektrometrisi
FAAS	: Alevli Atomik Absorbsiyon Spektrometrisi
GFAAS	: Grafit Fırınlı Atomik Absorbsiyon Spektrometrisi
AFS	: Atomik Floresans Spektrometrisi
XRF	: X Işınları Floresans Spektrometrisi

3. GİRİŞ

Günümüzde, enerji üretimi için kullanılan fosil yakıtları başta olmak üzere, çeşitli ağır endüstri kuruluşlarının üretim faaliyetleri (metal işleme, rafineri vb.) ve özellikle petrol kökenli yakıtların kullanımı sonucu ulaşım araçlarından egzoz emisyonu ile salınan ağır metal kirlilikleri, her geçen gün önemli bir çevre sorunu olarak karşımıza çıkmaktadır. Egzoz ve baca emisyonlarında bulunan ağır metaller, canlılar tarafından solunum yolu ile direkt alınabildiği gibi, yağmur ve diğer dış etkilerle toprak yapısına, bitkilere ve yer altı sularına karışarak; atmosfer-toprak-su-bitki-hayvan-insan zinciri ile devamlı bir çevrim içerisinde yer almaktadırlar. Benzin, dizel yakıt (motorin), jet yakıtı (kerosen), fuel-oil (kalorifer yakıtı), likit petrol gazı dünya da en çok kullanılan petrol kökenli yakıtlardır. “Petrol kökenli yakıtlarda element analizi” konusu, metal toksitesini etkilerine bağlı olarak, gittikçe daha da önem kazanmaktadır. Yakıtların yanması sonucu serbest hale geçen metalik yapılar, egzoz ve baca emisyonu ile direkt atmosfere yayılmalarının yanında, ayrıca motor parçaları üzerinde birikerek zamanla korozyona sebep olmaktadır. Bunun sonucunda egzoz emisyonu ile yayılan metalik kirliliklere ek olarak, motor parçalarının yapısında bulunan Fe, Ni ve V gibi elementler de, yağ değişimi, motor yıkama ve bakımı, korozyon temizleyici çözümlerin kullanımı gibi etkenlerle de dış ortama verilmektedirler.

Yakıtlarda bulunan metalik türler hem sağlık, hem de çevresel açıdan istenmeyen unsurlar olmasına rağmen bu kirleticilerden kurşun ve kükürt dışındaki ağır metal içeriği konusunda ilgili otoritelerce henüz kapsamlı sınır değerler getirilmemiştir. 1992’den bu yana başta gelişmiş ülkeler olmak üzere kurşun içeren akaryakıtların kullanımına yasak getirilmeye başlanmış olsa da henüz kurşunsuz yakıt kullanımı tam anlamıyla tüm ülkelere uygulanır hale gelememiştir. Kükürt içeriğinin düşürülmesi konusunda ise yoğun çalışmalar yapılmış ve yakıt türleri için sınırlamalar getirilmiştir. Ülkemizde, Enerji Piyasası Düzenleme Kurumu’nun (EPDK) 06/11/2008 tarih ve 1830/11 sayılı karar ile; benzin türleri ve motorinde 01/04/2009 tarihi itibarıyla kükürt içeriğinin en fazla 10 mg/L, 05/01/2012 tarihinde Resmi Gazetede yayınlanan Tebliğe göre de kalorifer yakıtı olarak kullanılacak fuel-oil’deki kükürt içeriğinin ise en fazla % 1, 11/06/2004 tarihli ve 25489 sayılı Resmi Gazetede yayımlanan “Benzin ve Motorin

Kalitesi Yönetmeliği”nde ise 01/01/2009 tarihinden itibaren benzindeki kurşun içeriğinin en fazla 5 mg/L ve son olarak EPDK tarafından (27312 no’lu Tebliğ ile) benzin örneklerine katkı olarak kullanılacak potasyum elementi derişiminin 8-20 mg/L aralığında olabileceği hükme bağlanmıştır. Bu nedenle bu çalışmada; ülkemizde yaygın olarak kullanılan benzin, motorin, kerosen ve fuel-oil’deki önemli eser element içeriklerinin belirlenmesi hedeflenmiş ve ileride bu konuda oluşturulabilecek sınırlamalar için bir referans çalışma amaçlanmıştır.

Sunulan çalışmanın ilk aşamasında; benzin, motorin, kerosen ve fuel-oil örneklerinin doğal yapılarında bulunan ve ayrıca rafinasyon, depolama ve taşıma aşamaları sırasında yapılarına kirlilik olarak geçen elementlerin analizi yapılmıştır. Çalışmada, çevre ve insan sağlığı açısından ciddi riskler oluşturabilen Al, As, Cd ve Pb gibi toksik elementler ve Co, Cr, Fe, Ni, V ve Zn gibi biyoyararlılıkları yanında toksik etkileri de söz konusu olan elementler ile EPDK tarafından benzindeki derişimine sınırlama getirilen K elementinin ICP/OES ile tayinleri gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın ikinci aşamasında ise; ham petrolün önemli bir bileşeni olduğundan özellikle petrol kökenli ağır yağlarda önemli oranda bulunabilen ve son yıllarda gerek biyoyararlılığı gerek toksisitesi oldukça merak uyandıran vanadyum elementinin porfirine bağlı olan türünün tayini amaçlanmıştır.

Çalışmada kullanılan benzin, kerosen ve motorin, Türkiye’de faaliyet gösteren petrol dağıtım şirketlerince OPEC (Petrol İhraç Eden Ülkeler) ülkelerinden ithal edilerek Mersin ATAŞ Petrol Rafinerisindeki tanklarda depolanmış olan yakıtlardan, fuel-oil ise Irak’dan ithal edilerek Orta Akdeniz Gümrük ve Ticaret Bölge Müdürlüğü Laboratuvarına analiz için gönderilen örneklerden diğer yakıtlarla aynı periyotlarda olacak şekilde alınarak örneklenmiştir. Bilindiği üzere bu yakıtlar ham petrolün damıtılması sonucunda ayrılan fraksiyonlar olduğundan yakıtların kullanıma sunulmasından önce sahip oldukları karakteristik özelliklerin (görünüş, yoğunluk, viskozite, damıtma aralığı, donma noktası, akma-bulutlanma noktası, alevlenme noktası, kükürt içeriği gibi) kontrolü önem taşımaktadır. Bu nedenle söz konusu örneklere ilişkin rutin olarak yapılan fiziksel testler, tezin konusu olmamakla beraber, toplam element analizlerinden önce örneklere uygulanmıştır. Çünkü bu testler, birbirine çok yakın özellikler taşıyan fraksiyonların tanımlanmasında (örneğin; kükürt içeriği ve akma-bulutlanma noktalarının farklı olmasıyla deniz motorini ile normal motorinin, yoğunluk, viskozite ve kükürt içeriklerinin farklı olması ile fuel oil 3, 4, 5, 6 gibi

türlerinin birbirinden ayırt edilebilmesi gibi) ve en önemlisi ise uygun olmayan bileşime sahip olan ve kalitesiz solventlerle veya atık yağlarla karışık halde bulunan yakıtların tespit edilerek pazara sunulmasının engellenmesi aşamasında oldukça önemlidir. Bu amaçla yakıtlara, fiziksel karakterizasyon testleri (yoğunluk, viskozite, damıtma aralığı, akma-bulutlanma noktası, donma noktası, alevlenme noktası, kükürt miktarı) uygulanarak örneklerin karakteristik özellikleri kontrol edilmiştir. Ayrıca, örneklenen yakıt türlerini oluşturan hidrokarbonların bağ yapıları hakkında bilgi edinilebilmesi ve bu yakıtlara eklenmesi muhtemel kaliteyi düşürebilecek bileşenlere ait fonksiyonel grupları içerip içermediği konusunda bilgi edinilebilmesi için örneklerin FT-IR spektrumları da incelenmiştir.

Literatür araştırmalarında, bu tür örneklerdeki toplam element analizi konulu çalışmalar incelendiğinde; daha kolay ve kısa sürede uygulanabilir olduğu için daha çok organik çözücü ile seyreltme, emülsiyon oluşturma ve direkt örnek verme gibi özellikle ICP-OES esaslı tekniklerin kullanıldığı görülmektedir. Ancak bu çalışmalarda kullanılan yöntemlerde, numunenin organik yükünün fazla olmasından doğan plazma sorunlarıyla karşılaşmakta ve pahalı organometalik kalibrasyon standartlarına ihtiyaç duyulmaktadır. Bu nedenle çalışmalarımızda; etkin ve verimli çözünürleştirmeye imkan veren, tekrarlanırlığı yüksek, kirlilik problemlerinin en az olduğu, çoklu çözünürleştirmeye ve otomasyona uygun ve maliyeti düşük inorganik sulu kalibrasyon çözeltileri ile çalışılmasına imkan veren mikrodalga destekli çözünürleştirme tekniği organik matriksin giderilmesi için tercih edilmiştir.

Mikrodalga destekli çözünürleştirmenin uygulanmış olduğu çalışmalarda, sunulan çözünürleştirme programları test edildiğinde, literatürde belirtilenden daha düşük performans gösterdikleri (tam çözünürleştirme olmaması, partikül ve karbon kalıntısı oluşumu ve kuruma gibi) görülmüştür. Bu nedenle bu matriksler için daha etkin bir mikrodalga destekli çözünürleştirme programının geliştirilmesi gerektiğine karar verilmiştir. Çalışmanın ilk kısmını oluşturan bu bölümde; mikrodalga çözünürleştirme işlemi; süre, asit türü ve oranları, örnek miktarı, uygulanan güç gibi parametrelerle optimize edilerek uygulanan yöntem iyileştirilmiştir. Element analizi için uygulanan çözünürleştirme tekniğinin doğruluğu NIST SRM 1634c (Trace Elements in Residual Fuel Oil) sertifikalı referans madde ile test edilmiş ve sertifikalı değerlere uygun sonuçlar elde edilmiştir. Ayrıca, kerosen (beyaz mineral yağ) matriksine sahip Conostan S-21 (Organometalik Standart Çözelti) kullanılarak matriks ortamında geri kazanım

testleri yapılmış ve tayini yapılan elementler için % 93.5-100.3 arasında geri kazanım değerlerine ulaşılmıştır. Tayin basamağı ise, indüktif eşleşmiş plazma-optik emisyon spektrometrisi (ICP/OES) ile gerçekleştirilmiştir. Toplam element analizi sonucunda; çalışılan yakıt örneklerinde; Al, As, Co, Fe, K, Ni, Pb ve V elementlerinin tayin edilebilen en düşük ve en yüksek derişim değerleri sırasıyla; 2.53 ± 0.21 – 25.46 ± 2.12 , 5.08 ± 0.76 – 6.71 ± 1.04 , 14.32 ± 1.12 – 21.66 ± 2.52 , 2.89 ± 0.33 – 19.42 ± 1.97 , 5.89 ± 1.06 – 17.35 ± 1.52 , 11.02 ± 1.13 – 32.08 ± 3.10 (sadece fuel-oil’de), 8.54 ± 1.21 – 20.27 ± 2.14 , 47.62 ± 2.21 – 87.34 ± 5.01 (sadece fuel-oil’de) mg/L olarak belirlenmiştir. Cd, Cr ve Zn elementleri ise, dört petrol fraksiyonunda da tayin sınırının altındaki derişimlerde bulduklarından tayin edilememiştir. Toplam eser element analizi sonucunda element içeriği bakımından en zengin türün fuel-oil olduğu, fuel-oil’i sırasıyla motorin, kerosen ve benzinin takip ettiği görülmüştür. Çalışmada kullanılan yakıt türlerinin Al, As, V ve Pb gibi toksik metaller başta olmak üzere önemli miktarda metal içerdikleri belirlenmiş ve bu durumun orta ve uzun vadede çevre ve insan sağlığı için açık bir risk oluşturacağı sonucuna varılmıştır. Bu çalışmaların sonucunda petrol kökenli yakıtlardaki eser elementlerin ICP-OES ile tayini için mikrodalga çözünürleştirme tekniği iyileştirilerek, rutin analizlere de imkan veren, özellikle “Petrol Araştırma ve Analiz Laboratuvarlarında” kolaylıkla uygulanabilecek bir metot önerilmiştir. Çalışmanın bu yönüyle alanındaki çalışmalara referans oluşturması, sunulan tezin etki değerini artırmaktadır.

Vanadyum, ham petrolün yapısında en sık rastlanan ve yüksek derişimlerde bulunan elementlerdendir. Bu nedenle çalışmanın ikinci aşamasında; vanadyumun, porfirine bağlı türlerinin ayrılması ve tayini amaçlanmıştır. Güçlü katalitik zehirleme etkisi ve rafineri proseslerinde istenmeyen yan reaksiyonlara neden olması, yanma odalarında korozyona neden olarak metalik kirlilik meydana getirmesi ve tıp alanında yapılan araştırmalarda vanadyumun tam olarak “toksik element mi yoksa biyoyararlı bir element mi” olduğu konusundaki tartışmaların sürüyor olması da bu elementin tayinini daha önemli hale getirmektedir. Ham petrolün orijinine (nereden çıkarıldığına) bağlı olarak vanadyum en sık rastlanılan organik formu, direkt deri ile temas, solunum ve sindirim yolu ile alınarak deri hücrelerinde birikmesi sonucunda aşırı deri hassasiyeti gibi yaşam konforunu oldukça kötü etkileyen “deri porfirisasi” ve eritrosit hücrelerinde aşırı birikme sonucunda da merkezi sinir sisteminin zarar görmesine bağlı ortaya çıkan anksiyete, depresyon ve halüsinasyon gibi ruhsal bozukluklar ile kalp ritminin

bozulmasına kadar ilerleyen rahatsızlıklara sebep olan “karaciğer porfiriası” denilen hastalıklara neden olan vanadyum-porfirin kompleksleridir [1-3]. Yakıtların içermiş olduğu porfirin bileşikleri, yakıtın kullanım (yanma) aşamasından önceki üretim, depolama, taşıma gibi faaliyetler sırasında da insan ve çevre ile temas halindedir. Bu bileşiklerin canlı organizmaya geçişi, bu faaliyetler sırasında da meydana geleceği gibi yakıtın yanması esnasında yanma veriminin düşük olduğu hallerde artık olarak dış ortama verilmesi sonucunda da gerçekleşebilmektedir. Dünyada fosil yakıtlarının esas enerji kaynağı olarak kullanıldığı gerçeği göz önüne alındığında bu etkileşimin azımsanmayacak derecelerde olduğu görülmektedir.

Yapılan literatür araştırmalarında, vanadyum türlerinin spesiasyonuna ilişkin çalışmaların büyük çoğunluğunun, doğal sular, nehir suları, göl suyu, metalik alaşımlar, biyolojik sıvılar (kan, idrar gibi) ve toprak örnekleri üzerinde olduğu görülmektedir. İyonik halde bulunan V(IV) ve V(V) türlerinin eriokrom siyanin R (ECR), 1,5-difenil karbazit (DPCH), piridilazo rezorsinol (PAR), iyodonitrotetrazolyum (INT), 8-hidroksikinolin, 1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN), tetrakis-(4-karboksifenil)-porfirin (TCPP), N-sinnamol-N-(2,3-ksililhidroksilamin), 2-hidroksiasetofenon oksim ve tenoiltrifloroaseton (TTA) gibi ligantlarla kompleksleştirilerek, çözgen ekstraksiyonu, iyon değiştirici reçineler ve adsorban reçinelerin kullanıldığı katı faz ekstraksiyonu teknikleri ile ayrılması ve tayini üzerine yapılmıştır. Literatürde ham petrol ve türevlerinde vanadyum türlerinin spesiasyonu konusunda sınırlı sayıda çalışmaya rastlanmış olup bu çalışmalar ise genellikle, bis(salisilaldehit) tetrametiletilendiimin, bis(asetilpivalilmetan) etilendiimin ve 8-hidroksikinolin gibi ligantlarla serbest haldeki vanadyum türlerinin kompleksleştirilerek çözgen ekstraksiyonu ile ayrılması, uçuculuklarına göre buharlaştırma teknikleri ile ayrılması veya ham petrolün fraksiyonlanarak ayrılan bu fraksiyonlara geçen türlerin ETAAS, UV/VIS moleküler absorpsiyon spektrometrisi veya kromatografik metotlar (HPLC) ile tayini üzerine kuruludur.

Yapılan çalışmada; eser element içeriği bakımından oldukça zengin olduğu çalışmanın ilk aşamasında ortaya koyulan fuel-oil'deki petrolün doğasından gelen porfirin molekülleri ile kompleks halindeki vanadyumun fraksiyonlanması (ayrılması) için, herhangi bir ek kompleks oluşturma işlemi yapılmadan; adsorban reçine olarak silika jel'in kullanıldığı; adsorban madde miktarı, örnek hacmi, örnek derişimi, örnek akış hızı ve matris etkisi gibi koşulların optimize edildiği basit ve kolay uygulanabilir

bir katı faz ekstraksiyon basamağı geliştirilmiştir. Ayrılan türlerin tayini ise UV/VIS moleküler absorpsiyon spektrometrisi ile gerçekleştirilmiştir. Çalışma sonunda; fuel-oil (F-1) örneklerinde ICP/OES tekniği ile belirlenen toplam vanadyum içeriğinin % 41.2 oranındaki kısmının vanadyum-porfirin kompleksleri şeklinde bulunduğu, kalan kısmı ise diğer organik yapılara (non-porfirin) bağlı olan vanadyum türlerinin ve/veya serbest katyonik vanadyum türlerinin oluşturabileceği sonucuna varılmıştır.

3. KURAMSAL TEMELLER

3.1. Petrol Kavramı ve Tarihçesi

Petrol kelimesi; Latince "kaya yağı" anlamına gelmektedir. Organik teoriye göre petrolün, binlerce yıl önce sıcak denizlerin içinde ve çevresinde yaşayan bitki ve hayvan kalıntılarından meydana geldiği savunulmaktadır. Bu sığ denizler daha sonra toprak katmanlarıyla örtülmüş ve zamanla ince çamur ve kumla kaplanan bu kalıntılar sıcaklığın ve ortamdaki bakterilerin etkisiyle yağ ve gaz taneciklerine dönüşüm ile sonlanan bir sürece uğramışlardır. İçinde buldukları tortul kütlelerden ayrılarak daha alttaki tortul kütlelere doğru süzülen bu yağ ve gaz tanecikleri oldukça derinlere ulaşarak birikmişlerdir. Söz konusu teori "örgensel kuram" olarak da adlandırılmakta olup günümüzde petrol oluşumu ile ilgili en geçerli kuram olarak kabul görmektedir. Ham petrol, esas olarak hidrokarbonlardan oluşmakta ise de bunun yanında oksijen, kükürt, azot ve metalik yapıları da içermektedir. Metaller ve metaloidler ham petrolün yapısında doğası gereği bulunabileceği gibi üretim, depolama ve taşıma işlemleri sırasında da petrolün yapısına karışabilmektedirler. Bu metaller yapı içerisinde genellikle inorganik tuzları ve organometalik kompleksleri halinde bulunmaktadır [4].

Petrol, zengin bir hidrokarbon karışımı olup, bu hidrokarbonları farklı zincir uzunluklarına sahip alkanlar ve sikloalkanlar (naftenler) ve diğer aromatik yapıli bileşenler (benzen türevleri gibi) teşkil etmektedir. Bu bileşenlerin petrol içerisindeki bulunma oranları ise yaklaşık olarak % 15-60 parafinik yapılar, % 30-60 naftenler, % 3-30 aromatik yapılar ve asfaltenler olarak bilinmektedir. Oranlardan da anlaşılacağı gibi petrolün bileşimi oldukça çeşitlilik göstermektedir. Bu durum, petrolün çıkarıldığı coğrafi bölge ve toprak yapısı ile doğrudan ilişkilidir.

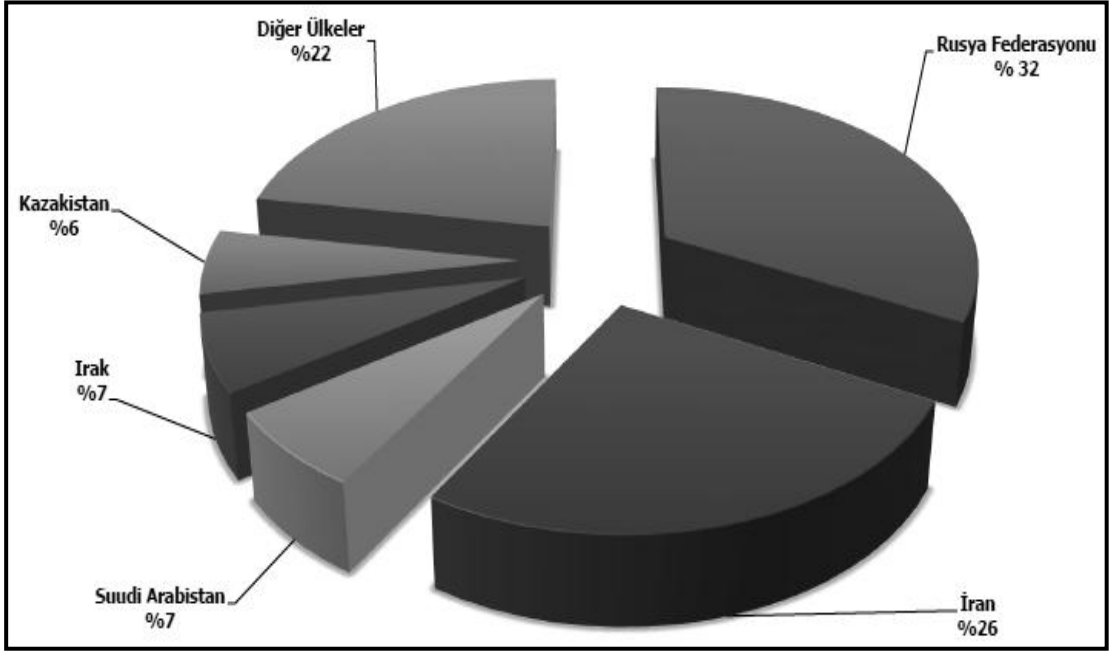
Petrol, halen dünya enerji üretiminin % 38'nin kaynağıdır. En büyük rezerve sahip yirmi ülkenin yedisi Kuzey Afrika bölgesinde yer almakta olup rezervlerin % 62'si Orta Doğu ve Kuzey Afrika bölgesinde toplanmıştır. Rezervlerin % 20'si ile Suudi Arabistan, dünyanın en büyük rezervlerine sahip ülkesi konumundadır. Kanada ise rezervleri en az işlenmiş ülkedir ve mevcut üretim düzeyini 200 yıl daha sürdürebilecek rezervlere sahiptir. Dünyanın kesinleşmiş petrol rezervi cari üretim düzeyini 42 yıl daha sürdürebilecek düzeydedir. Dünyadaki petrol üretimine ait veriler Çizelge 2.1'de verilmiştir [5].

Çizelge 2.1. Dünyadaki petrol üretimine ait veriler (10³ varil/gün)

	2006	2007	2008	2009	2010
A.B.D.	6841	6847	6734	7271	7513
Kanada	3208	3297	3251	3224	3336
Meksika	3683	3471	3167	2979	2958
Arjantin	716	699	682	676	651
Brezilya	1809	1833	1899	2029	2137
Kolombiya	559	561	616	685	801
Ekvador	545	520	514	495	495
Venezuela	2808	2613	2558	2438	2471
Azerbaycan	654	869	915	1033	1037
Danimarka	342	311	287	265	249
Kazakistan	1426	1484	1554	1688	1757
Norveç	2779	2551	2459	2358	2137
Rusya	9769	9978	9888	10035	10270
Türkmenistan	186	198	207	210	216
İngiltere	1636	1638	1526	1452	1339
Özbekistan	125	114	114	107	87
İran	4286	4322	4327	4199	4245
Irak	1999	2143	2428	2442	2460
Kuveyt	2690	2636	2782	2489	2508
Umman	742	715	754	813	865
Katar	1110	1197	1378	1345	1569
Suudi Arabistan	10853	10449	10846	9893	10007
Suriye	435	415	398	375	385
B.A.E.	3149	3053	3088	2750	2849
Yemen	380	345	304	287	264
Cezayir	2003	2016	1993	1818	1809
Angola	1421	1684	1875	1784	1851
Kongo Cumhuriyeti	278	228	241	270	292
Mısır	697	710	722	742	736
Ekvatorial Gine	342	350	347	307	274
Gabon	235	230	235	230	245
Libya	1815	1820	1820	1652	1659
Nijerya	2420	2305	2113	2061	2402
Sudan	331	468	480	479	486
Avustralya	551	555	555	520	562
Brunei	221	194	175	168	172
Çin	3705	3737	3809	3800	4071
Hindistan	762	769	768	754	826
Endonezya	996	972	1003	990	986
Malezya	747	763	768	739	716
Tayland	286	305	321	331	334
Vietnam	367	337	317	345	370

Türkiye’de çok eski zamanlardan beri petrol sızıntılarının olduğu bilinmesine ve 1860’larda Amerika’da, Romanya’da, Rusya’da ticari petrol üretilmesine rağmen Osmanlı İmparatorluğu’nda petrole ilgi gösterilmemiştir. 24 Mart 1926 tarihinde Hükümet, ilke olarak Türkiye sınırları içindeki petrol kaynaklarını bizzat kendisinin araştırma ve aramasını kabul etmiştir. Bu amaçla 24 Mart 1926 tarihinde kabul edilen 792 sayılı Petrol Yasası ile Türkiye Cumhuriyeti sınırları içinde bütün petrol ve petrol bileşiklerinin tabi olduğu madenlerin aranması ve işletilmesi hakkı Hükümete verilmiştir. 22 Haziran 1935 tarihinde yürürlüğe giren 2804 sayılı Kanunla “Maden Tetkik ve Arama Enstitüsü (MTA)” kurulmuş, “Altın ve Petrol Arama ve İşletme İdareleri” kaldırılarak, bütün görevleri MTA’ya devredilmiş ve kamu adına petrol arama faaliyetleri MTA tarafından yürütülmüştür. Güneydoğu Anadolu’da 1940 yılında Batman’ın güneyinde açılan Raman-1 kuyusunda petrole rastlanmış, ticari anlamda petrol keşfi ise 1945 yılında açılan Raman-8 kuyusunda yapılmıştır. 14 Şubat 1941 tarihinde “Milli Koruma Kanunu”na dayanılarak Halk ve Milli Müdafaa ihtiyaçları için lazım olan her türlü petrol ve ürünlerini satın almak, satmak ve stoklamak, imkân nispetinde tasfiyhaneler tesis etmek ve işletmek amacıyla Ticaret Bakanlığına bağlı olarak kamu tüzel kişiliğine sahip “Petrol Ofisi” kurulmuştur. 6326 sayılı Petrol Kanunu yürürlüğe girmiş ve 792 sayılı Petrol Kanunu yürürlükten kaldırılmıştır. Kanun çıkarılırken, MTA’nın üstlendiği petrol arama ve işletme görevinin, jeolojik belirleme hariç “yeni kurulacak tüzel kişiliğe” devri öngörülmüştür. Hemen akabinde 6327 sayılı “Türkiye Petrolleri Anonim Ortaklığı Kanunu” yürürlüğe girmiştir. Bu Kanun Bakanlar Kuruluna, özel hukuk hükümlerine tabi bir anonim şirket olan Türkiye Petrolleri Anonim Ortaklığı’nı (TPAO) kurma yetkisi vermiştir. Günümüzde ülkemizde petrol arama ve çıkarma işlemi TPAO tarafından yürütülmektedir. Çıkarılan ham petrolün yeterli düzeyde olmaması sebebiyle petrol ihraç eden ülkelerden (OPEC) petrol ürünleri ithalatı yapılmaktadır.

Türkiye’nin 2010 yılı ilk dokuz ayna ait petrol ürünleri ithalatı miktarı Şekil 2.1’de verilmiştir [6].



Şekil 2.1. Türkiye'nin 2010 yılı ilk dokuz ayına ait petrol ürünleri ithalatı

3.2. Petrol Kökenli Yağların Sınıflandırılması

Petrol ve diğer bitümenli minerallerden elde edilen yağları üç ana sınıfta incelemek mümkündür [7].

3.2.1. Hafif yağlar: Hacimce % 90 veya daha fazlası 210°C'de damıtılabilen benzin, white spirit, yakıt nafta gibi petrol yağlarıdır.

3.2.2. Orta yağlar: Hacim itibariyle 210°C'de % 90'dan az, 250°C'de % 65 veya daha fazlası damıtılabilen kerosen gibi petrol yağlarıdır.

3.2.3. Ağır yağlar: Hacim itibariyle 250°C'de en fazla % 65'i damıtılabilen motorin, motor yağları, fuel-oil gibi petrol yağlarıdır.

3.3. Çalışmada Kullanılan Petrol Kökenli Yakıtlar

Yapılan bu çalışmada yukarıda sözü edilen petrol yağı türlerinden benzin (hafif yağ), kerosen (orta yağ), motorin (ağır yağ) ve fuel-oil (ağır yağ) kullanılmış olup bu petrol yakıtlarının kullanım alanlarına ait bilgiler kısaca aşağıda verilmiştir.

3.3.1. Benzin (95 Oktan)

C_5-C_{10} karbon zinciri uzunluğundaki hidrokarbonlar olup rafineride yaklaşık $70^{\circ}C-150^{\circ}C$ sıcaklık aralığında elde edilen petrol fraksiyonudur. Fiziki özelliği itibariyle berrak ve parlak, genellikle açık sarı renkte olan bu ürün, yüksek oktanlı olması nedeniyle araçlarda motorun daha verimli ve performanslı çalışmasında büyük katkı sağlamaktadır.

3.3.2. Kerosen

Uluslararası literatürde “Kerosen” diye bilinen gazyağı C_5-C_{16} karbon zinciri uzunluğundaki hidrokarbonlar olup rafineride $150^{\circ}C-270^{\circ}C$ sıcaklık aralığında benzinden sonra elde edilen üründür. Önceleri sadece aydınlatma amacıyla kullanılırken sonradan ısıtma, soğutma, solvent ve jet yakıtı olarak Jet-A, Jet-B ve benzeri isimlerde kullanılmaya başlanmıştır.

3.3.3. Motorin (M-10)

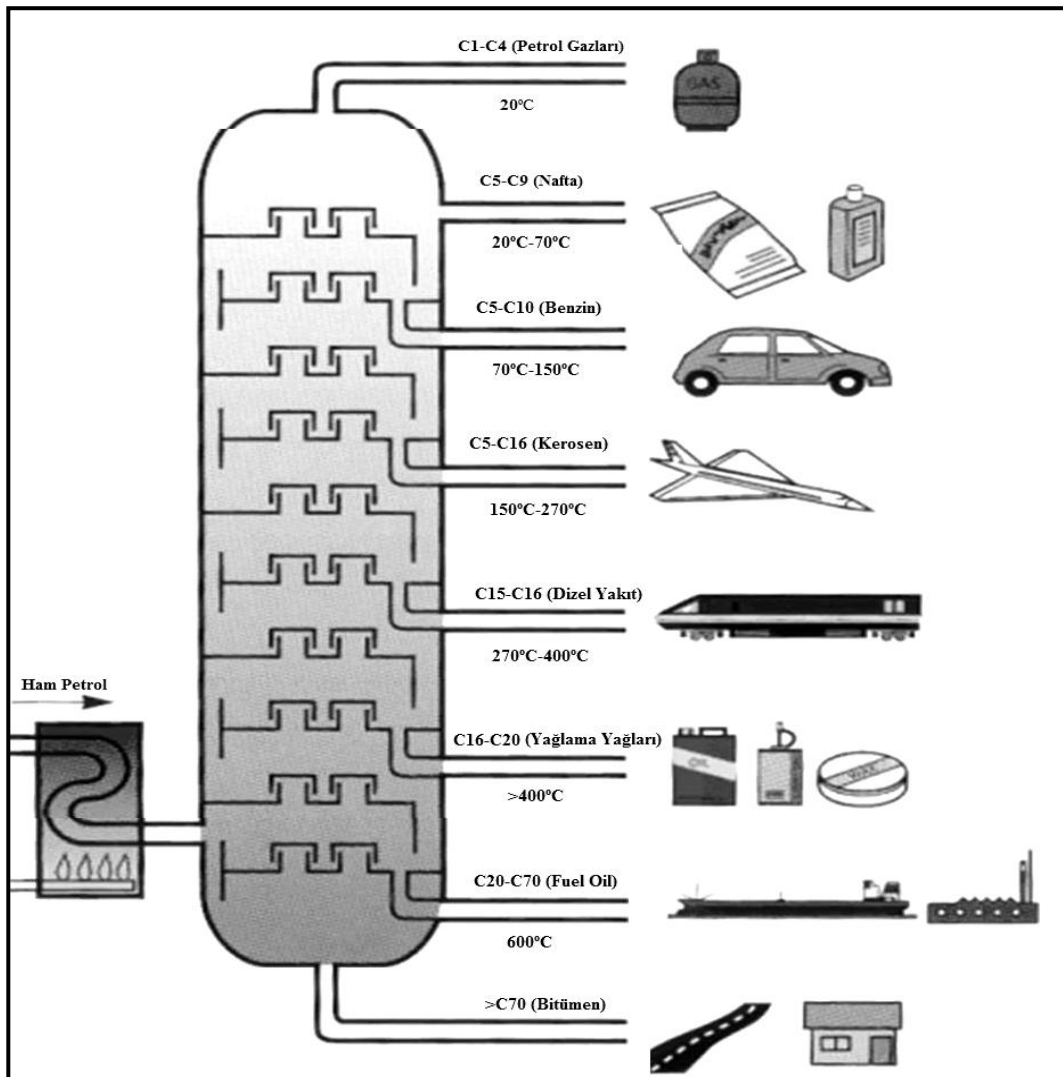
Motorin $C_{15}-C_{16}$ karbon zinciri uzunluğundaki hidrokarbonlar olup rafineride $270^{\circ}C-400^{\circ}C$ sıcaklık aralığında elde edilen petrol fraksiyonudur. İçerdiği katkıların korozyon giderici özelliği nedeniyle motorda meydana gelebilecek paslanmaları engelleme ve emülsiyon kontrol özelliğine sahip olan ve ağır nakliye taşıtları ve iş makineleri başta olmak üzere binek araçlarda da son yıllarda oldukça yaygın olarak kullanılmaya başlayan bir petrol yağıdır.

3.3.4. Fuel-oil (No:6)

Kimyasal özelliği itibariyle parafin ağırlıklı hidrokarbon bileşiğinden meydana gelen ve kalorifer yakıtı olarak da bilinen bu ürün $C_{20}-C_{70}$ karbon zinciri uzunluğundaki hidrokarbonlar olup rafineride yaklaşık $600^{\circ}C$ sıcaklık aralığında elde edilen petrol fraksiyonudur. Bu yakıt, ülkemizde halen elektrik, ısı ve buhar ihtiyacını karşılamak amacıyla endüstriyel ve sosyal tesisler ile konutlarda enerji kaynağı olarak kullanılmaktadır.

3.4. Petrol Rafinasyonu

Rafinasyonda ilk iş olarak ham petrol, asidik veya bazik çözeltiler yardımıyla nötralize edilir ve yaklaşık 450°C 'ye kadar ısıtıldıktan sonra fraksiyonlayıcı kolona gönderilir. Kolona gönderilen ham yağ buharları yukarı doğru çıkarken soğutulur ve karbon zinciri uzunluğuna, yoğunluklarına ve kaynama noktalarına göre ayrılan fraksiyonlar kolondan alınır. Buharlaşmayan kısımlar (kalıntı) ise kolonun dibinde toplanır ve dışarı alınır. Kalıntı, genel olarak fuel-oil'in ana maddesidir. Kalıntının aynı sıcaklıkta ve vakum ortamında bir kısmını daha buharlaştırmak mümkündür. Bu durumda geriye kalan ürün ise "asfalt" olarak adlandırılmaktadır. Basit bir rafineri şeması ise Şekil 2.2'de verilmiştir.



Şekil 2.2. Petrol rafinasyonu şeması

2.5. Petrol Kökenli Yakıtlardaki Metalik Türler ve Etkileri

Metalik türler, yakıt bünyesine direkt olarak ham petrolden geçebileceği gibi ham petrolün işlenmesi sırasında rafineriden, depolama ve nakliye esnasında kullanılan tanklardan ve diğer çevresel etkilerden dolayı geçebilmektedir. Yakıt türlerinde bulunabilen metallerin başında Ni, V, Al, Pb, As ve K gelmektedir. Bu elementlerin dışında Cd, Cr, Co, Fe, Zn, Cu, Mn, Si, Tl gibi elementlerde yakıtların yapısında düşük derişimlerde bulunabilen diğer metalik türlerdir. V ve Ni elementleri ise doğası gereği ham petrolün yapısında en sık rastlanan ve bağıl olarak yüksek derişimlerde bulunan diğer metalik türlerdir [8]. Yapılan literatür araştırmalarındaki sonuçların bir araya getirilmesi ile bazı önemli eser elementlerin ham petrol ve fraksiyonlarındaki ortalama derişimleri belirlenerek Çizelge 2.2’de verilmiştir. Bu petrol ürünlerinin ayrıntılı element profilleri ise Bölüm 3.1’de (Çizelge 3.1) yer almaktadır.

Çizelge 2.2. Ham petrol ve bazı fraksiyonlarındaki eser element derişimleri

	Ham Petrol	Dizel	Benzin	Fuel Oil
Al (mg/L)	---	0.70 – 1.00	---	---
As (mg/L)	0.076 – 0.101	---	---	0.13
Cd (µg/L)	0.44 – 2.00	0.45 – 11.1	0.13 – 2.03	---
Co (mg/L)	0.43 – 0.46	---	0.010 – 0.011	0.30
Cr (µg/L)	19.2 – 43.0	13.3 – 35.6	0.86 – 1.00	---
Cu (µg/L)	6.0 – 1280	0.001 – 14.9	1.89 – 27.3	---
Fe (mg/L)	0.8 – 21.7	0.35 – 0.41	0.008 – 0.151	31.3
Mn (µg/L)	---	0.60 – 1.50	1.1 – 2.9	---
Ni (mg/L)	2.8 – 24.9	0.006 – 0.083	0.003 – 0.105	28.1
Pb (mg/L)	1.41 - 380	0.0001 – 0.590	0.003 – 140.8	---
V (mg/L)	2.84 - 40	---	---	55.1
Zn (mg/L)	0.09 – 3.0	0.36 – 0.50	---	2.93

Çizelgede verilen ham petrol ve fraksiyonlarındaki eser element derişimleri petrolün farklı coğrafi bölgelerden ve dolayısıyla farklı toprak yapılarına sahip yerlerden çıkarılmasına bağıl olarak farklılık gösterebilmektedir. Çizelge 2.2’de verilen eser

elementlerden bazıları için yetişkin bir insanın günlük tolere edebileceği miktarları ise Çizelge 2.3’de verilmiştir [9,10].

Çizelge 2.3. Yetişkin bir insanın günlük tolere edebileceği element miktarları

Element	Miktar (mg/gün)	Element	Miktar (mg/gün)
Al	≤ 0.415	Mg	≤ 300
Ba	≤ 1.1	Mn	1.8-11
Ca	1300-2500	Mo	0.045-2.000
Co	≤0.04	Ni	≤ 1.0
Cd	≤0.057	Pb	≤ 0.415
Cr	0.025-0.035	Sr	≤ 1.6
Cu	0.9-10.0	V	≤ 0.018
Fe	8.0-45.0	Zn	8.0-40.0

Petrol ve fraksiyonlardaki ağır metaller yakıtın yanması sonucu gaz fazında veya partiküler formda atmosfere salındığından dolayı canlılar çoğunlukla bu tür zararlı metalleri daha çok solunum yolu almaktadırlar. Solunum yolu ile vücuda alınan metalik türler sindirim yolu ile kıyaslandığında daha hızlı bir şekilde toksik etkilerini gösterebilmektedirler. Bu nedenle petrol kaynaklı yakıtların yanması sonucu metalik yapıların atmosfere salınıyor olması sonucu oluşan atmosferik kirliliğin kontrolü için bu yakıtlardaki bu metallerin derişimlerinin tayini oldukça önemlidir [11].

Bu elementlerinin tayininin daha iyi anlayabilmek için biyoyararlılıkları ve toksisiteleri hakkında ayrıntılı bilgi vermek gereklidir.

2.5.1. Alüminyum (Al)

Petrol fraksiyonlarındaki alüminyumun kaynağının bir kısmını ham petrolün kendisi oluştururken diğer bir kısmını ise yakıtın taşınması ve depolanması sırasındaki metal tanklar oluşturmaktadır. Doğada en fazla bulunan metallerden biri olmasına rağmen biyolojik açıdan bir fonksiyonu bulunmamaktadır. Genellikle Al^{3+} formunda bulunan alüminyumun dokularda aşırı miktarda birikmesi sonucunda mikrositik anemi,

Alzheimer ve Parkinson hastalıklarına neden olduğu bilinmektedir. Alüminyum için günlük tolere edilebilecek değer ise yaklaşık en fazla 5 mg'dır [9,10]. Alüminyumun toksisite mekanizması tam olarak bilinmiyor olsa da bu etkisinin dokularda oksidasyon ve iltihaplanma meydana getirmesi ile ortaya çıktığı gözlenmiştir [12].

2.5.2. Kurşun (Pb)

Toksik bir element olan kurşun genellikle endüstriyel atıklar ve fosil yakıtlarının yanması sonucu açığa çıkan bir elementtir. Günlük tolere edilebilecek kurşun miktarı 0.415 mg'dır [9,10]. Kurşun, vücuttaki toksik etkisini hemoglobin sentezinde görev yapan enzimleri inhibe ederek dokulara yeterince oksijen ve kan taşınmasını engellemek suretiyle gösterir. Kandaki kurşun seviyesi 400 µg/L seviyesine ulaştığında anemi ortaya çıkmaktadır. Ayrıca, kurşun zehirlenmesi dediğimiz durum ise; demir elementinin kandaki protoporfirin-IX ile kompleks oluşturmasının kurşun tarafından engellenmesi sonucunda kanda eritrosit-protoporfirin kompleksi seviyesinin artması ile ortaya çıkan durumdur [13]. Az sayıda da olsa Dünyada bazı ülkelerde ateşlemeyi kolaylaştırma ve vuruntuyu önleme amacıyla tetrametil kurşun (TML) ve tetraetil kurşun (TEL) bileşikler benzine eklenmekte olup bu bileşikler yanma sonucunda motor parçalarında birikerek korozyona neden olmaktadır. Bunu gidermek için kullanılan dibromoetilen ve dikloroetilen gibi çözeltilerle etkileştirilen kurşun, uçucu türlere dönüşerek egzoz gazı yoluyla atmosferik ortama salınmaktadır. Atmosferde güneş ışığı ekisiyle PbO türlerine dönüşerek partiküler halde atmosferde varlığını sürdüren kurşun bileşikler sağlık açısından ciddi risk oluşturmaktadır [14]. Bu nedenle yakıtlardaki kurşun derişiminin tayini ve takibi önem taşımaktadır.

2.7.3. Kadmiyum (Cd)

Kadmiyum, bir inhibitör olmasının yanında atom yarıçapı da kalsiyuma yakın olduğu için bağırsaklardaki kalsiyum pompalarında emilerek kana karışır. Ayrıca ağır metal olduğu için vücuttan atılamaz. Ayrıca böbrekte üretilen ve kemikler için elzem D vitamini sentez proteinlerinden birini inhibe ederek kemik dokularında yenilenme sürecini yavaşlatır. Kemiklerde kalsiyum yerine stoklanarak itai-itai sendromu adı verilen iskelet bozukluklarına (anam anam sendromu) neden olur. Zehirli etkisini genellikle enzim sistemlerinde çinko ile yer değiştirerek bu sistemleri çalışamaz hale

getirmek suretiyle gösterir. Günlük kadmiyum toleransı yaklaşık olarak 0.057 mg olmakla beraber bu sınır aşıldığında özellikle böbreklerin korteks bölgesinde birikmeye başlar [9,10]. Fosil yakıtlarında oldukça düşük derişimlerde bulunan kadmiyum, yakıtın yanması sonucu açığa çıkmakla birlikte endüstri atıkları ve diğer etkiler sonucu doğaya salınarak uzun vadede ciddi sağlık problemleri oluşturmaktadır [15].

2.7.4. Arsenik (As)

Tarih boyunca zehir olarak kullanılan arsenik; arsin (AsH_3), arsenit (AsO_3^{3-}) ve arsenat (AsO_4^{3-}) olmak üzere üç ana forma sahiptir. Arseniğin trivalent türü As (III) pentavalent türünden As(V) yaklaşık olarak 60 kat, inorganik arsenik bileşikleri ise organik arsenik türlerinden yaklaşık 100 kat daha fazla daha fazla toksik etki göstermektedirler [16]. Arseniğin metillenmiş organik formlarının ise toksik olmadığı bilinmektedir. Ayrıca solunum yolu ile arseniğin kanserojen etkisi kesin olarak ispatlanmış bir gerçektir [17]. Kanda arsenik derişiminin 200 $\mu g/L$ seviyesini aşması durumunda arsenik türlerinin organizmada karaciğer, böbrek, deri, tırnak ve saç gibi hücrelerinde birikerek toksik etki yapması sonucunda deri hastalıkları, kardiyovasküler bozukluklar, merkezi sinir sistemi hastalıkları ve özellikle kanser türlerinin oluşmasına neden olduğu bilinmektedir [18].

Bu toksik etkilerden yola çıkarak petrolün bünyesinde düşük derişimlerde yer alan arseniğin ilk bakışta ciddi sağlık problemleri oluşturmayacağı düşünülse de dünya çapında kullanılan petrol ürünlerinin yoğunluğu ve kullanım sonrası atmosfere yapılan salınımı dikkate alındığında atmosferde dolaşan arsenik türlerinin orta veya uzun vadede sağlık problemleri oluşturması muhtemel görünmektedir.

2.5.5. Krom (Cr)

Krom metali ve kromdan imal edilen aksamalar çeşitli endüstriyel proseslerde (çelik üretimi, petrol rafinasyonu gibi) kullanıldıklarından bu prosesler sonucunda çevreye büyük miktarlarda krom salınımı gerçekleşmektedir [19]. Petrol fraksiyonlarında genellikle düşük derişimlerde bulunan krom, genellikle rafinasyon işlemi sırasında paslanmaz çelikten üretilmiş rafineri ünitelerindeki petrol-metal aksam etkileşimleri sonucunda kirlilik olarak yapıya dahil olabilmektedir. Krom elementinin sadece Cr (III)

türünün vücut için eser miktarlarda alınması gerekirken Cr (VI) türü ise mutajenik ve kansorejenik özelliğinden dolayı toksik etki göstermektedir. Krom metalinin uzun süre yüksek ve orta düzeylerde alınması ile burun kanaması ve yaraları, akciğer hasarı ve kanser dışındaki akciğer hastalıklarında artışa neden olabilmektedir. Sindirim yoluyla yüksek düzeylerde alınması durumunda ülser gibi mide hastalıkları, böbrek ve karaciğer hastalıkları ve hatta ölüm gibi durumlar görülebilmektedir [20]. Günlük en fazla tolere edilebilecek krom miktarı 0.035 mg'dır [9,10].

2.5.6. Bakır (Cu)

Bakır, metabolizmanın normal çalışması için gerekli olan bir elementtir. Normal bir yetişkinin bedeninde yaklaşık olarak 60-110 mg bakır bulunmaktadır. Günlük bakır alımı ise ortalama en fazla 10 mg olmalıdır [9,10]. Enzimlerin yapısında katalitik kofaktör olarak rol alan bakırın hücre içerisinde aşırı miktarda birikmesi sonucunda hücre içi organellerde doku hasarları meydana gelmekte ve fonksiyonlarında bozulmalar görülmektedir. Bu duruma bakırın sitotoksik etkisi denilmektedir [21]. Aşırı bakır alımına bağlı olarak en sık görülen toksik etkiler ise, karaciğer hasarları, mide ve sindirim sistemi hastalıklarıdır.

Petrol yakıtlarındaki hidrokarbonlar oksijen ile ve bazı durumlarda da birbirleri ile reaksiyona girerek oksidasyona uğrarlar. Bu oksidasyon işlemini bakır elementi katalizleyerek motor parçaları üzerinde sakızlanmanın oluşmasına neden olur. Bu durum ise korozyon oluşumunu ve motordaki performans düşüklüğünü beraberinde getirir [22]. Yanma ünitelerindeki korozyon olaylarının atmosfere veya atık sulara metalik kirliliklerin karışması ile sonlanması, bu metallerin çevresel örneklerde ve petrol yakıtlarındaki tayininin önemini ortaya koymaktadır.

2.5.7. Çinko (Zn)

Vücutta demirden sonra en fazla bulunan elementtir. Büyüme, gelişme, üreme, tat ve koku alma, insülin seviyesini ayarlama gibi hayati fonksiyonlarda rol almaktadır. Ayrıca kolajen sentezi işlemi de çinkoya bağlı olarak yürümektedir [23]. Çinko, yaklaşık olarak 300 civarında enzimin yapısında kofaktör olarak bulunan metabolik açıdan esansiyel bir elementtir. Yetişkinler için günlük alınması gereken çinko miktarı, 8-40 mg arasında olmalıdır [9,10].

Petrol kaynaklı ürünlerinin depolandığı tankların yapısında bulunan çinko, petrol ve türevlerinin yapısına kirlilik olarak geçebilmektedir [8]. Yakıtın yanması ile çinko türleri atmosfere yayılmakta ve zamanla toksik etkisini gösterebilmektedir. Vücuda çeşitli yollarla (solunum, sindirim gibi) aşırı miktarda çinko alınması durumunda bağışıklık sistemi zayıflaması, mide hastalıkları ve serum seroplazmin aktivitesinde azalma gibi semptomlar ortaya çıkmaktadır.

2.5.8. Mangan (Mn)

Ham petrolün yapısında bulunabilmesi yanında özellikle tetraetilkurşun gibi oldukça toksik katkılara alternatif olarak benzine vuruntuyu engellemek amacıyla MMT (metilsiklopentadienil mangan trikarbonil) bileşiği halinde eklenmektedir [24]. Motorda gerçekleşen yanma sonucunda genellikle Mn_3O_4 formunda atmosfere salınan mangan elementi kronik zehirlenmelere ve daha yüksek seviyelerde maruz kalındığında ise Parkinson benzeri hastalıklar ile dikkat eksikliği gibi durumlara neden olmaktadır [25,26]. Günlük tolere edilebilecek mangan miktarı yetişkin bir insan için en fazla 11 mg'dır [9,10].

2.5.9. Nikel (Ni)

Nikel, petrolün ve tüm petrol türevlerinin tıpkı vanadyum gibi doğal bir bileşenidir [27]. Birçok canlı türü için gerekli olan nikel, üreaz enziminin bir bileşeni olan nikelin prolaktin, adrenalin, aldosteron gibi enzimlerin üretimi sırasında seviyesinde değişmelerin olduğu gözlenmiş ve bu enzimlerle nikelin doğrudan bir ilişkisi olduğu sonucuna varılmıştır. Yetişkin bir insanın günlük alması gereken nikel miktarı en fazla 1.0 mg olmalıdır [9,10]. Nikel, toksik etkisini genellikle nikel karbonil bileşiği halinde iken göstermektedir. Yapılan bir çalışmada nikel saflaştırma işlerinde çalışan işçilerde nikel karbonil maruziyeti sonucunda akciğer kanseri gibi ciddi hastalıkların görüldüğü tespit edilmiştir. Petrolün yanması sonucunda ve endüstriyel faaliyetler sonucunda atmosfere yayılan yanma ürünleri içerisindeki nikel bileşiklerinin en sık sebep oldukları toksik etki ise allerjik deri reaksiyonlarıdır. Ancak; hayvanlar üzerinde yapılan bir çalışmada nikel içeren hava ortamındaki tutulan farelerde iki yılın ardından ciddi sayıda

akciğer tümörlerine rastlanmış olması nikel toksisitesinin hafife alınmayacak bir durum olduğu göstermektedir [28].

2.5.10. Demir (Fe)

Demir, birçok enzimin yapısında kofaktör olarak görev alan, oksijen ve elektron transferini sağlamakla görevli bir elementtir. Hemoglobin, miyoglobin ve transferin proteininin yapısında bulunur. Hemoglobin yapısına katılan demir mineralinin, hücrelerin yaşamını devam ettirebilmesi için bu yapılara oksijen taşımak gibi oldukça önemli bir görevi de bulunmaktadır. Vücutta demir eksikliği olması durumunda “demir yetersizliği anemisi” görülmektedir. Bu tip anemide kan hücrelerinin sayısı azalır, hemoglobin sayısı düşmektedir. Aşırı miktarda demir alınmasına bağlı olarak nadiren de olsa ortaya çıkan toksik etkiler arasında Hepatit-C taşıyanlarda karaciğer dokularında aşırı fibrilleşme, alkolik ve siderotik hastalarda eklem timörlerinin görülmesi sayılabilmektedir [29]. Demir, birçok yönden faydalı olmasına rağmen günlük 45 mg'dan fazla vücuda demir alınması önerilmemektedir [9,10].

2.5.11. Vanadyum (V)

Bir geçiş elementi olan vanadyum, ilk olarak 1801 yılında Andres Manuel del Rio tarafından keşfedilmiştir. Yerkabuğunda yaklaşık olarak 110-150 mg/kg derişiminde bulunan vanadyum, yaygın olarak bulunan metaller içerisinde 20. ve geçiş metalleri içerisinde ise 5. sırada yer almaktadır. Bilinen minerali vanadinit ($3\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2 \cdot \text{PbCl}_2$), potasyum uranil vanadat $2\text{K}(\text{UO}_2)\text{VO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, patronit (VS_4)'dür. Bunlardan patronit daha nadir bulunan türüdür [31].

Vanadyum, yerkabuğunda likit-magmatik olarak titanomanyetitlerle birlikte, hidrotermal olarak Pb-Zn-Cu sülfitle birlikte, biyojen olarak demir yataklarında ve petrol kaynaklarına yakın kayaçlarda, sedimanter uranyum ve fosfat yatakları ile birlikte ve ham petrolerin yapısında bulunmaktadır. Genellikle +3, +4 ve +5 yükseltgenme basamaklarında bulunmakla beraber pH=8'in altındaki şartlarda ise +4 ve +5 formları daha baskındır.

Diğer ağır metallerin çoğu gibi vanadyum da genellikle insan faktörü ile doğaya salınmaktadır. Atmosfere direkt olarak salınan vanadyumun kaynağı ise petrol kökenli yakıt kullanan araçların egzoz emisyonları, elektrik üretiminde kullanılan fuel-oil türü

yakıtların yanması sonucu oluşan baca gazları ile çelik üretimi yapan endüstri kuruluşlarının atıklarıdır. Özellikle ham petrol ve ağır petrol fraksiyonlarının yapısında en yaygın olarak görülen metalik tür olan vanadyumun derişimi söz konusu örnekler içerisinde 1500 mg/L derişime kadar ulaşabilirken bazı ham petrolde bu değer 0.1 mg/L'ye kadar da düşebilmektedir. Literatür araştırmalarına göre hazırlanan Çizelge 2.2'de verildiği üzere ham petrol ve diğer petrol fraksiyonlarındaki ortalama vanadyum derişim aralığı ise 2.84 – 55.1 mg/L olduğu görölmektedir.

Güçlü katalitik zehirlenme etkisi ve rafineri proseslerinde istenmeyen yan reaksiyonlara neden olması, yanma odalarında ve diğer motor aksamlarında korozyona neden olarak metalik kirlilik meydana getirmesi bu örneklerde vanadyum ve dolayısıyla vanadyum bileşiklerinin tayinini önemli hale getirmektedir. Özellikle petrol kaynaklı ağır yakıtlarda yüksek derişimlerde ve genellikle porfirinlerle kompleks yapmış halde bulunan vanadyum elementi mutajenik ve kanserojenik etkisinden dolayı birçok ülkede sıkı biçimde kontrol edilmektedir [32]. Çeşitli vanadyum türlerinin oksidasyon basamakları Çizelge 2.4'de verilmiştir.

Çizelge 2.4. Çeşitli vanadyum türlerinin oksidasyon basamakları

Tür	Formül	Oksidasyon Basamağı
<i>Vanadöz</i>	V^{2+}	+2
<i>Vanadik</i>	V^{3+}	+3
<i>Vanadil</i>	VO^{2+}	+4
<i>Pervanadil</i>	$VO^{3+}, V(OH)_4^+$	+5
<i>Vanadat</i>	VO_4^{3-}	+5

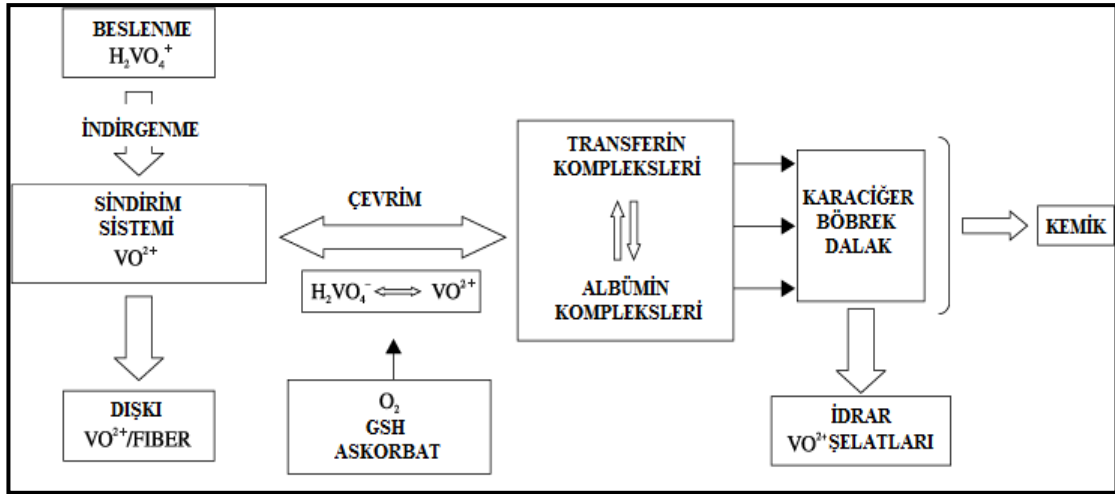
Yakın zamana kadar vanadyumun biyoyararlılığı ve toksisitesi hakkında çok az şey bilinmesine rağmen son yıllarda bu elementin fizyolojik etkileri merak konusu olmaya başlamıştır. Bu etkiler, vanadyum türlerinin organizma içerisinde birbirlerine dönüşümü ve hayati fonksiyonların yürütmesinde rol alan enzim, protein, genetik materyaller (DNA, RNA) ve bazı genlerin fonksiyonlarını etkilemesi ile ortaya çıkmaktadır. Örneğin; uygun miktarlarda alınan vanadyumun özellikle diyabet hastalarında hiperglisemiyi düşürdüğu, ancak aşırı miktarda ve uzun süre maruz kalınan vanadyumun ise nörotoksik, genotoksik, kanserojen etkilerinin yanı sıra, sindirim

sistemi, solunum sistemi rahatsızlıkları ile göz iltihaplanması gibi akut etkileride beraberinde getirdiği bilinmektedir.

Bu elementin öncelikle biyoyararlılığı konusunda bilgi vermek gerekirse;

- Vanadyum, insan vücudunda nitrat redüktaz enziminin kofaktörü olarak görev yapar.
- Diş ve kemik oluşumunda rol alır.
- Kolesterol sentezini inhibe ederek kandaki kolesterolün dengelenmesine yardımcı olur.
- Eksikliğinde kardiyovasküler ve böbrek fonksiyon bozuklukları gelişebilir.
- Vanadil sülfat türünün diyabet hastalarında hiperglisemiye azalttığı ve insülin seviyesinde artış sağladığı tespit edilmiştir [33].

Vanadyum türlerinin vücut içerisindeki döngüsü ve etkilediği metabolik sistemler Şekil 2.3’de verilmiştir [34].



Şekil 2.3. Vanadyum türlerinin vücut içerisindeki döngüsü

Organizma içerisinde vanadyumun karmaşık bir kimyası söz konusudur. Vanadyum, hücreler arası sıvılarda ve hücre içinde VO^{2+} ve VO_3^- iyonları halinde bulunur. Vücuda alınan vanadyum, sindirim sisteminde vanadil iyonuna dönüştürülür ve onikiparmak bağırsağında emilime uğrayarak kana karışır. Hemen ardından kandaki transferin ve albümin tarafından hızlı bir şekilde hücre içerisine taşınır. Bu taşıma çok hızlı

gerçekleştiğinden vanadyum toksisitesini belirlemek için yapılan kan testleri olumsuz sonuç verebilmektedir [35]. Hücre içerisine giren vanadyum proteinler, aminoasitler, sitratlar, oksalat, askorbatlar gibi ligantlarla kompleks oluşturarak doku içerisinde kalırlar. Vanadyum elementi ayrıca, enzimler ve çeşitli genlerin yapısına da katılmaktadırlar. Doku ve organlarda aşırı vanadyum birikmesi sonucu toksik etkiler ortaya çıkmaktadır. En fazla karaciğer, dalak, böbrek ve kemiklerde vanadyum birikimi meydana gelir ve organizma tarafından absorbe edilmeyen vanadyum türleri ise idrar ve safra yoluyla dışarı atılmaktadır [36].

Yapılan araştırmalar genel olarak solunum yolu ile vücuda alınan vanadyumun sindirim yolu ile alınandan daha fazla toksik etkiye neden olduğu tespit edilmiştir. Vanadyumun toksik etkisi yükseltgenme basamağı ile doğru orantılı olarak artış göstermektedir. Bu toksik etki ise organizmanın yaşı ve türüne bağlı olarak değişiklik gösterebilmektedir. Vanadyumun toksik etkilerini ise şu şekilde sıralamak mümkündür.

- Günde 25 mg'dan fazla vanadyumun uzun süre alınması durumunda kalp ritminde bozulma, ishal, kilo kaybı gibi akut semptomlar görülebilmektedir.
- Vanadyumun solunum yolu ile direkt olarak atmosferden alınan türü genellikle vanadyum pentaoksit (V_2O_5) olup toksik etkileri arasında göz iltihaplanması, solunum güçlüğü, bronş iltihaplanması, astım, kardiyovasküler hastalıklar ve özellikle uzun vadede karaciğer hasarı ve mide hastalıklarıdır.
- Metal endüstrisi ve özellikle maden işçilerinde aşırı miktarda vanadyum solumalarından dolayı “yeşil dil sendromu” denilen ve dil renk pigmentlerinin bozulması ile ortaya çıkan hastalık çok sık görülmektedir [37].
- Vanadyum bileşikleri ATPaz, protein kinaz, ribonülez, fosfataz gibi enzimlerin yapısına katılarak enzim aktivitelerini inhibe veya stimule edebilmektedir [38].
- DNA ve RNA sentezinde yer alan enzimlerin aktivitelerini etkileyerek genotoksik ve mutajenik etkilere neden olmaktadır.

2.8. Yakıtlarda Fiziksel Karakterizasyonun Önemi

Petrol ürünlerinin fiziksel karakterizasyonunda kullanılan ve söz konusu ürünün diğer petrol fraksiyonlarından ayrılması ve tanınmasında rol oynayan parametrelerin tespiti oldukça önemlidir.

Görünüş, yoğunluk, viskozite, damıtma aralığı, akma-bulutlanma noktası, donma noktası, alevlenme noktası, kükürt miktarı gibi karakterizasyon testleri yakıtların kullanıma sunulmasından önce sahip oldukları karakteristik özelliklerin tespiti açısından yapılması gerekli analizlerdir. Bilindiği üzere bu yakıtlar ham petrolün damıtılması sonucunda ayrılan fraksiyonlar olduğundan her alıcı firma ürünleri bu tür kontrollerden geçirerek pazara sunmaktadır. Tam da bu noktada yapılan bu testler, birbirine çok yakın özellikler taşıyan fraksiyonların birbirinden ayırt edilmesinde (örneğin; kükürt içeriği ve akma-bulutlanma noktalarının farklı olmasıyla deniz motorini ile normal motorinin, yoğunluk, viskozite ve kükürt içeriklerinin farklı olması ile fuel oil 3, 4, 5, 6 gibi türlerinin birbirinden ayırt edilebilmesi gibi) ve en önemlisi uygun olmayan karışıma sahip yakıtların tespit edilerek pazara sunulmasının engellenmesi aşamasında oldukça önemlidir.

Daha da açıklamak gerekirse bilindiği üzere ülkemizde uygun olmayan bileşimlere sahip (solventlerle veya atık yağlarla karıştırılmış halde) petrol kaynaklı yakıtların satışı ve kullanımı gibi durumlar söz konusudur. Uygun karakteristik özelliklere sahip bir yakıtta doğasını bozacak şekilde yabancı bir bileşenin eklenmesi yoğunluk, damıtma aralığı ve alevlenme noktası gibi parametreler başta olmak üzere çoğu özelliğini olumsuz yönde etkilemektedir. Yapılan bu testlerle yakıtın böyle bir işleme tabi tutulup tutulmadığı kolaylıkla belirlenerek kullanıma sunulmaları engellenmektedir.

Fiziksel karakterizasyon parametrelerinin belirlenmesi için Enerji Piyasası Düzenleme Kurumu (EPDK) tarafından analiz işlemlerinin TSE analiz metotlarına ve uluslararası kabul gören ASTM (American Society for Testing and Materials) metotları ile yapılması gerektiği kabul edilmiştir. EPDK (Enerji Piyasası Düzenleme Kurumu) tarafından kabul gören fiziksel karakterizasyon testlerinden bazıları Çizelge 2.5'de verilmiştir.

Çizelge 2.5. Petrol yakıtlarına uygulanan önemli fiziksel karakterizasyon testleri
(+; aranan nitelik)

Özellik		Metot	Benzin		Motorin		Fuel-Oil		Gaz Yağı		Yakıt Nafta		
			I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	
Yoğunluk		TS 1013 EN ISO 3645	+	+	+	+	+	+	+				
Viskozite		TS 1451 EN 3104			+		+	+	+	+			
Renk		TS 1713 ISO 2049							+	+	+	+	
Toplam Tortu		TS ISO 10307-2					+						
Kükürt		TS EN ISO 20846	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
Mevcut Gom		TS EN ISO 6246	+								+		
Alevlenme Noktası		TS EN ISO 2719			+	+	+		+	+			
Akma Noktası		ASTM D97					+						
Kaynama Noktası	Başlangıç	ASTM D86									+	+	
	Bitiş		+	+							+	+	
Damıtma	250°C				+	+							
	350°C				+	+							
	Son Nokta								+	+			
	% 95'de sıcaklık				+	+							
	% 50'de sıcaklık											+	+
	% 10'da sıcaklık									+	+		
	Damıtma Oranı											+	+
	Damıtma Kalıntısı				+	+						+	+

2.9. Toplam Element Analizi İçin Örnek Hazırlama Teknikleri

Petrol kaynaklı yakıtlardaki toplam element analizinde en kritik nokta örneğin kullanılacak analitik tekniğe uygun hale getirilmesidir. Örneğin; petrol kökenli yağlama yağları, viskoz organik maddelerin atomlaştırıcı ortama verilmesi sırasında viskozite problemleri, benzin gibi yakıtların da yüzey gerilimlerinin düşük olmasından dolayı atomlaştırma ortamına enjeksiyonunda problemler ortaya çıkmakta ve enjeksiyon veriminde azalma meydana gelmektedir. Katı veya sıvı örneklerin analiz basamağından önce bir ön işleme tabi tutularak matriksin uzaklaştırılması işlemi, elektrotermal atomlaştırma tekniğindeki gibi analiz sırasında veya analiz basamağına geçilmeden önce yapılabilir. Analitik yöntemin ilk basamağı olan örnek hazırlama işlemi en fazla hatanın yapıldığı, uzun zaman alabilen ve analizin maliyetini yükselten bir basamak olduğundan bir analitik çalışmada en fazla dikkat edilmesi gereken nokta olarak kabul edilmektedir [39]. Yakıtlardaki toplam element tayini için kullanılacak ön işlemin seçiminde aşağıdaki hususlar göz önüne alınmalıdır.

- Örneğin yapısı ve fiziki durumu (petrol yağları için viskozite eğilimi, yoğunluğu)
- Analit ve derişimi
- Gereken doğruluk ve kesinlik seviyesi
- Kullanılacak ekipman, materyal ve reaktif durumu
- Analizin yaklaşık maliyeti
- Kullanılacak analitik yöntem

Petrol yağları gibi yoğun hidrokarbon matriksine sahip örnekler için literatürde en sık karşılaşılan örnek hazırlama teknikleri aşağıda verilmiştir.

- Direkt analiz (Daha çok düşük viskoziteye sahip hafif yağlar için)
- Organik çözücülerle seyreltme (Matriks yoğunluğunu azaltmak için)
- Emülsiyon oluşturma (Yüzey gerilimi ve viskozite problemlerini en aza indirmek ve ayrıca sulu inorganik kalibrasyon çözeltileri ile çalışmaya imkan vererek analiz maliyetini düşürmek için)
- Ekstraksiyon (Analitin hidrokarbon matriksten izolasyonu için)

- Tam Mineralizasyon (Matriks etkisini en aza indirmek ve sulu inorganik kalibrasyona imkan vererek analiz maliyetini düşürmek için)

2.9.2. Direkt örnek verme

Bu teknik, yakıtların çok sınırlı sayıdaki türlerinde uygulanabilen bir örnek hazırlama tekniğidir. Yakıtların toplam element analizi için cihaza direkt enjeksiyonu, kullanılacak ölçüm tekniğine bağlı olarak bazı dezavantajlara sahiptir. Alevli AAS gibi atomik spektroskopik tekniklerle çalışıldığında alev ortamında oluşan karbon partiküllerinin optik yolu etkilemesi ve alev kararsızlıkları görülebilmekte ve bu durum, asetilen/hava oranları değiştirilerek kısmen de olsa giderilebilmektedir. ETAAS gibi, elektrotermal atomlaştırmanın kullanıldığı tekniklerde ise, viskoz bir petrol yağının ve yüzey gerilimi düşük hafif yağların (benzin gibi) atomlaştırıcıya tam verimle enjekte edilememesi hatalı derişim değerlerini beraberinde getirmektedir. Tayin basamağında ICP/OES gibi plazma teknikleri kullanıldığında ise yoğun hidrokarbon içeriğine sahip yakıt örneğinin plazma ortamında yanması sonucunda plazmada sönme, kararsızlık ve dedektör gibi önemli parçalar üzerinde yoğun karbon birikimi meydana gelmektedir [40]. Kütle spektrometresinin kullanıldığı ICP-MS gibi atomik tekniklerde ise yanma sonucunda oluşan karbon bazlı poliatomik türler tayin işlemine girişim yapmaktadır. Direkt örnek verme tekniğinin genel bir dezavantajı da kalibrasyon amacıyla pahalı ve derişim değışmelerine oldukça duyarlı olan organometalik kalibrasyon çözeltileri gerektirmesidir. Bu durum ise, direkt örnek verme tekniğinin kullanımını sınırlamaktadır. Söz konusu sınırlamalardan dolayı yakıtlardaki toplam element analizi için organik çözücülerle seyreltme, emülsiyon oluşturma, ekstraksiyon ve tam mineralizasyon teknikleri ile örnekler, tayin basamağına hazır hale getirilmektedir [41].

2.9.3. Organik çözücü ile seyreltme

Bu teknik, özellikle petrol yağları gibi organik sıvılar için hızlı ve basit bir uygulama olduğundan birçok analitik spektroskopik teknikte örnek hazırlama basamağı olarak kullanılmaktadır. Ancak, bu olumlu yönlerinin yanında yapılan seyreltme işleminin hemen ardından çözelti içerisindeki analitin bir kısmının kabin iç duvarlarına adsorbe olması sonucu analit derişiminde azalma, yüksek buhar basınçlarına sahip olan çözücülerin bir kısmının buharlaşması ile çözelti derişiminde artışların meydana

gelmesi, analiz basamağında plazma teknikleri ile çalışılıyorsa önceki bölümde söz edilen plazma sorunlarının bu teknikte de söz konusu olması, kullanılan organik çözücülerin toksik etkileri ve son olarak kalibrasyonda kullanılacak olan organometalik standart çözeltiler ile yakıt bünyesindeki organometalik türlerin farklı duyarlıklar sergilemesi bu örnek hazırlama tekniğinin önemli dezavantajlarıdır [27,40].

Örneklerin seyreltilmesi amacıyla en fazla ksilen, kerosen, izobütil metil keton (IBMK), propan-2-ol, n-heptan, oktan, dimetilbenzen, toluen ve bunların karışımları kullanılmaktadır. Tayin basamağında yüksek sıcaklık ortamına sahip plazma tekniklerinin kullanılmadığı durumlarda yakıtlardaki kararlı inorganik türler tekrarlanırlığı ve dolayısıyla sonucu olumsuz yönde etkileyeceklerinden seyreltme işlemi öncesinde yakıt örneğine az miktarda güçlü asit/asit karışımları eklenerek bu yapıların çözünmesi sağlandıktan sonra seyreltme işlemi yapılması bu tekniğin etkinliğini artırabilmektedir.

2.9.4. Emülsiyon oluşturma

Emülsiyon oluşturma tekniğinde, dağıtıcı fazın hangisi olacağına bağlı olarak yağ içerisinde su veya su içerisinde yağ olmak üzere iki farklı yöntemle bir makroemülsiyon oluşturulabilir. Oluşan damlacıklı yapının kararlılığını sağlamak amacıyla ortama Triton X-100 ve benzeri yüzey aktif maddeler eklenerek bir üç bileşenli sistem elde edilir. Yüzey aktif madde yerine sistemin kararlılığını sağlamak amacıyla yardımcı çözücü olarak düşük molekül ağırlıklı alkollerin (propan-2-ol) eklendiği sistemlere ise deterjansız mikroemülsiyon adı verilmektedir. Emülsiyon oluşturma tekniği, tam mineralizasyon yapılmaksızın sulu kalibrasyon çözeltileri ile çalışılmasına imkan sağlamakta ve dolayısıyla analiz maliyetini düşürmektedir. Emülsiyon sistemlerinin termodinamik kararlılıkları genellikle içerdikleri bileşenlerin kimyasal yapısı ve bağlı miktarına bağlı olarak değişmektedir [42].

Mikroemülsiyon oluşturma teknikleri; basit örnek hazırlamaya imkan vermesi, işlem süresinin kısa olması, emülsiyon örneğinin uzun süre kararlı olarak kalabilmesi, yağ matrisine sahip örneğinin viskozite değerinin sulu çözeltilere yakın değerlere getirilebilmesi, ucuz sulu inorganik kalibrasyon standartları ile çalışılabilmesi ve analiz sistemine verilen organik yükün azaltılması gibi yönlerden bazı üstünlüklere sahiptir. Plazma teknikleri ile tayin işleminin gerçekleştirildiği uygulamalarda ise, diğer iki

örnek hazırlama tekniğinde olduğu gibi bu uygulamada da istenmeyen plazma problemleri görülebilmektedir.

2.9.5. Ekstraksiyon

Ekstraksiyon tekniği, yakıt örneklerindeki metalik türlerin, ayırma tekniğinin avantajı ile matriksten izole edilerek ayrı bir organik faz içerisine alınması esasına dayanmaktadır. Bu işlemde öncelikle tüm metalik türler matriksten izole edilir ve ardından daha spesifik ayırma ayırma çalışmaları uygulanır. Ekstraksiyon işlemi, olarak tüm metalik türleri matriksten izole etmek yerine tek bir metalik türü veya bu türe ait grupları direkt olarak matriksten ayırmak amacıyla bir spesiasyon tekniği olarak da uygulanabilmektedir [43].

Petrol yakıtlarındaki metalik yapıların spesiasyonunda en sık başvuru alan ekstraksiyon tekniği sıvı-sıvı ekstraksiyonudur. Bu tekniğin en önemli avantajı uygulamanın basit ve hızlı olmasıdır. Ancak, bağıl olarak pahalı bir işlem olması, fazla miktarda toksik çözücülerin kullanılması, otomasyona uyarlanmasının zorluğu ve bazı örneklerde ekstraksiyon etkinliği ve buna bağlı olarak zenginleştirme faktörünün düşük olması gibi dezavantajları da söz konusudur. Bu ekstraksiyon tekniği; sonikasyon, basınç, ısıtma, çalkalama ve hızlandırılmış çözgen ekstraksiyonu gibi yardımcı etkilerle desteklendiğinde ekstraksiyon etkinliğinde artış meydana gelmektedir [44]. Sıvı-sıvı ekstraksiyonuna iyi bir alternatif olarak son yıllarda katı faz ekstraksiyonu kullanılmaya başlanmıştır. Akaryakıt örneklerinde katı faz ekstraksiyonu ile ayırma ve spesiasyon işlemleri, ağırlıklı olarak fuel-etanol gibi alkol bazlı yakıtlardaki metalik türlerin modifiye edilmiş bir adsorban reçine ile ayrılmasında kullanılmıştır [45,46]. Bu teknikte katı faz ekstraksiyonu ile ayrılan metalik türlerin uygun bir çözücü ile reçineden elüe edildikten sonra ETAAS gibi tekniklerle veya reçinenin direkt olarak X-Ray Floresans gibi tekniklerle tayinine dayanmaktadır.

Katı faz ekstraksiyonu; otomasyona kolay uyumu, az miktarda örnek ve reaktif ile çalışılabilmesi, kirlenmenin en aza indirilmesi ve sıvı-sıvı ekstraksiyona göre daha düşük tayin sınırı ve yüksek deriştirme faktörü sağlaması gibi avantajlara sahiptir [47].

2.9.6. Tam mineralizasyon

Petrol türevlerinin yüksek hidrokarbon matrikslerinin çeşitli yükseltgenler ile parçalanarak inorganik içeriklerinin serbest hale getirilmesi yani, örneklerin tamamen mineralize edilmesi amacıyla “kuru yakma” ve “yaş yakma” olmak üzere temelde iki farklı çözünürleştirme tekniği kullanılmaktadır.

2.9.6.1. Kuru yakma

Bu örnek çözünürleştirme yöntemi; bilinen en eski örnek hazırlama tekniğidir. Klasik kuru yakma işleminde önce organik matriks oksijen varlığında kömürleştirilir ve kül edilir. Organik matriksten geriye kalan inorganik kısım uygun yükseltgenler kullanılarak çözüldükten sonra analize hazır hale getirilmiş olur. Son yıllarda ise, klasik kuru yakma tekniği, yerini örneklerin kapalı kaplarda mikrodalga ışını yardımıyla basınçlı oksijen ile yakılması esasına dayanan mikrodalga destekli kuru yakma (MIC), kapalı paslanmaz çelik kaplar içerisindeki organik örneklerin aşırı oksijen varlığında yakılması ve oluşan gaz fazının uygun bir çözültüye absorbe edilmesine dayanan “kuru yakma bombası” gibi diğer kapalı sistemlere bırakmaya başlamıştır. Ancak bu teknikler, çözünürleştirme işleminin maliyetini belirgin olarak artırması ve yaş yakma tekniğine göre daha zahmetli olmasından dolayı fazla uygulama alanı bulamamıştır [48]. Bölüm 3.1’de yer alan literatür özetlerinde MIC tekniğinin, J.S.F. Pereira ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada mikrodalga destekli parçalamaya göre daha etkili sonuç verdiği ortaya koyulmuştur. Ancak, bu tekniğin uygulanmasının mikrodalga destekli yaş yakma tekniği kadar kolay ve kontrollü olmamasından dolayı petrol örnekleri de dahil olmak üzere organik yapıların parçalanması konusunda yaygın hale gelememiştir.

2.9.6.2. Yaş yakma

Organik matriksin parçalanması amacıyla, yaş yakma tekniği olarak bilinen, örneklerin açık ve kapalı sistemlerde HNO_3 , HCl , HClO_4 , HF , H_2O_2 ve H_2SO_4 kuvvetli asit/asit karışımları ile mineralize edilmesine dayanan çözünürleştirme yöntemleri de kullanılmaktadır [49]. Açık sistemlerde yapılan çözünürleştirme işlemleri, operasyon maliyetlerinin düşük olmasına rağmen parçalama etkinliğine bağlı olarak kör örnek seviyesi ve reaktif tüketimi konusunda sınırlamalara sahiptir. Açık kapta yapılan

çözünürleştirme işlemi, her ne kadar madde kaybını engellemek için önlem alınsa da sistematik hatalar, kirlenme ve analit kayıpları gibi riskleri barındırmaktadır. Ayrıca; parçalama amacıyla kullanılan asitin fazlasının buharlaştırılmasının gerekmesi de bu tekniği zorlaştıran etkenlerden biridir. Yaş yakma tekniğinde dikkat gerektiren noktalardan biri de uygun bir ısıtma işleminin uygulanmasıdır. Yaş yakma işleminde genellikle düşük sıcaklıklarda ve kademeli olarak asit/asit karışımı eklenmesi suretiyle çözünürleştirme gerçekleştirilmelidir. Isıtma yüksek sıcaklıklarda yapılırsa numune tamamen okside olmadan asit uçacaktır ve etkin bir parçalama işlemi yapılamayacaktır. Bu nedenle açık sistemlerde çalışılırken sistemin devamlı olarak kontrol altında tutulması gerekmektedir.

Yaş yakma tekniğinin etkinliğinin artırılması için geliştirilen “mikrodalga destekli yaş yakma” tekniği, ilk defa 1975 yılında Abu Samra ve arkadaşları tarafından biyolojik örnekler için uygulanmıştır. Günümüzde ise American Society for Testing Materials (ASTM), The Environmental Protection Agency (EPA) ve The French Association of Standardization (AFNOR) gibi büyük laboratuvarlar tarafından da desteklenen bir örnek hazırlama tekniği haline gelmiştir. Kapalı kaplarda sıcaklık ve basınç etkisi ile örneklerin çözünürleştirilmesi, element analizlerinde için örnek dekompozisyonunda “state-of-the-art” yani “sanatın ifadesi” olarak tanımlanmıştır [50]. Mikrodalga destekli yaş yakma tekniği açık kapta yapılan uygulamalara göre daha etkili, daha kontrollü, güvenli, az miktarda reaktif kullanımı sağlayan ve kirlenme riskinin en aza indirildiği bir uygulama olarak bilinmektedir [51].

Mikrodalga destekli çözünürleştirme tekniğinin ham petrol örneklerindeki toplam element tayini için örnek hazırlama basamağı olarak kullanılması ile analit kaybı ve kirlenme riski en aza indirilmiş, etkili ve güvenli bir parçalama gerçekleştirilerek analitik metodun tekrarlanırlığına ve doğruluğuna önemli katkı sağlanmıştır [52]. Bu uygulama sonunda tamamen inorganik yapıya dönüşmüş bir son ürün elde edildiğinden, pahalı ve derişim değişmelerine oldukça duyarlı olan organometalik kalibrasyon standart çözeltileri yerine daha ucuz ve kararlı olan sulu inorganik kalibrasyon çözeltilerinin kullanılmasına imkan verilmiş olması, organik matriksten kaynaklanacak girişimlerin giderilmiş olması da bu tekniğin önemli birer avantajıdır. Ayrıca, mikrodalga destekli yaş yakma işlemi ile plazma ortamına tamamen inorganik yapıdaki örneğin gönderiliyor olması özellikle ICP tekniklerinde yüksek tekrarlanırlık ve duyarlılık sağlamaktadır.

Mikrodalga çözünürleştirme mekanizması: Mikrodalga ile çözünürleştirme sisteminin en belirgin üstünlüğü diğer metotlar gibi dışarıdan verilen ısı ile dıştan içe doğru yavaş bir ısıtma değil, mikrodalga enerjisi ile aynı anda ve kabın her noktasında eşit ısıtma sağlamasıdır. Mikrodalga işleminde enerji aktarımı oldukça güçlüdür. Oluşan enerji sistem içerisindeki teflon kaplar tarafından absorbe edilmediğinden direkt olarak reaksiyon ortamı ile etkileşme meydana gelir ve numunenin dış tabakasında bozulma gerçekleşir. Bu bozulmayı takip eden süreçte yükseltgeyici reaktifler ortamda oluşan ısı ve basıncında etkisi sonucunda numune ile etkileşir ve parçalanma meydana gelir. Mikrodalga çözünürleştirme sisteminin diğer tekniklere olan üstünlüklerini aşağıda özetlenmiştir.

- Minimum enerji ve kimyasal sarfiyatı
- Etkin çözünürleştirme yeteneği
- Sıcaklık, basınç, zaman gibi değişkenlerin otomatik kontrolü
- Aynı anda çoklu örnek çözünürleştirme
- Uçucu bileşenlerin kaybını önleme
- Çevresel etkiler sonucu oluşabilecek kirliliğin en aza indirilmesi
- Tekrarlanırlığının iyi olması
- Sulu kalibrasyon çözeltilerinin kullanılmasına imkan sağlaması

2.10. Toplam Element Tayini İçin Atomik Spektroskopik Teknikler

Literatür araştırıldığında petrol türevlerindeki eser elementlerin tayini amacıyla atomik absorpsiyon spektroskopisi (FAAS ve ETAAS), indüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektroskopisi (ICP/OES), indüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometrisi (ICP-MS), atomik floresans spektroskopisi (AFS), X-Ray floresans spektrometrisi (XRF) gibi analitik spektroskopik tekniklerin kullanıldığı görülmektedir.

Bu tekniklerden alevli AAS (FAAS), en bilinen toplam element tayin tekniğidir. Bağıl olarak düşük analiz maliyetine sahip bir teknik olduğundan rutin analizlerde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Ancak; analit atomlarının ölçüm bölgesinden hızlı bir şekilde geçerek atomlaşma ortamını kısa sürede terk etmelerinden dolayı duyarlılığın düşük olması, örnek verme sisteminin düşük performansından dolayı örneğin en fazla

% 10'luk kısmının aleve ulaşabilmesi gibi dezavantajları olan bir tekniktir. FAAS tekniğinin duyarlılığını artırmak amacıyla atomik buharın optik yolda daha uzun kalmasını sağlayan atom-tuzaklayıcı kuartz tüpler veya su soğutmalı silika tüpler geliştirilmiştir [53]. FAAS tekniğinde yoğun hidrokarbon matrislere sahip örneklerin direkt analizi söz konusu olduğunda alev ortamında gerçekleşen yanma sonucunda gerçekleşen aşırı karbon birikmesi, analit sinyali olumsuz etkilemektedir. Bu nedenle alev ortamına hidrokarbon yapılı türlerin direkt veya emülsiyon halinde verilerek toplam element içeriklerinin tayini için tam olarak uygun değildir.

Atomik absorpsiyon tekniklerinde atomlaştırıcı olarak alev yerine grafit fırının kullanıldığı ETAAS tekniğinde; petrol türevleri direkt, emülsiyon halinde veya mineralize edilmiş halde atomlaştırıcı ortama verilebilmekte ve yüksek duyarlıkta tayin edilebilmektedirler. “Transverse Heated Filter Atomizer (THFA)” adı verilen atomlaştırma hücresi kullanıldığında ise petrol yağı gibi yoğun organik matrislere sahip örneklerdeki uçucu elementler modifiyer kullanılmadan tayin edilebilmekte, fazla miktarda örneğin enjeksiyonu mümkün hale geldiğinden duyarlık ve tayin sınırı geliştirilebilmekte, atomlaştırıcının filtre edici özelliğinden dolayı hidrokarbon karışımlarının buharlaşmasında zemin absorpsiyonu önemli bir rol oynamamaktadır [8]. Bu tekniğin az miktarda örnekle çalışılabilmesi, düşük tayin sınırı, iyi duyarlık, direkt örnek vermeye uygunluk gibi avantajlarının yanında fuel-oil gibi oldukça viskoz örnekler ve benzin, nafta gibi yüzey gerilimi düşük örneklerin emülsiyon edilmeden atomlaştırıcıya verilmesi sırasında enjeksiyon kayıplarının meydana gelmesi, özellikle direkt örnek verme işleminde pahalı organometalik standart kalibrasyon çözeltilerine gerek duyulması, çoklu element analiz tekniği olmamasından dolayı analiz süresinin bağıl olarak uzun olması gibi dezavantajlara da sahiptir. Bölüm 3.1’de verilmiş olan literatür özeleri incelendiğinde petrol türevlerinin, kalibrasyonu kolaylaştırmak ve örnek verme işlemini daha uygulanır hale getirebilmek amacıyla emülsiyon halinde atomlaştırma ortamına verildiği görülmektedir. Literatür özetleri kısmında verilmiş olan petrol kaynaklı yağlama yağlarında yapılan bir çalışmada, analitik işlemi yavaşlatan emülsiyon oluşturma tekniğinin otomasyona uyarlandığı bir enjeksiyon sistemi tasarlanmış ve online emülsiyon oluşturularak atomlaştırma işleminin seri olarak gerçekleştirilmesi sağlanmıştır [54].

Petrol yakıtlarında toplam element tayininde kullanılan diğer bir analitik teknik olan ICP/MS ise, oldukça duyarlı olması, düşük tayin sınırına sahip olması ve çoklu element

analizine imkân vermesi açısından avantajlı olmasına rağmen analiz maliyetlerinin diğer tekniklere oranla oldukça yüksek olması ve tam mineralizasyon tekniği kullanılmadığı durumlarda atomlaşma sırasında oluşan karbon bazlı poliatomik türlerin girişimlere neden olmasından dolayı petrol yakıtlarında eser element tayinlerinde ETAAS tekniği ve ICP/OES tekniklerine göre daha az uygulama alanı bulmuştur.

Yukarıda özetlenen analitik tekniklerin dışında petrol yağı gibi yüksek hidrokarbon içeriğine sahip örneklerdeki toplam element içeriğinin tayininde geniş lineer dinamik aralık, yüksek duyarlık ve düşük tayin sınırı sağlayan, hızlı, kolay ve çoklu element analizine imkan veren ve matriks girişimlerinin daha aza indirgendığı bir teknik olarak bilinen ICP/OES tekniği aşağıda ayrıntılı olarak verilmiştir.

2.10.1. İndüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektroskopisi (ICP/OES)

Eşzamanlı olarak yaklaşık 70 kadar elementin kantitatif tayininin $\mu\text{g/L}$ (ppb) seviyesinde yapılabilmesine imkan veren indüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektroskopisi (ICP/OES), petrol kökenli yakıtlardaki toplam element içeriğinin tayini amacıyla başarıyla uygulanan bir analitik tekniktir. Petrol matriksleri söz konusu olduğunda ICP/OES tekniği; matriksteki organik bağlı veya serbest haldeki metalik türler ile diğer refrakter elementlerin mükemmel yakın derecede uyarılabilmesini sağlaması, devamlı ve etkin örnek verme yeteneği, çoklu analize uygun olması, duyarlığın ve tekrarlanırlığın oldukça iyi olması gibi avantajlara sahiptir [55]. ICP/OES tekniğinin diğer analitik uygulama alanları da aşağıda verilmiştir.

- Çevresel örnekler (toprak, su, hava)
- Katı atıklar
- Gıda kalite kontrolü ve denetimi
- Katalitik zehirlenmeye yol açan maddelerin tayini
- İlaç üretim proseslerinin kontrolü

ICP/OES tekniği ile petrol yağı örneklerindeki toplam element analizinde önemli bir nokta ise örneklerin plazmaya hangi fiziksel ve kimyasal formda verileceğidir. Petrol fraksiyonları; direkt olarak (benzin, nafta gibi), organik çözücülerle seyreltilmiş halde (kerosen, motorin, fuel oil gibi orta ve ağır petrol fraksiyonları), emülsiyon halinde

(kerosen, motorin, fuel oil gibi orta ve ağır petrol fraksiyonları) ve tam mineralize edilmiş halde (tüm petrol fraksiyonları için) olmak üzere üç farklı şekilde hazırlanarak ICP/OES ile toplam element tayinine hazır hale getirilmektedirler. Petrol yağı örneklerinin tam mineralize edilerek inorganik formda plazmaya gönderildiği uygulamalarda, plazma sorunları ile karşılaşmamakla beraber kalibrasyon işlemlerinde organometalik kalibrasyon çözeltileri yerine nispeten daha ucuz sulu inorganik kalibrasyon çözeltilerinin kullanılması sonucunda analiz maliyeti de belirgin olarak azaltılmaktadır. Ayrıca; tam mineralizasyon tekniği; en iyi analit sinyali, en az karbon birikimi ve kararlı bir plazma ortamı gibi avantajları da beraberinde getirmektedir.

2.10.1.1.ICP/OES tekniğinde örnek verme işlemi

Az miktarda örneğin etkili bir şekilde ve düşük akış hızı ile plazma ortamına aerosol halinde iletilmesini sağlayan sisleştiriciler, plazma bazlı atomik spektroskopi tekniklerinde en yaygın kullanılan örnek verme sistemleridir. Sisleştirmenin plazma tekniklerindeki kullanımı analitik tekniğin mikro ve nano miktardaki örnekler üzerine uygulanmasına da imkan sağlamaktadır. Petrol yağlarının direkt, organik çözücülerle seyreltilmiş halde veya emülsiyon halinde plazmaya verilmesi sonucu plazma kararsızlıkları ve karbon birikimi gibi sorunlarla karşılaşıldığından bu tür uygulamalarda organik yükün azaltılması ve analitin daha derişik olarak plazmaya verilmesi gönderilmesi amacıyla mikroporöz desolvatör membranlı ultrasonik sisleştiriler, direkt enjeksiyon sisleştiricileri, spray odası ile plazma ünitesi arasında kondense bir termostatın yer aldığı özel örnek verme aparatlarının kullanılması gerekmektedir [56].

Yapılan bir çalışmada, organik çözücüyle seyreltilerek ve emülsiyon haline getirilerek iki farklı şekilde hazırlanmış petrol yağı örnekleri pnömatik sisleştirici-siklonik sprej odası kombinasyonu ile tasarlanan özel örnek verme ünitesi ile plazma ortamına taşınmıştır. Çalışmada, kalibrasyon işleminde ise sulu inorganik standart çözeltiler kullanılmıştır. Yağ içerisindeki V ve Ni elementlerinin tayini yapılmış ve oldukça düşük tayin sınırları elde edilmiştir. Bu çalışma; özel örnek verme sistemleri kullanıldığında bilinen plazma problemleri yaşanmadan organik yükün sorunsuzca plazmaya taşınarak iyi sonuçların alınabildiğini göstermektedir [57]. ICP tekniklerinde

kullanılan ve Şekil 2.12-2.14’de gösterilen sisleştiriciler aşağıdaki şekilde sınıflandırılmaktadır [58].

- ***Sprey odası ile kombine edilmiş mikro-sisleştiriciler***
- ***Desolvasyon sistemli sisleştiriciler***
- ***Direkt enjeksiyon sistemli sisleştiriciler***

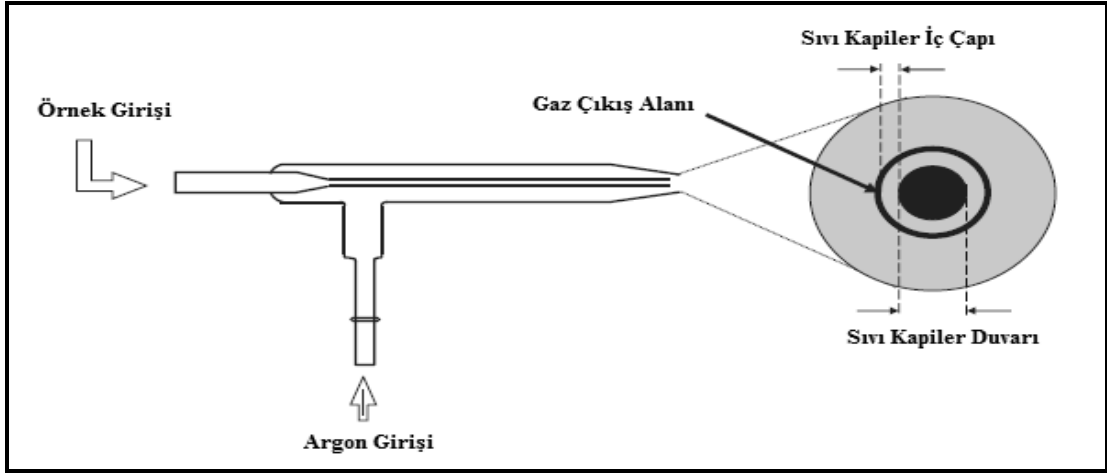
Pinömatik sisleştiricilerin ana mekanizması, taşıyıcı gaz yardımıyla sprej odasına gelen sıvı numunenin yüksek gaz akışı yardımıyla odanın iç çeperlerine çarpıtılarak çok küçük damlacıklar haline getirilmesi ve oluşan bu aerosolün inert gaz yardımıyla plazmaya sürüklenmesine dayanmaktadır. Ultrasonik sisleştirmede ise, sıvı haldeki numune bir piezoelektrik membrandan oluşan dedektör tabaka üzerine gönderilir ve bu tabakaya yaklaşık 1 MHz’lik enerji uygulanarak titreşim sağlanır. Titreşim etkisi ile tabaka üzerindeki numune küçük damlacıklar haline gelir. Oluşan bu damlacıklar ısıtıcı buhar ile kurutulur ve gaz akışı ile tanecikler plazmaya taşınır. Bu tip sisleştiriciler iyi performanslarına karşılık yüksek tuz içeren numuneler söz konusu olduğunda plazmaya kararsız iletim yapmaktadırlar.

Desolvasyon temeline dayalı çalışan sisleştiricilerde ise ana amaç, plazmadaki organik yükü azaltmaktır. Diğer bir ifadeyle plazmadaki analit yoğunluğunu artırmaktır. Bu prosedürde aerosol, bir kondüksiyon akımı veya radyasyon ile ısıtılarak içerdii çözücünün buharlaştırılması ve ardından aerosolden ayrılarak uzaklaşması sağlanmaktadır [59]. Desolvasyon sistemlerinin kullanımı analitik tekniğin yüksek duyarlık sağlanması ve düşük tayin sınırlarına ulaşılmasına yardımcı olmasının yanında organik çözücüyü uzaklaştırarak plazmaya daha yoğun analit gönderilmesinden dolayı klasik sisleştiricilerin kullanıldığı tekniklere göre matriks etkisinin daha az görülmesi gibi avantajlara sahiptir.

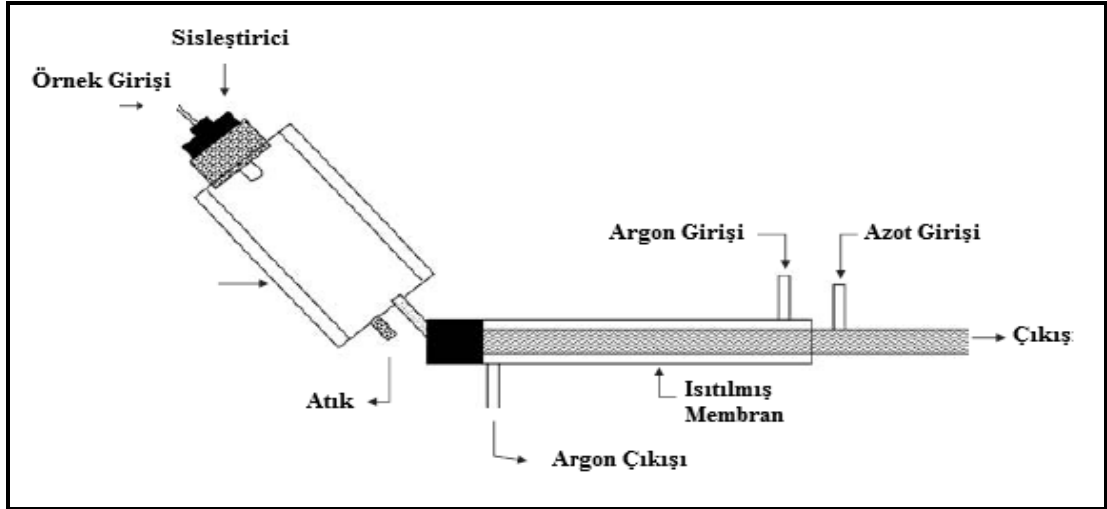
Direkt enjeksiyon sistemli sisleştiriciler dayanıklılığı düşük olan, ayrıca yüksek basınçlara dayanıklı yardımcı gaz hattı ve ayrı bir pompa gerektirmesinden dolayı diğerlerine göre daha karmaşık ve pahalı sistemlerdir. Bu nedenle kullanım alanları oldukça sınırlıdır.

Petrol yakıtlarındaki eser elementlerin ICP teknikleriyle tayininde sisleştiricinin seçimi, örneğin hangi fiziksel formda plazmaya gönderilmek istendiğine bağlıdır. Organik yükün fazla olduğu hidrokarbon matriksine sahip petrol türevleri için yukarıda

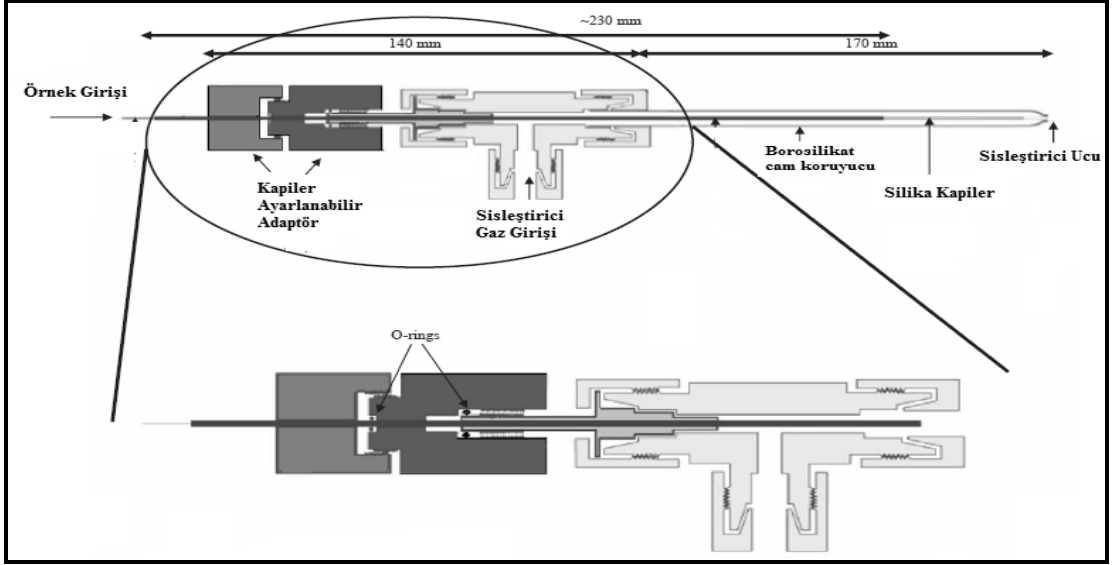
verilen bilgiler ışığında en uygun sisleştirme tekniğinin desolvatörlü sisleştiriciler veya direkt enjeksiyon sisleştiricileri olduğu; yağ matrisinin tam mineralize edildiği durumlarda ise klasik mikro-sisleştiricilerin (pinömatik veya ultrasonik) kullanılabileceği sonucuna varılmaktadır [58]. Yukarıda yapıları ve kullanım alanlarından söz edilen sisleştiriciler Şekil 2.4-2.6'da verilmiştir.



Şekil 2.4. Klasik sisleştirici

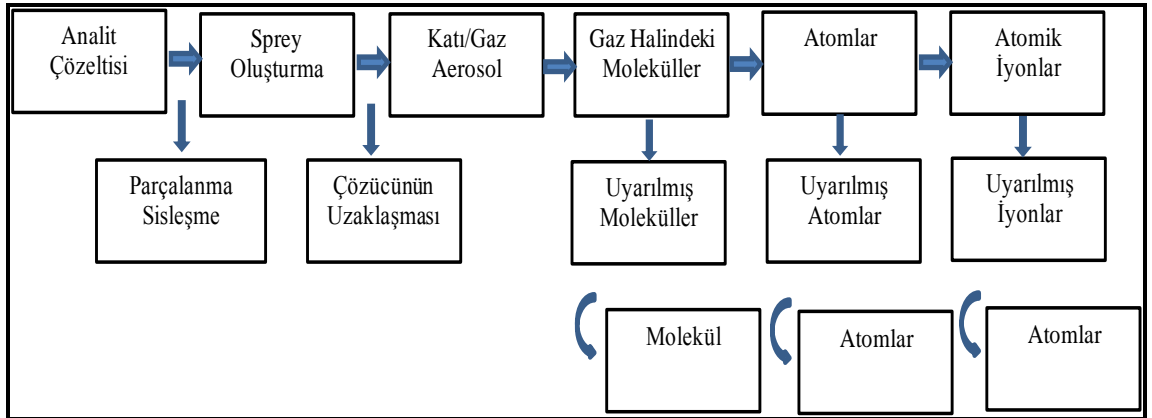


Şekil 2.5. Desolvatörlü sisleştirici (Aridus™)



Şekil 2.6. Direkt enjeksiyon sisleştircisi

ICP/OES tekniğinde argon plazmaya yukarıda verilen tekniklerden biri ile gönderilen sıvı numunenin kadar geçirdiği evreler ise Şekil 2.7’de verilmiştir.



Şekil 2.7. ICP/OES tekniğinde gerçekleşen atomlaşma süreci

2.8.1.2. Argon plazma

ICP/OES tekniğinde ayrışma, atomlaşma ve uyarılma basamaklarının meydana geldiği ve yaklaşık 10000 K sıcaklığa sahip olan atomlaştırma ortamıdır. Argon plazmanın üstünlüklerini şu şekilde sıralamak mümkündür.

- Yüksek sıcaklığa baęlı olarak gerçekleřen kimyasal giriřim ve iyonlařma giriřimi daha dūřuk dūzeydedir. Çünkü; plazma ortamında elektron yoęunluęu yūksektir.
- Isıya dayanıklı (refrakter) bileşikler oluşturan bor, fosfor, zirkonyum, wolfram, uranyum ve niyobyum gibi elementlerin analizleri kolaylıkla yapılabilir.
- Atomlařtırma ortamı inert olduęundan analit oksitlenmez ve plazma ortamında daha uzun sūre kalır. Ölçüm sūresi yaklaşık 2 ms kadardır.
- Plazma ortamında sıcaklık homojen olduğundan geniş bir derişim aralığında tekrarlanır sonuçlar almak daha kolaydır.
- Plazma ortamında sıcaklık profili alev ortamına gōre daha dardır ve kendi kendine (self) absorpsiyon olayı gōzlenmedięi için doğrusal çalışma grafikleri elde edilebilmektedir.

ICP tekniklerinde argon plazma ortamı ū farklı yōntem ile oluřturulmaktadır.

a) İndüktif eşlenmiş plazma (ICP): Argon gazı, radyofrekans dalgaları gōnderilen bir indüksiyon bobini içerisinden geirilir. Buradaki bobinin gōrevi ateşleme yapmaktır. Ateşleme sonucu oluşan Ar^+ iyonu elektriksel ortamda dairesel hareket yaparken topladığı enerji yardımıyla hızlanır ve ısınır. Bu hareket devam ederken, diğer argon atomları ile çarpışarak onları da iyonlaştırır ve plazma oluşumu başlar. Yaklaşık 10.000 K sıcaklığa kadar ulaşılabilir.

b) Doğru akımlı plazma (DCP): Argon gazının bulunduğu ortamdaki grafit elektrotlar arasına bir akım uygulanır. Bu işlem ile başlayan iyonlaşma sonucunda plazma oluşturulur. Daha az argon harcanan bu teknikte elektrotların birkaç saatten sonra değiştirilmesi gerektiği için hem operasyon zordur hem de maliyeti fazladır.

c) Mikrodalga Uyarımlı Plazma (MIP): Bu teknikte argon gazının iyonlaşmasını sağlamak için indüksiyon bobini yerine mikrodalga enerjisinden yararlanılmaktadır.

2.8.1.3. ICP/OES tekniğinde görülen girişim türleri

a) Matriks girişimi: Bu tür girişimlerin iki kaynağı vardır. Birincisi numune verme sisteminde sıvıların gerek yüzey gerilimi gerek viskozitelerinden dolayı etkin bir iletimin sağlanamamış olmasıdır. İkincisi ise, numune çözeltisi ile standart çözeltilerin matriks yönünden farklılık göstermesidir. Örneğin; organik bir örnek çözeltisinin analizinde sulu standart çözeltilerin kullanılması bu tür girişimleri ortaya çıkarır. Bu durumda ya standart ekleme yöntemi ile matriks benzetmesi yapılmalı yada organometalik kalibrasyon çözeltileri ile çalışılmalıdır.

b) Kimyasal girişim: Bu tür girişimler, atomlaştırıcı olarak alevin kullanıldığı FAAS ve FAES gibi tekniklerde görülür. Plazma tekniklerinde yüksek sıcaklık söz konusu olduğu için kimyasal girişime pek rastlanmamaktadır.

c) İyonlaşma girişimi: Bu girişim genellikle mikrodalga ile üretilen plazma sistemlerinde kolay iyonlaşan alkali ve toprak alkali elementlerin iyonize hale gelmesi ve emisyon yapmaları ile ortaya çıkar. Sonuç olarak, söz konusu elementlerin emisyon şiddetlerinde dalgalanmalar meydana gelir. Ancak, bu duruma induktif eşleşmiş plazmalarda pek rastlanmamaktadır.

d) Spektral girişim: Plazma bazlı atomik spektroskopik tekniklerde karşılaşılan en önemli girişim türü olup bu girişimin üç kaynağı bulunmaktadır. Birincisi, çözünürlüğü düşük monokromatör kullanılmasından dolayı analit emisyon çizgisi ile matriks bileşenlerinin emisyon çizgilerinin tam olarak ayıramaması olup yüksek çözünürlüğe sahip monokromatörlerin kullanımı ile bu sorun giderilmektedir. İkincisi; analitin emisyon bandının kendisine çok yakın olan başka bir elementin emisyon bandı ile örtüşmesi sonucu görülür ve bu durum analit için farklı bir dalga boyu seçilmesi ile ortadan kaldırılır. Üçüncüsü ise, plazma ortamında yoğun olarak bulunan ve güçlü emisyon çizgilerine sahip argon iyonları ile ortamdaki elektronların kombine hale gelip sürekli spektrum vermesi ile meydana gelir. Bu durum ise; plazma sıcaklığının ayarlanması veya argon iyonları için farklı spektrum çizgileri belirlenmesi ile ortadan kaldırılabilir.

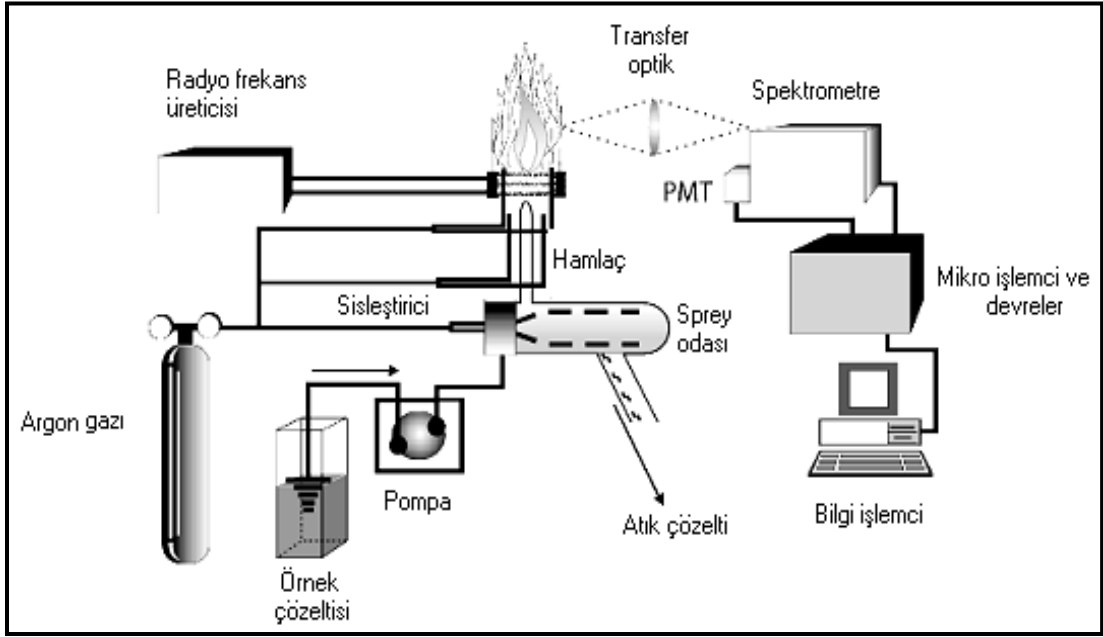
2.8.1.4. ICP/OES tekniğindeki sınırlamalar

- Uygun örnek verme sistemlerinin kullanılmaması gibi durumlarda plazmaya etkin bir analit taşınması gerçekleşmez ve analit sinyallerinde ciddi düşüşler görülür.
- Analit, 160-190 nm aralığında bir veya daha fazla atomik ya da iyonik emisyon çizgisine sahip olmalıdır.
- Karmaşık yapıdaki örnekler söz konusu olduğunda matriks bileşenleri ile analitin emisyon çizgilerinde çakışmalar meydana gelebilmektedir. Bu ise tayin sınırını olumsuz yönde etkilemektedir.
- Örnek çözelti ile standart çözeltilerin bileşimlerdeki farklılıkların bulunması durumunda analitik cevapta ve emisyon şiddetinde azalma görülebilmektedir.
- Yüksek hidrokarbon içeriğine sahip örneklerin tam mineralize edilmeden plazmaya gönderilmesi ile plazmada ani parlama ve sönme olayları ile dedektör üzerinde karbon birikimi meydana gelmektedir.

2.8.1.5. ICP/OES tekniğinin avantajları

- Yaklaşık 10.000 K sıcaklığa kadar ulaşıldığından 10^{14} - 10^{16} cm⁻³ gibi yüksek elektron yoğunluğuna sahip plazma kullanılması
- Argon plazmadaki yüksek sıcaklıktan dolayı matriks girişimlerinin en aza indirilmesi
- Analit atomlarının plazma içerisinde alev göre daha uzun süre kalması
- Birçok element için oldukça düşük tayin sınırına ulaşılabilmesi (0.1-100 ppb)
- Uçuculuğu düşük (refrakter) bileşik oluşumunun engellenmesi
- Eş zamanlı olarak çok sayıda elementin tayininin yaklaşık 2 dk gibi çok kısa bir sürede yapılabilmesi

ICP/OES tekniğinin şematik olarak gösterimi Şekil 2.8’de verilmiştir.



Şekil 2.8. ICP/OES tekniğinin şematik olarak gösterimi

2.11. Spesiasyon (Türlendirme) Tekniği

Günümüzde gelişen endüstriyel faaliyetler (maden işleme, metalurji, metal üretim ve işleme prosesleri vb.) ve yenilenebilir olmayan enerji kaynaklarının (petrol kaynaklı akaryakıtlar, katı yakıtlar vb.) kullanımının artmasına bağlı olarak metalik kirlilikler çevreye önemli oranlarda salındığından bu türlerin çevre ve insan sağlığı üzerindeki toksisitelerinin belirlenmesi daha da önem kazanmıştır. Bir metalin toksik etkisini ortaya çıkarabilmek için o metalin örnek içerisindeki toplam derişiminden ziyade hangi kimyasal formda bulunduğunun belirlenmesi gereklidir. Diğer bir ifadeyle bir elementin toksisitesi veya biyoyararlılığı o metalin kimyasal formuna bağlıdır [60]. Örnek olarak; krom elementin trivalent türü (Cr^{3+}) insan beslenmesinde önemli bir bileşen iken aynı metalin heksavalent türü (Cr^{6+}) ise kuvvetli toksik etki yapabilmektedir.

Bu nedenle spesiasyon teknikleri adı verilen ve elementlerin matriks içerisindeki belli tür/türlerine ait derişimlerin veya aktivitelerin tayinini esas alan yöntemler geliştirilmiştir. Spesiasyon teknikleri ile, matriks içerisindeki farklı izotopik bileşimde, farklı elektronik veya oksidasyon basamaklarında, inorganik veya organik kompleksler

halinde, organometalik türler, makromoleküler bileşikler veya kompleksler halinde bulunan türlerin tayinleri gerçekleştirilmektedir [61].

Spesiasyon işlemi ile ortamdaki varolan türler, tayin basamağının duyarlılığını artırmak ve tayini kolaylaştırmak amacıyla tek bir tür haline dönüştürülür ve buna “analit türü” adı verilmektedir. Örnek içerisinde yer alan elementlerin çok nadirde olsa, tek bir tür halinde bulunuyor olması tayin basamağını oldukça kolaylaştıran bir durum olmasına rağmen çoğunlukla elementler matriks içerisinde kovalent bağlı atom grupları, organik veya inorganik kompleksler halinde veya diğer kimyasal türlere bağlı şekilde bulunabilmektedirler. Bu nedenle türlerin biyoyararlılıkları, çevresel ortamdaki bir elementin organizmalara etki eden kimyasal ve fiziksel formu ile oksidasyon basamakları dikkate alınarak değerlendirilmelidir [62,63]. Spesiasyon tekniğinin önemli uygulama alanları aşağıda verilmiştir.

- Kimyasal bileşenlerin biyojeokimyasal döngüleri
- Elementlerin toksisite ve ekotoksisiteyi
- Gıda ürünleri üretiminde kalite kontrol
- İlaç hammadde ve bileşenlerinin kontrolü
- Teknolojik proses kontrolü
- Teknolojik uygulamaların çevresel etkileri
- Klinik ve biyokimyasal tayinler

Spesiasyona konu olan elementlerin matriks içerisinde bulunabilecekleri kimyasal türler aşağıda verilmiştir.

- Serbest iyonlar halinde
- Partiküllerin yüzeyindeki iyon değiştirme yerlerinde
- Organik ve inorganik ligantlarla koordine ve kararsız halde
- Organik ve inorganik komplekslerle koordine ve kararlı halde
- Organik ve inorganik maddelerde absorbe halde

Spesiasyon analizlerinin en önemli süreci; örnekleme ve örneğin hazırlanması basamaklarıdır. Uygun örnekleme ve örnek hazırlama basamakları herhangi bir türlendirme analizi için güvenilir olmalıdır. Özellikle insan sağlığı ve çevresel

analizlerde bu oldukça önemlidir. Eğer beklenmedik metal dönüşümleri oluşursa, örneğin; element farklı oksidasyon basamaklarına dönüşüyorsa, kompleks oluşturuyorsa veya organometalik türlere dönüşüyorsa, örnekte varolan orijinal formu belirlemek ve tayin etmek zorlaşacaktır. Bu nedenle metal türlerinin yüksek bir güvenilirlikte elde edilebilmeleri için, örnekleme ve örnek hazırlama işlemleri dikkatli koşullarda yapılmalıdır. En ideali ise türleri doğrudan veya buldukları yerde tayin etmektir. Bu şekilde türler orijinalliklerini korurken, tür dönüşümlerinin yerinde izlenmesine olanak sağlanır [64].

Son yıllarda artan endüstriyel faaliyetler, enerji üretimi/tüketimi sonucunda oluşan çevresel kirliliklerden yayılan ağır metallerin, organizmada birikme eğilimleri sonucu ortaya çıkan toksik etkiler ile metalik yapıların fizyolojik açıdan yararlılıkları spesiasyon tekniklerinin kullanıldığı çalışmalara ivme kazandırmıştır.

Literatürde, çalışmamızın ana materyali olan petrol türevlerindeki spesiasyon çalışmaları ise genellikle soxhlet, SARA ve vakum süblimasyon gibi tekniklere dayanan fraksiyonlama işlemi ile ham petrolün alt fraksiyonlara ayrılması veya elektrotermal buharlaştırma ile analitin buharlaştırılarak ETAAS ve UV/VIS moleküler absorpsiyon teknikleri ile tayini temeline dayanmaktadır. Bölüm 3.2’de verilen literatür özetleri incelendiğinde ağırlıklı olarak ham petrol örneklerindeki uçucu ve kararlı vanadil-porfirin komplekslerinin buharlaştırma tekniği ile, yine ham petroldeki nikel ve vanadyum-porfirin komplekslerinin fraksiyonlama tekniği ile ve petrol kökenli yağlama yağlarındaki vanadyum tayininin organik ligantlarla kompleks oluşturulmasının ardından HPLC ile tayinine dayalı sınırlı sayıda çalışmaların yapıldığı görülmektedir.

Spesiasyon analizlerinde kullanılan teknikleri kromatografik olmayan ve kromatografik teknikler olarak iki başlık altında incelemek mümkündür.

2.11.1. Kromatografik olmayan spesiasyon teknikleri

Bu teknikler spesiasyon analizlerinde bir ayırma basamağı veya ön deriştirme işlemi olarak da düşünülebilir. Ancak bu teknikler, tek bir tür veya tür gruplarının matriksten ayrılması amacıyla kullanıldıklarında birer spesiasyon tekniğine dönüşmektedir. Kromatografik olmayan spesiasyon tekniklerini aşığıdaki gibi sıralamak mümkündür [65].

- *Çözgen ekstraksiyonu (Sıvı-sıvı ekstraksiyonu)*
- *Katı faz ekstraksiyonu*
- *Birlikte çöktürme*
- *Buharlaştırma*
- *Fraksiyonlama*
- *Difüzyon*
- *Elektrolitik biriktirme*

2.9.1.1. Çözgen ekstraksiyonu

Analitik kimyada spesiasyon analizlerinde kullanılan en eski ayırma ve ön deriştirme tekniği olarak bilinen ve kompleks matrikslere kolaylıkla uygulanabilen çözgen ekstraksiyonu, çoğunlukla düşük polariteye sahip türlerin apolar organik çözgenler (heptan, hekzan toluen vb.) içerisine direkt olarak transfer edilerek matriksten izolasyonu temeline dayanmaktadır. Çözgen ekstraksiyonunun tercih edilme nedenlerinin başında basit, hızlı ve kolay uygulanabilir olması gelmektedir. Ancak, pahalı ve toksik organik çözgenlerin fazla miktarda kullanılıyor olması çevre sağlığı açısından ve özellikle işlemi yapan operatör açısından sağlık riskleri taşıması ise bu tekniğin önemli bir dezavantajıdır.

Çözgen ekstraksiyonunu etkileyen faktörleri şöyle sıralayabiliriz.

- **Çözücü tipi:** Genellikle metanol ve metanol/su karışımı kullanılmaktadır. Bunların dışında aseton veya etil asetat da kullanılabilir.
- **Ortamının pH'sı:** Çözünabilen bileşenlerin çözünürlük derecelerini etkilemektedir.
- **Sıcaklık:** Ekstraksiyon etkinliği yüksek sıcaklıklarda artmaktadır. Ekstrakte edilen bileşenlerin çözünürlüğü ve difüzyon katsayıları artar ve çözücünün viskozitesi azalır. Böylece çözücünün örneğe etki etmesi kolaylaşmaktadır.
- **Ekstraksiyon basamağı sayısı ve çözücü hacmi:** Ekstraksiyon basamağı sayısı arttıkça ekstraksiyon verimi de artış göstermektedir. Çözücü hacmi de verime etki edebilmektedir. Örneğin; 25 mL hacimdeki çözücü ile 4 kez tekrarlanan bir ekstraksiyon verimi 100 mL aynı çözücü ile bir kez yapılandıktan daha iyi olduğu tespit edilmiştir [66].

Çözgen ekstraksiyonu tekniği; çevresel örnekler, çeşitli petrol türevleri ve özellikle biyojeokimyasal matrislerdeki farklı oksidasyon basamaklarında bulunan ve redoks potansiyeline sahip As, Cr, Hg, Fe, Se, Sb, Sn ve V gibi elementlerin spesiasyonunun yapıldığı çalışmalarda yaygın olarak kullanılmaktadır [67]. Bölüm 3.2’de ayrıntılı olarak verilmiş olan R.Q. Aucelio ve arkadaşları tarafından yapılan ve çözgen ekstraksiyonu temeline dayalı çalışmada; çözgen ekstraksiyonu ile asfalten örneklerindeki vanadyumun türlerinin tayini için asfalten örneği diklorometan ile ekstrakte edilerek yağ fraksiyonu ayrılmış ve bu fraksiyon daha sonra emülsiyon haline getirilerek ETAAS tekniği ile yağ fazındaki vanadyum türlerinin derişimi tayin edilmiştir.

Ancak, çözgen ekstraksiyonu tekniği, çoğu matris için etkili ve kolay uygulanabilir olmasına rağmen çevre ve insan sağlığı açısından risk oluşturan organik kirlenmeleri beraberinde getiriyor olması bu tekniğin popüleritesinin giderek azalmasına neden olmaktadır. Son yıllarda çözgen ekstraksiyonu tekniği çoğu matris için yerini katı faz ekstraksiyon tekniğine bırakmaya başlamıştır.

2.9.1.2. Birlikte çöktürme

Birlikte çöktürme reaksiyonları, spesiasyon teknikleri içerisinde nadir kullanılan bir yöntemdir. Birlikte çöktürme mekanizmasında karışık kristal oluşumu, hapsetme ve yüzey adsorpsiyonu olayları yer alır. Karışık kristal oluşumu, ana çökelek oluşturulurken çökeleğin anyon ya da katyonların bulunduğu örgü noktalarına sırasıyla anyon veya katyon şeklindeki eser elementlerin yerleşmesidir. Matris içerisinde normal şartlarda çözünmüş halde bulunan analitin hangi şartlarda çöktürülerek ayrılabilceğinin bilinmesi bu tekniğin kilit noktasıdır. Birlikte çöktürme reaksiyonları ile ayırma işlemi, sıvı matris içerisindeki analitin yardımcı bir çöktürücü reaktif ile çöktürülerek bu reaktif üzerinde toplanarak ayrılması ilkesine dayanmaktadır [65]. Örneğin; Cr (III) türü, çözelti içerisinde susuz $Fe(OH)_3$ ile birlikte çökerken Cr (VI) iyonları ise çözelti içerisinde iyonik olarak kalır. Kalan Cr (VI) iyonları ise çözeltideki Al^{3+} , Fe^{3+} iyonlarının salisilik asit ile maskelenmesinin ardından pH=4’de $BaSO_4$ ile çöktürülmesi ile ayrılır. Bu teknikte kullanılan bazı toplayıcı çökelekler ise $Fe(OH)_3$, $Fe(OH)_2$, $Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$, $Mg(OH)_3$, CdS , PbS ’ dir.

2.10.1.3.Buharlaştırma

Buharlaştırma tekniği, matriks bileşenlerinin sahip oldukları buhar basıncı veya kısmi basınç arasındaki belirgin farklılıklardan yararlanarak istenilen türün matriksten izole edilmesi temeline dayanan bir spesiasyon tekniğidir. Bu teknikte ya matriks ya da analit buharlaştırılarak ayırma işlemi gerçekleştirilmektedir. Bazı durumlarda ise; seçici bir ayırmanın yapılabilmesi için matriks çözeltisindeki analit, uçuculuğu yüksek bir türe dönüştürülerek buharlaştırılır. Örneğin; As, Bi, Cl, F, N, O, Pb, S gibi elementler hidrür oluşturma ile; Hg, Sb, Sn, Se gibi elementler ise halojenürleri oluşturularak daha uçucu hale getirilerek buharlaştırılırlar. Ancak, bu teknik ile yapılan ayırma çalışmalarında analit kaybı ve analitin tam buharlaşan bileşiklere dönüşümünün kusursuz olarak gerçekleşmemesi gibi durumların söz konusu olabileceği unutulmamalıdır.

Bölüm 3.2'de açıklanmış olan ve petrol örneklerindeki uçucu vanadyum türlerinin ayrılmasına dayalı bir çalışma bu yöntemle verilebilecek bir örnektir. F.G. Lepri ve arkadaşları tarafından yapılan bu çalışmada, ham petrol örneklerindeki uçucu vanadil porfirin kompleksleri ve uçucu olmayan (termal olarak kararlı) vanadyumun tayini için bir ön ayırma işlemi yapılmadan direkt olarak elektrotermal ısıtma ile petrol örneğine farklı piroliz sıcaklıkları uygulanmış ve bu türler matriksten buharlaştırıldıktan sonra AAS ile tayin edilmiştir. Ham petroldeki uçucu ve uçucu olmayan metalik türlerin spesiasyonuna dayanan bir diğer çalışmada ise uçucu ve uçucu olmayan nikel ve vanadyum bileşikleri grafit fırınlı AAS ile ham petrol örneklerinin farklı sıcaklık değerlerinde buharlaştırılması ile ayrılarak tayin edilmiştir [68].

2.10.1.4.Fraksiyonlama

Bu ayırma ve spesiasyon tekniği, matriks içerisindeki analit veya analit grubunun fiziksel (boyut, çözünürlük vb.) ve kimyasal özelliklerinden (bağ yapısı, reaktivitesi vb.) yararlanarak ayrılması temeline dayanmaktadır [65]. Literatür özetlerinin yer aldığı Bölüm 3.2'de verilmiş olan bir çalışmada ham petrol örnekleri, SARA metodu, soxhlet ekstraksiyonu ve vakum süblimasyonu teknikleri ile fraksiyonlanarak aromatik, parafinik (doymuş zincirli yapılar), reçine ve asfaltin fraksiyonlarına ayrılmış bu fraksiyonlara geçen nikel ve vanadyum-porfirin komplekslerinin UV/VIS ve AAS

teknikleri ile tayinleri gerçekleştirilmiştir. Bu uygulama; petrol örneklerindeki metaloporfirinlerin spesiasyonuna uygun bir örnektir.

2.10.1.5.Difüzyon (Diyaliz)

Difüzyon tekniği, matriks içerisinde çözünmüş halde bulunan metal iyonlarının bir membran ile ayrılmış iki farklı faz arasında dağılmasına dayanarak yapılan ayırma işlemidir. Genellikle sulu çözeltiler için uygulanan bir ayırma işlemi olan Donnan membran tekniği, çevresel sulardaki serbest halde bulunan iyonik haldeki metallerin ayrılması için önemli bir difüzyon temeline dayalı bir ayırma tekniği olarak bilinmektedir [69]. Bu teknik; ayrılması istenen metal iyonlarının biri metal iyonları ile bunların olası komplekslerini içeren donör çözelti ve diğeri sınırlı sayıda iyonik türleri ve bilinen ligantları içeren akseptör çözelti olmak üzere birbirinden bir membran ile ayrılmış iki sulu faz arasında dağılması esasına dayanmaktadır. İnce film tekniği ile yapılan difüzyona dayalı ayırma işlemlerinde ise, metalik türler poröz jel bir matriksten alttaki kompleksleştirici katyon değiştirici reçine içeren tabakaya difüzlenerak reçine üzerinde kompleks halinde tutulduktan sonra tayin edilerek örnekteki istenilen metalin serbest haldeki derişimi belirlenmektedir [70].

2.10.1.6.Elektrolitik biriktirme yöntemi

Matriks içerisindeki serbet haldeki metal iyonlarının ayrılması ve tayini amacıyla kullanılan bu teknikte ise, çalışma elektrodu olarak Pt, Cu, W tel, gümüş ve bakır diskler ve karbon çubuk kullanıldığında analit söz konusu çalışma elektrotu yüzeyinde yaklaşık 2 A akım ve 20 V gerilim altında biriktirilir ve anodik sıyırma ile ya da kimyasal yöntemler kullanılarak elektrot yüzeyinden sıyırılır. Bu teknik kullanılarak ayırımı ve tanımlaması yapılan elementler ise Ag, Cd, Cu, Pb, Ni, Zn, Hg, S, Au ve Co olarak sayılabilir. Elektrolitik biriktirme yönteminde kontrolü sağlanacak parametreler elektrot, elektrolit türü ve örneğin bileşimidir [71].

2.10.1.7.Katı faz ekstraksiyonu (SPE)

Katı faz ekstraksiyonu, spesiasyon analizlerinde ham batch uygulamalar hemde kolon uygulamaları için kullanışlı bir ayırma işlemi olarak literatürdeki yerini almıştır.

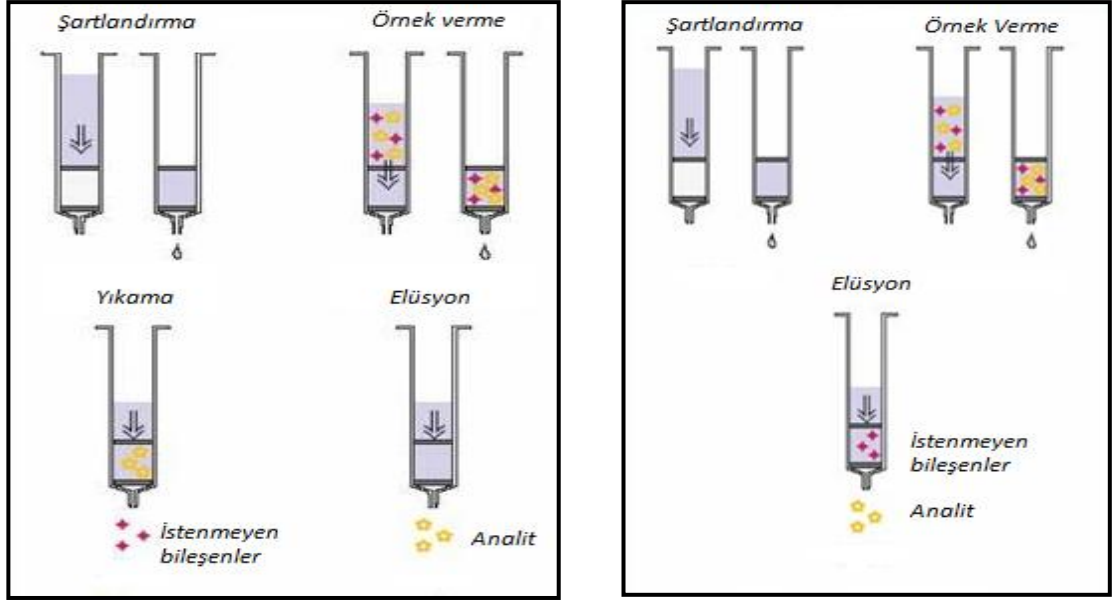
Bu teknik; anyon veya katyon değiştirici reçineler, aktive edilmiş veya modifiye edilmiş alümina veya silika jel gibi adsorban reçineler ile diğer şelatlayıcı reçineler kullanılarak analitin matrisinden izole edilmesi ve tayinine dayanmaktadır. Katı faz ekstraksiyonunda ana amaç; analizden önce matris etkisinin en aza indirilerek analitin zenginleştirilmesidir.

Çözgen ekstraksiyonuna göre daha az reaktif kullanılması, daha yüksek deriştirme faktörü, daha iyi ayırma yeteneği ve otomasyona daha yatkın olması yönünden avantajlı bir speiasiyon tekniğidir. Katı faz ekstraksiyonu inorganik türlerin ekstraksiyonunun yanında son yıllarda organometalik türlerin tayinini konu alan çalışmalarda da popülerlik kazanmaya başlamıştır [72]. Bu tekniğin; literatür incelendiğinde özellikle su örneklerindeki (içme suyu, kaynak suyu, deniz, göl ve nehir suları) farklı oksidasyon basamaklarında farklı toksik etki ve biyoyararlılık sergileyen As(III)-As(V), Cr(III)-Cr(VI), Sb(III)-Sb(V), V(IV)-V(V) türlerinin speiasiyonunda kullanılmakta olduğu görölmektedir [65,73].

Katı faz ekstraksiyonu yukarıda söz edildiği gibi analitik çalışmamalarda batch ve kolon tekniği olmak üzere iki şekilde uygulanabilmektedir.

a) Çalkalama (Batch) tekniği: Reçine direkt olarak analit çözeltisine eklenir ve çalkalama yapılır. Dengeye ulaşıldıktan sonra basit bir süzme işlemi yapılır ve ardından reçine üzerinde tutulmuş olan analit derişimi uygun bir çözücü ile analitin elüe edilmesi veya reçinenin direkt olarak tayin basamağında kullanılması ile belirlenebilmektedir.

b) Kolon tekniği: Bu teknikte ise, aktive veya modifiye edilmiş reçine, bir kolon içerisine yerleştirilir ve şartlandırma işleminden sonra analit çözeltisi bu kolondan geğirilir. Eser elementler kolonda şelat kompleksleri veya diğer inorganik kompleksler halinde tutulur. Daha sonra uygun bir çözücü ile kolondan alınır. Kolon tekniğinde iki farklı uygulama söz konusudur. İlkinde, analit kolonda tutulurken diğer bileşenler kolondan alıkonulmadan geğer, diğerinde kolondan analit direkt olarak geğerken diğer türler kolonda alıkonulur. Bu ikinci uygulamada kolon sadece bir filtre görevi yapmaktadır. şekil 2.9'da kolonda ayırma işlemi gösterilmiştir.

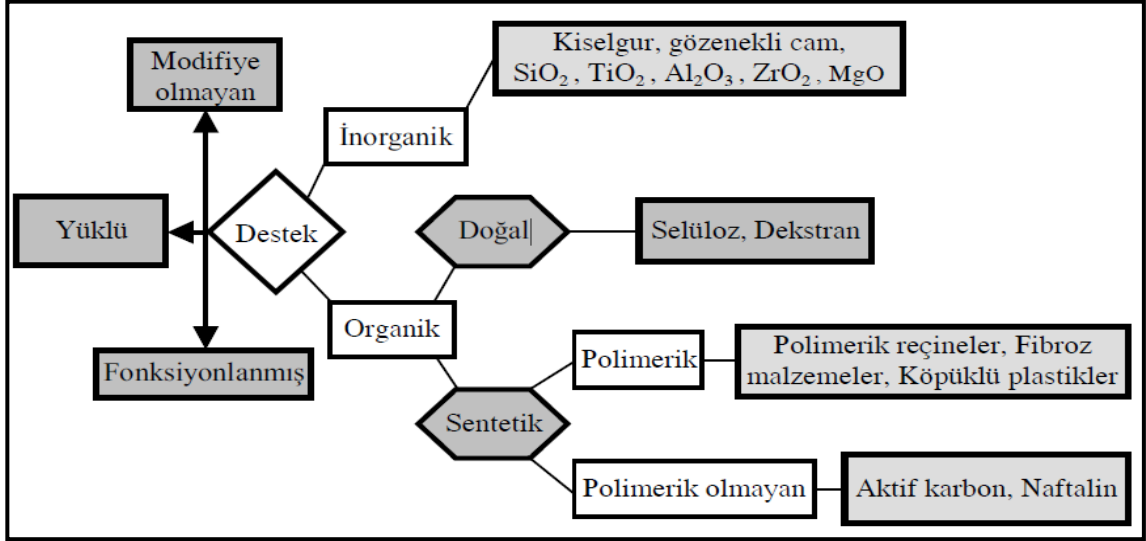


Şekil 2.9. Kolonda ayırma mekanizması

SPE tekniğinde metalik türlerin etkin bir şekilde katı faz üzerinde tutunması için kullanılacak adsorban reçinenin yapısı ve özellikleri önem taşımaktadır. Katı faz ekstraksiyonunda kullanılacak adsorbanın sahip olması gereken özellikler aşağıda verilmiştir [74].

- Geniş pH aralığında çalışabilme
- Seçimli analit tutuklama
- Kantitatif adsorpsiyon ve desorpsiyon
- Kinetik açıdan hızlı olma
- Yüksek tutunma kapasitesi
- Mekaniksel, kimyasal kararlılık ve rejenere edilebilirlik

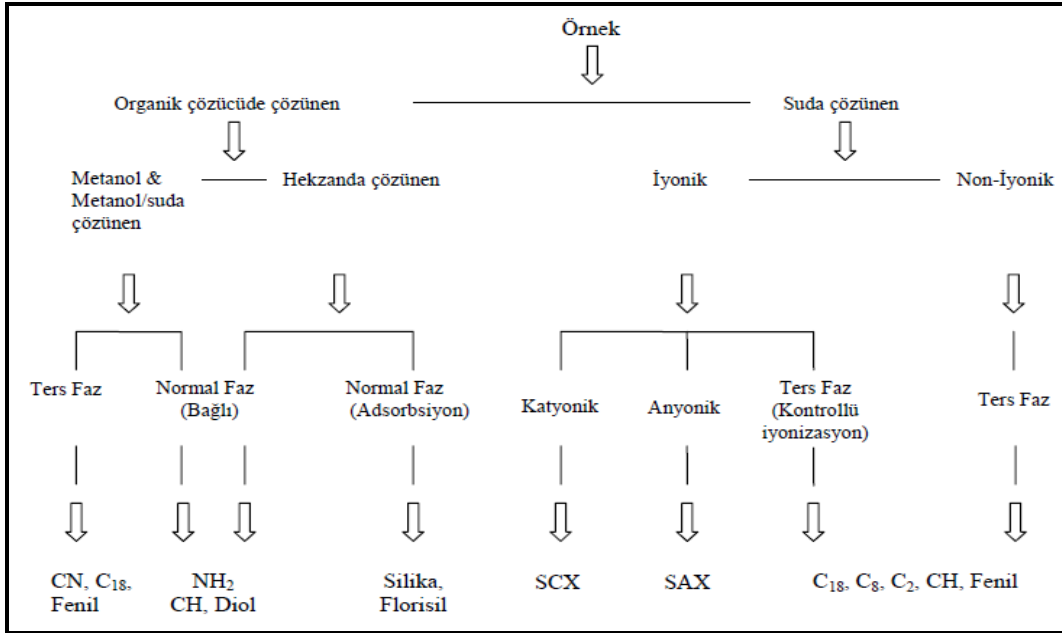
Ayırma işlemlerinde kullanılan adsorban reçinelerin kimyasal ve fiziksel yapılarına göre genel sınıflandırması Şekil 2.10'da verilmiştir [75].



Şekil 2.10. Adsorban türlerine ait genel sınıflandırma

Uygun katı faz ekstraksiyon tekniğinin seçimi

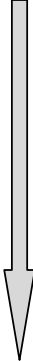


Spesiasyon tekniklerinde ayırma basamağında kullanılacak katı fazın analit ile uyumlu olması, diğer bir ifadeyle analite afinite göstermesi gereklidir. Bu afiniteyi reçinenin yüzeyi (fonksiyonel gruplar ve aktif gözenekler) belirlemektedir. Hangi durumda hangi ekstraksiyon tekniğinin seçilmesi gerektiği Şekil 2.11’de şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.11. Katı faz ekstraksiyon tekniğinin seçimi

Reçine üzerinde alıkonulan türlerin elüsyonu için kullanılabilircek çözümler kimyasal davranışlarına göre Çizelge 2.6’da verilmiştir [76].

Çizelge 2.6. SPE tekniğinde elüsyon amaçlı kullanılan çözümler

Polarite	Normal Faz Adsorbanlar için Çözgen Gücü	Çözgen	Ters Faz Adsorbanlar için Çözgen Gücü
Apolar  Polar	Zayıf  Güçlü	Hekzan	Güçlü  Zayıf
		İzooktan	
		Toluen	
		Kloroform	
		Diklorometan	
		Tetrafüran	
		Dietil eter	
		Etil asetat	
		Aseton	
		Asetonitril	
		İzopropanol	
		Metanol	
		Su	

Katı faz sisteminde ayırma mekanizmasını normal faz, ters faz, iyon değiştirme ve moleküler eleme olarak dört başlık altında incelemek mümkündür.

- **Normal faz:** Polar bileşiklerin polaritesi düşük matrislerden ayrılmasında kullanılan mekanizmadır. Burada adsorban faz polardır, şartlandırma polar olmayan çözümlerle, elüsyon ise polar çözümlerle gerçekleştirilir. Bu yöntemde en fazla silika, florosil, alümina gibi katı fazlar kullanılmaktadır.
- **Ters faz:** Bu teknikte polaritesi düşük bir katı faz kullanılır, örnek çözelti ise polardır. Bu tür uygulamalarda en sık kullanılan adsorban gruplar ise C18, C8, siklohegzil, bütül, fenil ve siyano’dur.
- **İyon değiştirme:** İki farklı fazdaki iyonik türlerin karşılıklı yer değiştirmesi esasına dayanır. Ayırma işleminde, SO_3^- gibi kuvvetli bir katyon değiştirici ve $N(CH_3)_3$ gibi kuvvetli bir anyon değiştirici gruplar bağlanmış olan aşırı polar silika türü katı faz materyalleri kullanılır.

- **Moleküler eleme:** Bu teknikte ise zeolit ve kil türü doğal polimerler ile sentetik gözenekli polimerler kullanılarak molekül ağırlıkları 10.000 ve altında olan türlerin diğerlerinden ayrılması sağlanır. Ayrılması istenen türler bu gözenekli yapılarda hapsedilir ve diğer türler molekül büyüklüklerinden dolayı gözeneklere girmeden kolonu terk ederler. Daha sonra uygun çözücülerle elüsyon yapılarak hapsedilen türler katı fazdan alınır

Katı faz ekstraksiyonunun uygulama alanları

Katı faz ekstraksiyon tekniği sahip olduğu avantajlar nedeniyle çeşitli matrislerdeki türlerin spesiasyonunda önemli bir ayırma basamağı haline gelmiştir. Çizelge 2.7’de bu tekniğin uygulama alanları özetlenmiştir.

Çizelge 2.7. Katı faz ekstraksiyonunun önemli uygulama alanları

Adsorban/Adsorban Fonk. Grup	Mekanizma	Kimyasal Davranış	Uygulama Alanı
Oktadesil (C18)	Ters Faz	Apolar	İlaçlar, aromatikler, kafein, karbohidrat, karboksilik asit, kolesterol esterleri, pestisit, yağ asitleri, gıda koruyucuları...
Oktil (C8)	Ters Faz	Apolar	Pestisitler
Fenil (C₆H₅)	Ters Faz	Apolar	Hidrofob bileşikler
Siyano (CN)	Normal Faz	Polar	Aminler, benzol, suda eriyen vitaminler, PCB, pestisit, fenoller...
Silika Jel (SiOH)	Normal Faz	Polar	Aflatoksin, alkol, aldehit, alkaloid, amin, amino asit, antibiyotikler, antioksidanlar, hidrokarbonlar, pestisitler, fenoller, porfirinler...
Diol (COHCOH)	Normal Faz	Polar	Proteinler, peptidler
Amino (NH₂)	İyon Değiştirme	Zayıf Anyon Değ.	Karbohidratlar, gıda koruyucuları, metaller, sakkaritler, vitaminler...
Diamino	İyon Değiştirme	Zayıf Anyon Değ.	Amino asitler, metaller.
Aromatik Sülfonik Asit (C₆H₅SO₃H)	İyon Değiştirme	Güçlü Katyon Değ.	Aminoasitler, katekolaminler, hormonlar, nükleik asitler...
Kuaterner Amin	İyon Değiştirme	Güçlü Anyon Değ.	Antibiyotikler, nükleotidler, nükleik asitler

Katı faz ekstraksiyon tekniğini diğer spesiasyon tekniklere göre daha popüler hale getiren üstünlükleri aşağıda sıralanmıştır.

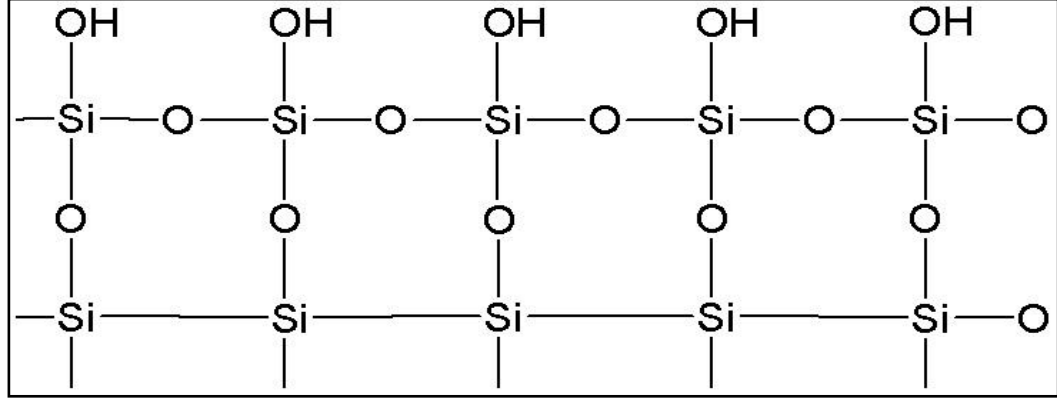
- Pratik olması ve hızlı sonuç vermesi
- Daha az reaktif sarfiyatı ve daha az kirlenme
- Doğruluk ve tekrarlanırlığın daha iyi olması
- Daha temiz ekstraktların elde edilmesi
- Zararlı organik kimyasallara daha az maruz kalma
- Otomasyona uyumlu hale getirilerek eş zamanlı olarak birden fazla örnek ile çalışabilme

Yapılan çalışma kapsamında vanadyum-porfirin komplekslerinin fraksiyonlanmasında adsorban reçine olarak kullanılan aktive edilmiş silika jel ve modifiye edilmiş silika jel türevleri hakkında detaylı bilgiler ise aşağıda verilmiştir.

Silika Jel: İlk olarak 1959 yılında müzelerde eserlerin bağıl nem durumlarını kontrol edebilmek amacıyla kullanılmaya başlanmıştır. Kimyasal olarak inert, toksik olmayan amorf yapıdaki silisyumdioksit yapısına sahip olan silika jel, yapısındaki mikroskobik gözenekler arasındaki ağ yapısından dolayı oldukça geniş yüzey alanına sahip bir adsorban madde olarak kabul edilmektedir. Ortalama olarak 1 g ağırlığındaki silika jel, 700-800 m²/g yüzey alanına sahiptir. Daha anlaşılır biçimde ifade etmek gerekirse bir çay kaşığı dolusu silika jel, yaklaşık olarak bir futbol sahası genişliğinde yüzey alanına sahiptir. Ayrıca; uzun kullanım ömrü, ucuz oluşu, yüksek aşınma direnci silika jelin en önemli avantajlarındandır.

Silika jelin adsorpsiyon kapasitesi (Q) kapiler gözeneklerin boyutu, gözeneklere higroskopik türlerin girmesi gibi çeşitli faktörlerden etkilenebilmektedir. Tüm silika jel türlerinin belirli bir adsorpsiyon-desorpsiyon ömrü bulunmaktadır. Bu nedenle silika jelin kullanıldıktan sonra yeniden şartlandırılması gereklidir. Nemin uzaklaştırılması için en yaygın kullanılan şartlandırma yöntemi ısıtma işlemidir. Erime noktası yaklaşık 1600°C olan silikanın şartlandırılma işlemi 300°C'nin üzerinde yapıldığı durumda yapısına kimyasal olarak bağlı bulunan suyun ve diğer higroskopik yapının özelliğini yitirmesine neden olduğundan ısıtma işleminin 120°C'nin altında ve uzun süre

yapılması tavsiye edilmektedir. Şartlandırma sırasında yapıdaki organik kirliliklerin uzaklaştırılması için ise pirana çözeltisi (7:3 oranında $H_2SO_4-H_2O_2$) ile etkileştirildikten sonra saf su ile yıkama yapılır. Son aşamada ise kromatografik saflıktaki metanol ile yıkanan silika jel $100^\circ C$ 'de vakum etüvünde kurutulup tekrar kullanılabilir [77]. Silika jelin molekül yapısı ise Şekil 2.12'de gösterilmiştir.



Şekil 2.12. Silika jelin molekül yapısı

Silika jel temelli modifiye edilmiş adsorban reçine tipleri ise aşağıdaki Şekil 2.13'de verilmiştir [78].

	Faz	Modifiye faz
Apolar fazlar	C1, metil	Si-CH ₃
	C8, oktil	Si-(CH ₂) ₇ -CH ₃
	C18, oktadesil	Si-(CH ₂) ₁₇ -CH ₃
Polar fazlar	Si, silika	Si-OH
	CN, siyanopropil	Si-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CN
	2OH, diol	Si-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CHOH-CH ₂ OH
İyon değiştirici fazlar	SCX, benzen sülfonik asit	Si-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -C ₆ H ₄ -SO ₃ ⁻
	DEA, dietilaminopropil tersiyer amin	Si-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -NH ⁺ -(CH ₂ -CH ₃) ₂
	SAX, trimetilaminopropil kuaterner amin	Si-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -N ⁺ -(CH ₃) ₃

Şekil 2.13. Modifiye edilmiş silika jel türevleri

Silika jel temelli adsorban fazlar kullanılarak gerçekleştirilen çalışmalardan bazıları Çizelge 2.8’de örnek olarak verilmiştir. [79-94]

Çizelge 2.8. Silika jel’in kullanıldığı önemli uygulamalar

Analit	Materyal	Referans
Eser Elementler	Doğal su sistemleri	[79]
	Çevresel örnekler	[80]
	Su	[81]
	Jeolojik örnekler	[82]
Aflatoksinler	Polen	[83]
	Tahıl ve fındık	[84]
	Çeşitli gıda örnekleri	[85]
Pestisitler	Doku örnekleri	[86]
	Su örnekleri	[87]
	Çevresel örnekler	[88]
Antioksidanlar	Kastor Yağı	[89]
	Kişiş	[90]
	Terebentin	[91]
Antibiyotikler	İlaçlar	[92]
Reaktif boyalar	Su	[93]
Anyonik boyalar	Su	[94]

2.10.2. Kromatografik spesiasyon teknikleri

Matriks içerisindeki spesiasyonu yapılacak türlerin molekül ağırlıkları, molekül büyüklükleri, çözünürlükleri ve bağlı polaritelerine bağlı olarak kromatografik olarak ayrılması amacıyla çoğunlukla sıvı kromatografisi ve kapiler elektroforez gibi teknikler kullanılmaktadır. Bu teknikler; temel olarak istenilen elementin çeşitli ligantlarla kompleksleştirilmesinin ardından ayrılarak tayin edilmesi esasına dayanmaktadır.

Metalik türlerin spesiasyonunda son yıllarda kromatografik tekniklerin ICP bazlı tekniklerle birleştirilmesi ile geliştirilen kombine spesiasyon teknikleri kullanılmaya başlanmıştır. Bu kombine tekniklerden literatürde en sık rastlanılan kombinasyon ise, sıvı kromatografisi ile ICP/MS tekniğinin birleştirilmesi ile oluşturulan LC-ICP/MS tekniğidir. Ancak, kromatografik kolondan çıkan hareketli faz içerisindeki analitin bu haliyle plazma ortamına verildiği durumda plazmada sönme, kararsızlık, aşırı karbon birikimi gibi sorunlar ortaya çıkacağı için iki analitik cihaz arayüzüne hem akış hızını

ICP'ye uygun hale getiren hemde desolvasyon ile organik çözgenin önemli kısmını buharlaştıran özel sisleştirciler monte edilmiştir. Bazı sistemlerde ise desolvatörlü sisleştirci yerine klasik sisleştirciler kullanılmış, plazma sorununu gidermek amacıyla da taşıyıcı gaza % 10 oranında oksijen eklenerek plazmadaki karbonun CO₂ formuna dönüşmesi sağlanarak bu olumsuzluk giderilebilmektedir [62].

Kromatografi bazlı spesiasyon tekniklerinden biri de kapiler elektroforez'dir. Bu teknik, genellikle biyolojik örneklerdeki biyomoleküllerden inorganik iyonların ayrılması amacıyla kullanılmaktadır. Sıvı kromatografisi ile kıyaslandığında nano düzeyde örnek hacimleri ile çalışılabilmesi, az miktarda reaktif sarfiyatı ve ucuz kapiler kolonların kullanılması gibi avantajları göze çarpmaktadır. Diğer kromatografik tekniklerde olduğu gibi kapiler elektroforez de atomik spektroskopik tekniklerle ve UV/VIS moleküler absorpsiyon tekniği ile kombine edilerek kullanılmaktadır.

Kapiler elektroforez, elektrolitleri içeren çözeltiye kapiler üzerinde ligant eklenerek metalik iyonların kompleksleştirilmesi (on-capillary) şeklinde veya kapilerden önce örnek çözeltiye ligantın fazlası eklenerek kompleksleştirme yapılması şeklinde olmak üzere iki farklı uygulamaya sahiptir [95,96].

2.11. UV-Görünür Bölge Moleküler Absorpsiyon Spektrometrisi

UV/VIS moleküler absorpsiyon spektrometrisi; çevresel, biyolojik, farmakolojik örneklerdeki kromofor yapıdaki organik bileşenlerin kalitatif ve kantitatif tayinlerinde kullanılan kolay, maliyeti düşük, yıkıcı olmayan, kesinliği yüksek bir tekniktir. Kantitatif analizlerde, özellikle pH, metal ve ametal iyon derişimleri, spesifik organik bileşenlerin derişimleri gibi parametreler belirlenmektedir. Kalitatif tanımlamalar ise, kromofor yapı içeren analitlerin vermiş oldukları absorpsiyon spektrumlarının referans spektrumlarla karşılaştırılması ile yapılmaktadır. UV/VIS moleküler absorpsiyon spektrometrisi genel özellikleri şu şekilde tanımlanmıştır [97].

Kullanım Alanları:

- Organik moleküllerdeki bazı fonksiyonel grupların kalitatif tayini
- İnorganik, organik ve biyolojik türlerin kantitatif tayini
- Analit karışımlarının kantitatif tayini
- Kimyasal reaksiyonların stokiyometrisinin tayini

- Kompleksleşme, pH ve redoks sistemlerindeki denge sabitlerinin tayini
- Çevresel ve endüstriyel proseslerin kalite kontrolü
- Reflektans ölçümleri ile yüzey analizleri

Örneklerin özellikleri:

- Katı, sıvı veya gaz örneklerin tayinine uygundur.
- Reflektans tekniği ile opak katı ve sıvıların tayini yapılabilir.
- Genellikle mL veya mg düzeyinde örneklerle çalışmaya daha uygundur.
- Örnek absorbansının çoğunlukla 2'nin altında olması istenir.
- Örnekler yüksek saflıkta ve berrak çözümlerle çözülmelidir.
- Sulu sistemlerde ise tampon çözeltiye gerek duyulabilir.
- Bulanık örnekler için mutlaka filtrasyon gereklidir.

Analiz süresi:

- Tipik olarak örnek başına analiz süresi 2-30 dk arasındadır.
- Otomatik analiz sistemleri ile çalışıldığında (akış enjeksiyon teknikleri gibi) bu süre birkaç saniyeye kadar düşürülebilir.
- Saflaştırma işlemi (clean-up) gerektiren örnekler söz konusu ise analiz süresi toplamda birkaç saat alabilmektedir.

Kullanılan ışın kaynakları:

Bu teknikte döteryum, tungsten, H₂, civa buhar, ksenon, kuvars lamba gibi sürekli ışık kaynakları kullanılmaktadır.

- Tungsten flaman lamba, görünür IR bölgede tungstenin elektrik akımıyla ısıtılmasıyla 320-3000 nm arasında siyah cisim ışıması yapar.
- Hidrojen ve döteryum elektriksel boşalım lambaları; 5 mm Hg gibi düşük basınçta H₂ veya D₂ gazı 40 voltluk doğru akım uygulandığında 180-380 nm'de ışık yayabilmektedir. D₂ lambası H₂ lambasından daha pahalı, daha uzun ömürlü ve daha şiddetli ışık yayar.
- Ksenon ark lambası 150-700 nm aralığında, civa buhar lambası ise UV-Görünür bölgede ışımaya yapar.

- Civa buhar lambası, her iki bölgede ışığa yapabilen bir ışık kaynağıdır; sürekli spektruma ek olarak kesikli hatlar da içerir.
- Kuvars 200-320 nm arasında UV ışığını geçirdiğinden; bu bölgede çalışmak için lambaların pencereleri, mercekler, örnek kaplarının duvarları ve dedektörün giriş penceresi kuvarstan yapılır. 320-700 nm arasında ise cam kullanılabilir.

2.11.1. UV/VIS spektrometrisinin analitik uygulamaları

2.10.1.2. Kalitatif analiz

UV/VIS spektrometrisi, kalitatif analizde sınırlı bir uygulamaya sahiptir. Çünkü, absorpsiyon maksimum ve minimumlarının sayısı oldukça sınırlıdır. Bu yüzden, kuşkuya yer bırakmayacak biçimde kesin bir kalitatif analiz yapmak zordur. Bir organik bileşiğin görünür ve ultraviyole bölgelerdeki bir absorpsiyon spektrumu kromofor olarak davranan belirli fonksiyonel grupların varlığını belirtmek için kullanılmaktadır. Örneğin; artan çözücü polarlığı ile küçük dalga boylarına kayan, 280-290 nm arasındaki zayıf bir absorpsiyon bandı oldukça belirgin biçimde bir karbonil grubunun varlığını gösterir. Titreşimsel ince yapının belirtilerini taşıyan 260 nm civarındaki zayıf bir absorpsiyon bandı bir aromatik halkanın varlığına kanıt oluşturur.

4.10.1.2. Kantitatif analiz

UV/VIS spektrometrisi, kromofor grupları içeren organik moleküllerin kantitatif tayini oldukça için elverişli bir tekniktir. UV/VIS moleküler absorpsiyon spektrometrisinde kantitatif ölçümlerdeki derişim hesaplarının temelinde Lambert-Beer yasası yer almaktadır. Bu yasaya göre; bir çözülden geçen ışık miktarı, ışığın çözültü içinde aldığı yol ve çözültü derişimi ile logaritmik olarak ters orantılı, emilen ışık miktarı ise doğru orantılıdır. Maddenin ışığı absorblama derecesini ölçmek ve bundan yararlanarak derişimi saptamak için, absorpsiyon ile derişim arasındaki ilişki bilinmelidir. Monokromatik (tek dalgaboylu ışığa) ve I_0 şiddetindeki bir ışık demeti, kalınlığı b cm olan bir tüpte bulunan çözültüdeki herhangi bir molekül tarafından absorblandığında şiddeti azalır ve tüpü I şiddetinde terkeder. Moleküllerin seçilen

dalgaboyundaki ışımı absorblaması sonucu ortaya çıkan azalma Lambert-Beer eşitliği ile verilir.

$$A = \epsilon \cdot b \cdot c = \log I_0/I \quad (2.2)$$

I₀: Örnek kabına giren ışık şiddeti,

I : Örnek kabını terkeden ışık şiddeti

ε : Molar absorpsiyon katsayısı (L/mol.cm)

b: Örnek kabının kalınlığı (cm)

c: Derişim (mol/L)

Örnek hücreni terkeden ve hücreye giren ışık şiddetleri arasındaki orana “geçirgenlik” (T) adı verilmektedir.

$$T = I / I_0 = 10 \quad (2.3)$$

Absorbans ile geçirgenlik arasında,

$$A = -\log T = 2 - \log \% T \quad (2.4)$$

ilişkisi vardır ve yüzde geçirgenlik (% T) adını alır.

UV/VIS moleküler absorpsiyon spektrometrisinin önemli avantajları ise aşağıda verilmiştir.

- Hem organik hem de inorganik sistemlere yaygın uygulanabilirlik
- 10⁻⁶ M'a kadar değişen tipik duyarlık değerleri
- İyi bir doğruluk
- Veri toplama kolaylığı ve elverişliliği

Yukarıda sayılan avantajlara rağmen her analitik teknikte olduğu gibi UV/VIS moleküler absorpsiyon tekniğininde sınırlamaları bulunmakta olup bu sınırlamalar aşağıda sıralanmıştır.

- Genellikle absorbans değeri 2'nin altında ve derişimi 0,01 M'dan az olan örneklerle çalışılmaktadır.
- Işığa duyarlı örneklerin tayininde zorluklar bulunmaktadır.

- 3rnekten veya kullanılan h3creden kaynaklanan saçılmalar 3lç3m kesinliğini olumsuz etkileyebilmektedir.
- Kompleks karışımlarda absorpsiyon bandlarının çakışması sonucunda kesinlik yine olumsuz etkilenmektedir.
- Floresans ve kemilüminesans tekniklerine göre tayin sınırı daha yüksektir.

Analiz sonuçlarının güvenilirliği ile ilgili kavramlar literatürde ayrıntılı olarak verilmiştir [98,99]

5. KAYNAK ÖZETLERİ

3.1. Toplam Element Analizi İle İlgili Kaynak Özetleri

J.B. Stigter ve arkadaşları [100] tarafından sekiz farklı kaynaktan alınmış olan ham petrol örneğindeki Cd, Zn, Cu, Cr ve As elementlerinin tayininin yapıldığı bir metot sunulmuştur. Örnek hazırlama işlemi direkt ve dolaylı olmak üzere iki farklı şekilde yapılmıştır. Direkt yöntemde Cd analizi için örnekler CCl_4 ile, Cu, Cr ve Zn için 4:1 (v/v) oranında CH_3COOH -Toluen karışımı seyreltikten sonra Cd, Cu ve Cr tayini ETAAS ile yapılmıştır. Zn ise direkt olarak FAAS ile tayin edilmiştir. Dolaylı metot ise As için uygulanmıştır. Bu metotta ham petrol örneği H_2SO_4 - H_2O_2 karışımı ile çözünürleştirilmiş ve eklenen reaktiflerle arsenik, hidrürlerine dönüştürülerek hidrür sistemli AAS ile tayin edilmiştir. Çalışmanın doğruluğu ise referans örnek olarak kabul edilen “Arabian Heavy” isimli ham petrol örneği ile test edilmiştir. Sonuç olarak, tayini yapılan elementlerin derişimleri incelendiğinde özellikle petrolün doğasında baskın olarak bulunmayan Cd, Zn ve Cu element miktarları ile literatür bilgileri arasında büyük farklılıklar görüldüğü ve bu farklılıkların ham petrolün çıkarıldıktan sonraki taşıma depolama gibi aşamalarda meydana gelen kirlenmelerden kaynaklı olabileceği, Cr elementin büyük bir kısmının ve As elementi derişiminin tamamının ise hidrokarbon matriksinden gelen türlere ait olabileceği sonucuna varılmıştır.

T. Wondimu ve arkadaşları [101] tarafından NIST SRM 1634c (Residual Fuel Oil) sertifikalı referans madde için en uygun mikrodalga çözünürleştirme tekniğinin belirlenmesi amacıyla farklı çözünürleştirme programlarının denendiği bir çalışma ortaya koyulmuştur. Hidrokarbonca zengin örneklerin açık sistemlerde parçalanması oldukça zor ve uzun zaman alan bir süreç olması ve ayrıca ciddi analit kayıplarına neden olması gibi dezavantajlarının bulunmasından dolayı çözünürleştirme amacıyla minimum analit kaybı, minimum kirlenme olasılığı, yüksek doğruluk ve kesinlik, eş zamanlı ve çoklu çözünürleştirme gibi avantajlara sahip olan mikrodalga destekli sistemlerden yararlanmışlardır. Çözünürleştirme işlemi, örneğin çözünürleştirme sonrasındaki fiziksel hali (renk, partikül oluşumu gibi) incelenerek modifiye edilmiştir. Yaklaşık 250 mg örnek için 5 mL HNO_3 ve 2 mL H_2O_2 (% 30) kullanılmıştır. Çalışmada, MLS laboratuvarları tarafından önerilen metotun modifiye edilmesi sonucunda 10 basamaklı kesiksiz program ile mikrodalga destekli çözünürleştirme

işlemi uygulanmış ve ICP/MS tekniği ile tayin basamağı gerçekleştirilerek sertifikalı değerlere uygun sonuçlar elde edilmiştir. Ortaya koyulan metodun bu tür örneklerin parçalanması için kullanılabilecek etkin bir teknik olduğu sonucuna varılmıştır.

A. Anselmi ve arkadaşları [102] tarafından sunulan bir çalışmada dizel yakıt ve benzin örneklerindeki Cd, Cr, Cu, Pb ve Ni elementlerinin tayini amacıyla geniş yüzey alanı sağlayan, filtre etkisinden dolayı spesifik olmayan zemin absorpsiyonunu sınırlayan ve tüpün iç yüzeyinin tuzak olarak görev yapmasından dolayı buharlaşan elementler için modifiyerlere gerek duyulmaması gibi avantajlara sahip olan filtre fırınlı (THFA) atomik absorpsiyon spektrometrisini kullanılmıştır. Bu amaçla, benzin örneği direkt olarak dizel yakıt ise n-heptan ile 1:4 oranında seyreltilerek THFA (Transverse Heated Filter Atomizer) hücresinde atomlaştırma yapılmıştır. Çalışmada, kalibrasyon ve geri kazanım işlemleri için organometalik standart çözelti kullanılmıştır. Elde edilen tayin sınırları Cd, Cr, Cu, Pb ve Ni için sırasıyla benzin örneğinde 0.13, 0.40, 0.90, 1.50 ve 2.50 µg/L, dizel yakıtta ise 0.45, 1.40, 3.30, 5.30 ve 8.6 µg/L olarak bulunmuştur. Örneklerle organometalik çözelti eklenerek yapılan geri kazanım çalışmasında ise % 85-105 arasında geri kazanım değerlerine ulaşılmıştır. Atomlaştırıcı olarak kullanılan THFA (Transverse Heated Filter Atomizer) hücresinin bu tür örneklerdeki eser element tayininde klasik grafit tüplere göre daha etkin bir atomlaştırma sağlaması gibi avantaja sahip olduğu sonucuna varılmıştır.

T.D. Saint Pierre ve arkadaşları [103] tarafından benzin örneklerindeki Cu, Mn, Ni ve Sn elementlerinin tayini için mikroemülsiyon oluşturma ve ardından ETV-ICP-MS tekniği ile tayinini kapsayan bir çalışma yapılmıştır. Çalışmada standart çözeltiler sulu ortamda hazırlanmıştır. Metodun doğruluğunu test etmek için geri kazanım testi yapılmıştır. Mikroemülsiyon için örnekler yüzey aktif madde olan Triton X-100 ile 10 kat seyreltilmiş ve derişik HNO₃ eklendikten sonra grafit tüp içerisine enjekte edilmiştir. Atomlaşma sürecinin ardından ICP-MS ile yapılan tayin işlemi sonunda Cu, Mn, Ni ve Sn için elde edilen tayin sınırları sırasıyla 0.22, 0.02, 0.38 ve 0.03 µg/L olarak bulunmuştur. Sunulan metodun benzindeki düşük derişime sahip eser elementlerin tayini için pratik bir metot olduğu vurgulanmıştır.

C. Duyck ve arkadaşları [104] tarafından ham petrolde ve fraksiyonlarındaki 16 adet elementin tayini konusunda bir çalışma ortaya konulmuştur. Yapılan çalışmada öncelikle ham petroldeki asfalten fraksiyonu heptan ile çöktürülerek ayrılmış ve

örneklerdeki heptanda çözünen fraksiyon (malten) silika jel dolgulu kolon yardımıyla doymuş ve yüksek molekül ağırlıklı aromatikler, düşük molekül ağırlıklı polar bileşenler ve yüksek molekül ağırlıklı yapılar (reçine) olmak üzere üç alt faza ayrılmıştır. Bu fazlar daha sonra toluende çözülerek ultrasonik sisleştirme işlemi ile ICP-MS cihazına verilmiştir. Kalibrasyon işlemi ise, analit ekleme ve iç standart (In) kullanılarak yapılmıştır. Plazma ortamında yanma sonucu lenslerde ve ara yüzlerdeki karbon birikimini en aza indirmek için ise argon-oksijen oranı optimize edilmiştir. Metodun doğruluğu ise NIST SRM 1634c (Trace Elements in Residual Fuel-oil) ve NIST SRM 1084a (Wear Metals in Lubricating Oil) sertifikalı referans maddeler ile test edilmiştir. Geri kazanım testi sonucunda tüm elementler için % 88-114 arasında geri kazanım değerleri elde edilmiştir. Örnek hazırlama basamağı ayrıca mikrodalga destekli çözünürleştirme tekniği ile de karşılaştırılmış ve birbiri ile uyumlu sonuçlar elde edilmiştir. Sonuç olarak, sunulan metodun ham petrol ve fraksiyonlarındaki toplam element tayini için etkili ve rutin analize uygun bir metot olduğu vurgulanmıştır.

T.D. Saint Pierre ve arkadaşları [105] tarafından benzindeki Cd, Cu, Fe, Pb ve Tl elementlerinin tayini için sunulan metotta yedi farklı benzin istasyonundan alınan benzin örnekleri üzerinde çalışılmıştır. Söz konusu elementlerin tayininde eksternal kalibrasyon, analit ekleme ve izotop seyreltme olmak üzere üç farklı kalibrasyon tekniğine yer verilmiştir. Ölçüm basamağında ise ETV/ICP-MS (Pd modifiyerli) ile Cu ve Fe için ETAAS (modifiyersiz) teknikleri kullanılmıştır. Yakıt örnekleri emülsiyon halinde buharlaştırıcı ortama verilmiştir. Emülsiyonlar, 1 mL benzin örneğine 100 µL Triton-X ve 0.5 mL derişik HNO₃ eklenerek hazırlanmıştır. Kalibrasyonda kullanılacak sulu kör çözelti ise 100 µL Triton-X ve 0.5 mL derişik HNO₃'ün saf su ile 10 mL'ye tamamlanması ile elde edilmiştir. Tüm elementler için 5 µg/L'dan daha iyi tayin sınırlarına ulaşılmış olup, farklı kalibrasyon tekniklerinin kullanılması sonucunda yapılan tayin işlemleri ile birbiri ile uyumlu element derişim elde edilmiştir. Ayrıca, Fe ve Cu elementlerinin tayini için modifiyer kullanılmadan uygulanan ETAAS tekniği sonunda elde edilen derişim değerlerinin de uyumlu olduğu görülmüştür. Çalışmada farklı kalibrasyon teknikleri ile kombine edilmiş ETV/ICP-MS ve ETAAS tekniklerinin emülsiyon haldeki benzinde eser element tayinlerinde kullanılabilir hızlı ve etkin bir metot olduğu sonucuna varılmıştır.

M. Özcan ve arkadaşları [106] benzindeki Cu, Co ve Pb elementlerinin tayini konusunda yapılan çalışmada, örneklerin direkt olarak grafit tüp içerisine enjeksiyonunda düşük viskozite ve düşük yüzey gerilimine sahip olmalarından ve direkt örnek verme tekniği uygulandığında pahalı organometalik kalibrasyon standartları gerekeceğinden, kalibrasyon işlemi için sulu standart çözeltilerinin kullanılmasına imkan vermek için benzin-etanol-su karışımını içeren bir mikroemülsiyon oluşturulmuş ve element içerikleri elektrotermal atomlaştırılmalı AAS ile tayin edilmiştir. Ayrıca, mikroemülsiyon oluşturma işleminin verimi mikrodalga çözünürleştirme işlemi yapılarak karşılaştırılmış olup her iki tekniğinde birbiri ile uyumlu sonuçlar verdiğini ortaya koymuşlardır. Çalışma sonunda elde edilen tayin sınırları; Cu Co ve Pb için sırasıyla 2.50, 1.50 ve 4.0 µg/L olarak bulunmuştur. Sunulan metodun, bu tür petrol yağı örneklerinde toplam element tayini için tam mineralizasyona gerek duyulmaması ve sulu kalibrasyon çözeltileri ile çalışılmasına imkan vermesi gibi avantajlara sahip olduğu sonucuna varılmıştır.

M.N.M. Reyes ve R.C. de Campos [107] tarafından dizel yakıt ve benzin örneklerindeki Ni ve Pb elementlerinin tayini için yapılan çalışmada, hacimce 2.3:6.5:1 oranında ve 1-propanol:HNO₃:yakıt bileşiminde hazırlanan mikroemülsiyonun Pd-Mg ve Ir modifiyerleri ile ayrı ayrı stabilize edilmesinin ardından GFAAS ile tayinleri yapılmıştır. Kalibrasyon çözeltileri, organometalik standart çözeltiden n-hekzan ile seyreltilerek hazırlanmıştır. Benzin ve dizel yakıtta Ni ne Pb için elde edilen tayin sınırları sırasıyla, 3.6 ve 4.5 µg/L'dir. Sonuçlar UOP (Honeywell Company) metodu ile karşılaştırılmış ve birbiri ile uyum gösterikleri görülmüştür. Ayrıca benzin ve dizel yakıt petrol kökenli yakıtların petrolün kaynağına göre farklı element kompozsyonuna sahip olabileceklerinin göz önünde bulundurulması gerektiği vurgulanmıştır.

R.M. de Souza ve arkadaşları [108] tarafından dizel yakıt ve fuel-oil örneklerindeki Mo, Cr, V ve Ti elementlerinin tayini için mikroemülsiyon oluşturma tekniği kullanılarak örnek hazırlama basamağı gerçekleştirilmiş ve ardından direkt olarak ICP/OES cihazına enjeksiyon yapılmıştır. Mikroemülsiyon oluşturulurken yüzey aktif madde eklenerek ve eklenmeksizin olmak üzere iki farklı ön işlem gerçekleştirilmiştir. Alınan sonuçlar yorumlandığında, yüzey aktif maddenin kullanıldığı örneklerdeki geri kazanımın % 90.1-106.5 aralığında olduğu ve yüzey aktif madde kullanılmayan tekniğe göre daha iyi bir geri kazanım sağlandığı sonucuna varılmıştır.

R.M. de Souza ve arkadaşları [109] tarafından sunulan çalışmada, ham petrol örneklerindeki Mo, Zn, Cd, Ti, Ni, V, Fe, Mn, Cr ve Co elementlerinin tayini için hacimce 70:20:4:6 oranında ve 1-propanol:su:HNO₃:petrol bileşiminde yüzey aktif madde içermeyen bir mikroemülsiyon oluşturulmuş ve ICP/OES ile tayin edilmiştir. Bu örnek hazırlama tekniği, sulu inorganik kalibrasyon çözeltileri ile çalışılmasını mümkün hale getirdiğinden bu durum bir avantaj olarak kabul edilmektedir. Plazma ortamında yanma sonrası oluşan karbon birikimini en aza indirmek amacıyla da sisleştirici gaz olarak oksijen kullanılmıştır. Her bir element için ng/g düzeyinde tayin sınırlarına ulaşılan metodun doğruluğu ise NIST SRM 1634c (Residual Fuel Oil) ile kontrol edilmiş ve tayini yapılan eşementler için % 97.9-103.8 arasında geri kazanım değerlerine ulaşılmıştır. Ayrıca, uygulanan örnek hazırlama basamağının verimi mikrodalga parçalama tekniği ile karşılaştırılmış ve her iki örnek hazırlama işleminin birbiri ile uyumlu sonuç verdiği belirlenmiştir. Mikroemülsiyon oluşturma tekniğinin mineralizasyon gerektirmemesi, mikrodalga parçalama tekniğine göre daha fazla miktarda örnek ile çalışılabilmesi, kolay uygulanır olması gibi avantajlara sahip olmasından dolayı daha uygulanabilir bir teknik olduğu sonucuna varılmıştır.

F.W. Sant'Ana ve arkadaşları [110] tarafından dizel yakıttaki Al, Cu, Fe, Ni ve Zn elementlerinin tayini için, mikrodalga destekli yaş yakma işlemi ve ardından ICP/OES tekniği ile ölçüm basamağını kapsayan bir metod sunulmuştur. Yaklaşık olarak % 85,74 oranında karbon bulunduğu bilinen ticari dizel yakıt örneği ile çalışılmış olup çözünürleştirmenin etkinliğini test etmek için karbon kalıntısı analizine başvurmuşlardır. Çözünürleştirme sonunda örnekte % 5'den az karbon kalıntısına ulaşıldığında optimizasyonun sağlandığı kabul edilmiştir. Geri kazanım testi ise; 10 µL inorganik ve organik element standart çözeltilerinin örneklere eklenmesi ile gerçekleştirilmiş ve Al, Cu, Fe ve Ni için yaklaşık % 90, Zn için ise % 70-78 geri kazanım sağlanmıştır. Çözünürleştirme işleminde 2.5 g örnek için 24 mL reaktif harcanmış ve 40 dk'lık çözünürleştirme programı kullanılmıştır. Sunulan metodun yüksek geri kazanım ve düşük tayin sınırı sağladığı, ayrıca klasik yaş yakmaya oranla daha etkin bir yöntem olması ve yüksek miktarda örnek ile çalışılabilmesi gibi avantajlara sahip olduğu sonucuna varılmıştır.

G.P. Brandao ve arkadaşlarının [111] ham petrol örneklerindeki Cu, Fe ve V elementlerinin tayini için sunmuş oldukları çalışmada, modifiyer (Pd ve Ir) eklenmiş ve

eklenmemiş olan petrol örnekleri ksilen ile seyreltilerek Cu ve Fe elementleri ETAAS, V elementi ise FAAS ile tayin edilmiştir. Çalışmada, kalibrasyon işlemleri sulu inorganik çözeltilerle ve organometalik standart çözeltilerle (Conostan) olmak üzere iki farklı şekilde yapılmış olup, her iki kalibrasyon tekniğinin de birbiri ile uyumlu sonuçlar verdiği görülmüştür. Çalışmanın doğruluğu NIST SRM 1634c (Trace Elements in Residual Fuel Oil), NIST SRM 1085a (Wear Metals in Oil) sertifikalı referans maddeler ve ASTM CO 0403, 0311 ve 0541 ham petrol sertifikalı referans maddeleri ile test edilmiştir. Çalışma sonunda elde edilen tayin sınırları ise Cu için 10 pg, Fe için 200 pg ve V için ise 800 pg'dır. Sunulan çalışmada; organik çözücülerle seyreltme tekniğinin, sulu kalibrasyon çözeltilerinin kullanımına imkan sağlaması ve kolay uygulanabilir olması gibi avantajlarına ek olarak kullanılan analiz tekniği ETAAS'nin ise direkt element analize imkan sağlaması, tekrarlanır sonuçlar vermesi, karmaşık ve uzun süre alan örnek hazırlama basamağı gerektirmemesi gibi avantajlara sahip olduğundan sunulan metotların ham petrol örneklerindeki eser element analizi için kolay ve uygulanabilir bir teknik olduğu sonucuna varılmıştır.

R.M. de Souza ve arkadaşları [112] tarafından yapılan diğer bir çalışmada ise, asfaltın içerisindeki Fe, Ni ve V elementinin tayini gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla sonikasyon (ultrasonik olarak) ve vorteks (çalkalama) işlemi ile örneklerin asidik sulu çözelti içerisine basit ekstraksiyon işlemi gerçekleştirildikten sonra ekstraktlar direkt olarak ICP/OES sistemine enjekte edilmiştir. Kalibrasyon için sulu standart çözeltiler hazırlanmıştır. Metodun doğruluğunun test edilmesi amacıyla da NIST SRM 1634c sertifikalı referans madde kullanılmıştır. Çalışma sonunda elde edilen geri kazanım değeri ise yaklaşık % 90'dır. Elde edilen tayin sınırları ise Fe, Ni ve V için sırasıyla 1.5, 15.0 ve 1.0 mg/L'dir. Örnek hazırlama işlemlerinin karşılaştırılması sonucunda her iki tekniğin de birbiri ile uyumlu sonuçlar verdiği görülmüştür. Ancak sonikasyon işleminin diğerine göre daha kolay olması ve kısa sürmesinden dolayı bu tür analizler için daha uygulanabilir olduğu sonucuna varılmıştır.

R.E. Santelli ve arkadaşlarının [113] benzin, kerosen ve dizel yakıttaki kükürt tayini için sunmuş oldukları çalışmada, yakıt örnekleri hacimce (%) 5:10:78:7 oranlarında ve HNO₃:TritonX-100:Saf su:örnek bileşiminde olmak üzere mikroemülsiyon haline getirildikten sonra plazma sorunlarını gidermek amacıyla oksijen-argon plazmalı ICP/OES ile toplam element içeriği tayin edilmiştir. Kükürt için gözlenebilir sınırı

(LOD), 0.72 mg/L ve tayin sınırı (LOQ), 2.4 mg/L olarak belirlenmiştir. Metodun doğruluğu ise NIST SRM 2723a (sulphur in fuel-oil), NIST SRM 1616b (sulphur in kerosen), NIST SRM 1616b (sulphur in diesel) sertifikalı referans maddeler kullanılarak test edilmiştir. Metodun geri kazanımı ise % 97-103 arasında olduğu belirlenmiş olup sunulan metodun petrol kökenli yakıtlarda kükürt tayini için kolay uygulanabilirliğe sahip bir metot olduğu sonucuna varılmıştır.

G.P. Brandao ve arkadaşları [114] tarafından yapılan bir diğer çalışmada ise dizel yakıt, benzin ve nafta örneklerindeki Mn elementinin tayini yapılmıştır. Bu amaçla, yakıt örnekleri propanol ve HNO₃ kullanılarak emülsiyon haline getirilmiştir. Oluşturulan bu emülsiyon, GFAAS sistemine enjekte edilmiştir. Geri kazanım çalışmasında ise, örneklere 3 µg/L derişiminde Mn çözeltisi eklenmiş ve % 98-107 civarında bir geri kazanım sağlanmıştır. Tayin sınırları ise dizel yakıt için 0.60, benzin için 0.50 ve nafta için ise 0.30 µg/L olarak belirlenmiştir. Önerilen bu metot ASTM D 3831-90 metodu ile karşılaştırıldığında istatistiksel açıdan aralarında önemli bir farkın olmadığı sonucuna varılmış ve sunulan çalışmanın ASTM metoduna bir alternatif olabileceği vurgulanmıştır.

A.N. Dantas ve arkadaşları [115] tarafından petrol kökenli yakıtların yanması sonucu zamanla motorda oluşan petrol sakızlarındaki Al, Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb ve Zn elementlerinin tayini amacıyla mikrodalga çözünürleştirme, kuru yakma gibi ön işlemlerin ve ölçüm basamağında ise ICP/OES tekniğinin kullanıldığı bir çalışma yapılmıştır. Çözünürleştirmenin etkinliği ise karbon kalıntısı (RCC) analizi ile test edilmiştir. Çalışma sonucunda tayin sınırları; Al, Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb ve Zn için sırasıyla 3.38, 22.40, 0.78, 3.37, 1.29, 0.07, 0.99, 1.08 ve 6.46 mg/L olarak belirlenmiştir. Her iki örnek hazırlama basamaklarının karşılaştırılması sonucunda % 95 güven seviyesinde her iki tekniğin yakın sonuçlar verdiği görülmüştür. Ancak, mikrodalga çözünürleştirme tekniğinin daha kolay olması ve kontrolünün daha etkin bir şekilde yapılabilmesinden dolayı diğer metoda göre daha fazla uygulanabilirliğe sahip olduğu sonucuna varılmıştır.

J.S.F. Pereira ve arkadaşlarının [116] ağır ve hafif ham petrol örneklerindeki 21 elementin tayini için sunmuş oldukları metotta mikrodalga destekli kuru yakma (MIC) ve mikrodalga destekli asitle parçalama (MW-AD) olmak iki farklı örnek hazırlama tekniği ve tayin basamağında ise ICP-MS ve ICP/OES teknikleri kullanılmıştır. MIC

tekniginde, petrol örneği tutuşmaya yardımcı olarak NH_4NO_3 eklendikten sonra 20 bar oksijen gazı basıncı altında kapalı sistemde yakılmış ve inorganik kısım HNO_3 eklenerek çözümlenildikten ICP/OES ile tayin edilmiştir. Çalışmanın doğruluğu sertifikalı referans madde (NIST SRM 1634c) ile test edilmiştir. Geri kazanım testleri ile % 97'den daha iyi değerler elde edilmiştir. İkinci metotta ise; petrol örnekleri der. HNO_3 ve H_2O_2 ile mikrodalga parçalama tekniği ile çözümlenilmiş ve ICP/OES ile tayin edilmiştir. Her iki örnek hazırlama tekniğinin performansları karbon kalıntısı analizi ile belirlenmiş olup, MIC tekniğinde % 1'den az değerinde ise yaklaşık % 15 karbon kalıntısı olduğu belirlenmiştir. Ayrıca tayin sınırları karşılaştırıldığında MIC tekniğinin daha düşük tayin sınırları sağladığı görülmüştür. Petrol örnekleri için MIC tekniğinin mikrodalga çözümlendirme işlemine göre; daha yüksek performansa ve etkinliğe sahip, daha düşük tayin sınırlarına ulaşmaya imkân veren ve daha fazla miktarda örnekle çalışmaya uygun olan bir çözümlendirme tekniği olduğu sonucuna varılmıştır.

Ham petrolde ve diğer petrol kökenli yakıtlardaki toplam element analizi konusunda yapılmış olan önemli çalışmalar Çizelge 3.1'de özetlenmiştir. Çizelge incelendiğinde bu tür çalışmalarda örnek hazırlama basamağı olarak kolay uygulanabilirliğe sahip, ancak yüksek maliyetli ve derişim değişmelerinden çabuk etkilenen organometalik kalibrasyon standartları gerektiren organik çözücülerle seyreltme ve emülsiyon oluşturma tekniklerinin; tayin basamağında ise çoğunlukla bu tür örnek hazırlama tekniklerine daha uygun olan elektrotermal atomlaştırılmalı atomik spektroskopik tekniklerin (ETAAS gibi) kullanıldığı görülmekle beraber, bazı çalışmalarda duyarlı, tekrarlanır ve özellikle matriks girişimlerinin en aza indirildiği bir teknik olan ICP/OES'nin kullanıldığı görülmektedir. Ancak; oldukça duyarlı bir teknik olan ICP/MS tekniğinin yüksek maliyeti ve karbon bazlı poliatomik türlerin meydana getirdiği girişimlerden dolayı sınırlı sayıda çalışmada kullanıldığı da görülmektedir.

Bu tez kapsamında; element analizi için örnek hazırlama tekniği olarak oldukça etkili olan, zararlı organik çözücü kullanımı olmayan, kirlilik riski en aza indirilmiş, düşük maliyetli sulu inorganik kalibrasyon çözeltileri ile kalibrasyona imkan veren, çoklu örnek çözümlenmeye ve otomasyona uygun bir sistem olarak bilinen mikrodalga destekli parçalama tekniği, tayin basamağında ise, yüksek plazma sıcaklığından dolayı matriks girişimlerinin en aza indirildiği, yüksek duyarlık ve

tekrarlanırlığa sahip ve son olarak kütle spektroskopisine göre daha düşük operasyon maliyetine sahip olan ICP/OES tekniği kullanılmıştır.

Çizelge 3.1. Toplam element analizine ait literatür özeti

Materyal	Analit	Örnek Hazırlama Basamağı	Tayin Yöntemi	Derişim		
Ham Petrol	Cd, Cr, Zn, Cu, As	- Organik Çözücü ile Seyreltme (Cd, Cr, Zn, Cu) - Mikrodalga Destekli Yaş Yakma (As)	- ETAAS (Cd, Cr, Zn, Cu) - FAAS (As)	Cd: 0.44– 5.86 Cu: 13.4- 100 Cr: 19.2- 240 Zn: 91.0- 1090 As: 11.2- 37	µg/L µg/L µg/L µg/L µg/L	[100]
NIST SRM 1634c	As, Co, Fe, Ni, V, As, Zn	- Mikrodalga Destekli Yaş Yakma	- ICP/MS	As: 0.13 Co: 0.300 Fe: 31.3 Ni: 28.1 V: 55.1 Zn: 2.93	mg/L mg/L mg/L mg/L mg/L mg/L	[101]
Benzin	Cd, Cr, Cu, Pb, Ni	- Organik Çözücü ile Seyreltme	- THFA Hücreli GFAAS	Cd < 0.13 Cr: 0.86 - 1.00 Cu: 1.89 – 4.40 Pb: 3.32 – 3.71 Ni < 2.5	µg/L µg/L µg/L µg/L µg/L	[102]
Dizel	Cd, Cr, Cu, Pb, Ni	- Organik Çözücü ile Seyreltme	- THFA Hücreli GFAAS	Cd: 0.45 – 11.1 Cr: 13.3– 35.6 Cu: 6.24– 14.9 Pb: 5.84– 12.5 Ni < 8.6	µg/L µg/L µg/L µg/L µg/L	[102]
Benzin	Cu, Mn, Ni, Sn	- Emülsiyon Oluşturma	- ICP/MS	Cu: 7 – 114 Mn: 0.3 – 1.3 Ni: 5.1 - 34 Sn: 1.1 – 8.7	mg/L µg/L µg/L µg/L	[103]

Çizelge 3.1. (devamı)

Ham Petrol	Co, Cu, Mo, Ni, Pb, V	- Organik Çözücü ile Seyreltme - Direkt Örnek Verme	- ICP/MS	Co: 0.43 – 0.46	mg/L	[104]
				Cu: 1.22 – 1.28	mg/L	
				Mo: 0.066 – 0.05	mg/L	
				Ni: 17.8 - 18	mg/L	
				Pb: 1.41 – 1.9	mg/L	
				V: 9.0 – 9.8	mg/L	
Benzin	Cd, Cu, Fe, Pb	- Emülsiyon Oluşturma	- ETV-ICP/MS (Cd, Pb) - ETAAS (Cu, Fe)	Cd: 0.36 – 2.03	mg/L	[105]
				Cu: 3.85 – 25.79	mg/L	
				Fe: 8.3 – 3.35	mg/L	
				Pb: 0.44 – 3.35	mg/L	
Benzin	Cu, Co, Pb	- Emülsiyon Oluşturma - Mikrodalga Destekli Yaş Yakma	- ETAAS	Cu: 25.8 – 27.3	µg/L	[106]
				Co: 10.0 – 11.3	µg/L	
				Pb: 136.8 – 140.8	mg/L	
Benzin	Ni, Pb	- Emülsiyon Oluşturma	- ETAAS	Ni: 105 - 158	µg/L	[107]
				Pb: 0.030 – 0.60	mg/L	
Dizel	Ni, Pb	- Emülsiyon Oluşturma	- ETAAS	Ni: 83 - 121	µg/L	[107]
Dizel	Mo, Cr, V, Ti	- Emülsiyon Oluşturma	- ICP/OES	(Exp. Dizayn)		[108]
				Geri kazanım: 90.1-106.5	%	
Ham Petrol	Mo, Zn, Cd, Ti, Ni, V, Fe, Mn, Cr, Co	- Emülsiyon Oluşturma	- ICP/OES	V: 16 – 30	mg/L	[109]
				Fe: 12.9 – 21.7	mg/L	
				Ni: 2.8	mg/L	
				Zn: 3.0	mg/L	
				Diğerleri < LOQ		

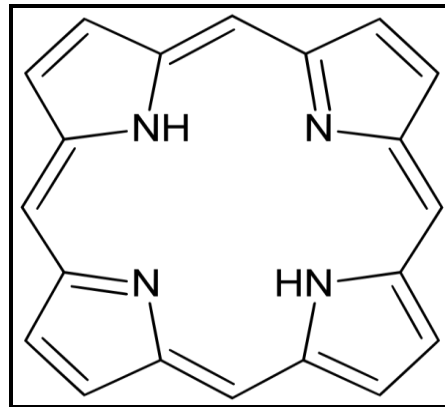
Çizelge 3.1. (devamı)

Dizel	Al, Cu, Fe, Ni, Zn	- Mikrodalga Destekli Yaş Yakma	- ICP/OES	Al: 0.70 – 1.00 Cu: 0.10 – 0.11 Fe: 0.35 – 0.41 Zn: 0.36 – 0.50 Ni < LOQ	mg/L mg/L mg/L mg/L	[110]
Ham Petrol	Cu, Fe, V	- Organik Çözücü ile Seyreltme	- ETAAS (Cu, Fe) - FAAS (V)	Cu: 6 – 267 Fe: 0.8 – 19.1 V: 2.3 - 40	µg/L mg/L mg/L	[111]
Asfaltın	Fe, Ni, V	- Organik Çözücü ile Ekstraksiyon	- ICP/OES	Fe: 53 - 58 Ni: 217 – 224 V: 84 – 86	mg/L mg/L mg/L	[112]
Benzin	S	- Emülsiyon Oluşturma	- ICP/OES	S: 8681 – 71.6	mg/L	[113]
Kerosen	S	- Emülsiyon Oluşturma	- ICP/OES	S: 18.3	mg/L	[113]
Dizel	S	- Emülsiyon Oluşturma	- ICP/OES	S: 349 - 409	mg/L	[113]
Benzin	Mn	- Emülsiyon Oluşturma	- ETAAS	Mn:1.1 – 2.9	µg/L	[114]
Dizel	Mn	- Emülsiyon Oluşturma	- ETAAS	Mn: 0.6 – 1.5	µg/L	[114]
Nafta	Mn	- Emülsiyon Oluşturma	- ETAAS	Mn:1.2 – 3.1	µg/L	[114]
Petrol Sakızı (Gum)	Al, Cu, Ni, Pb, Zn	- Mikrodalga Destekli Yaş Yakma - Kuru Yakma	- ICP/OES	Al: 78.4 - 1508 Cu: 28.8 - 2673 Ni: 0.18 – 47.8 Pb: 0.58 - 380	mg/L mg/L mg/L mg/L	[115]
Ham Petrol	21 element (As, Cd, Cr, Ni, V,...)	- Mikrodalga Destekli Kuru Yakma (MIC) - Mikrodalga Destekli Yaş Yakma	- ICP/OES - ICP/MS	As: 0.076 – 0.101 Cr:0.027 – 0.043 Ni: 22.6 – 24.9 V: 2.84 – 3.03	mg/L mg/L mg/L mg/L	[116]

3.2. Vanadyum Türleendirmesi İle İlgili Kaynak Özetleri

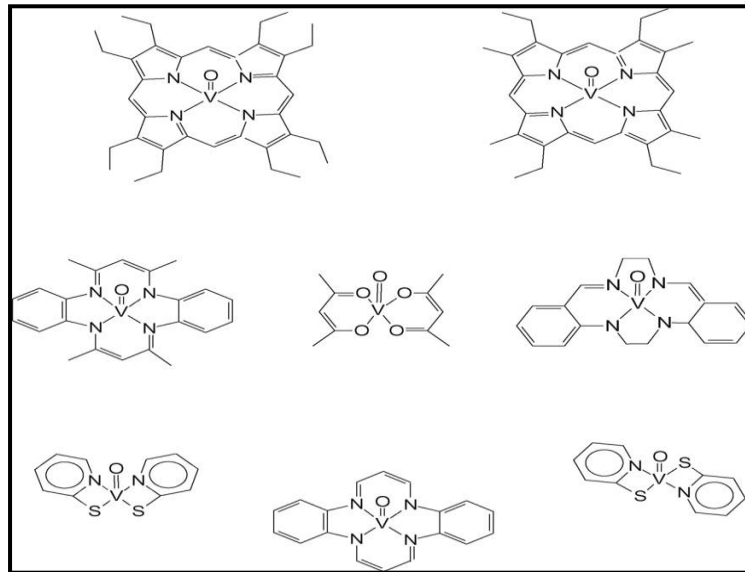
Yapılan spesiasyon çalışmalarında genellikle V(IV) ve V(V) türlerinin üzerinde duruluyor olmasının nedenleri ise; vanadyumun iyonik halde iken çoğunlukla bu iki oksidasyon basamağında bulunuyor olması ve bu türlerin biyolojik sistemde yer alan nükleotidlerin şeker alkol grupları ve fosfat grupları ile reaksiyona girerek DNA ve RNA enzim aktivitelerinde artma ve azalma gibi etkilerin ortaya çıkmasına sebep olarak toksik etki göstermeleridir [117]. Vanadyum, özellikle ham petrol örneklerinde yoğun biçimde bulunabilen bir element olup, petrol fraksiyonlarına farklı oranlarda geçmektedir. Bazı ham petrol örneklerinde 1500 mg/L gibi derişimlere kadar ulaşabilmektedir. Vanadyum, petrol örneklerinde çoğunlukla porfirin kompleksleri şeklinde bulunmakta olup bu komplekslerdeki vanadyum dört tane azot atomu ile bağ yapmış halde bulunur. Bu komplekslerin dışında az miktarda başka ligantlarla (beta diketon, salisil aldimin gibi) kompleks halinde ve/veya serbest katyonik türler halinde bulunabilmektedir [118]. Bu sebeple çevresel ve biyolojik örneklerdeki vanadyumun hangi oksidasyon basamağında bulunduğu oldukça önemli bir konudur. V(V) türü, asidik ortamda VO^{3+} katyonu, alkali ortamda ise VO_4^{3-} anyonik türü şeklinde bulunmaktadır. V(IV) ise indirgeyici ortamlarda vanadil (VO^{2+}) halinde, asidik ortamlarda ise vanadat (VO_2^+) halinde bulunmaktadır.

Porfirinler, doğal olarak meydana gelen ve canlı organizma metabolizmasında önemli rol oynayan makrosiklik organik yapılardır. Porfirin, atom çapı 0.37 nm'ye kadar olan metalleri merkezinde bağlayabilme özelliğine sahip bir moleküldür. Dört adet pirol halkasının methin köprüleriyle bağlanmasıyla meydana gelmiştir. Tipik bir porfirin molekülünün yapısı Şekil 3.1'de verilmiştir.

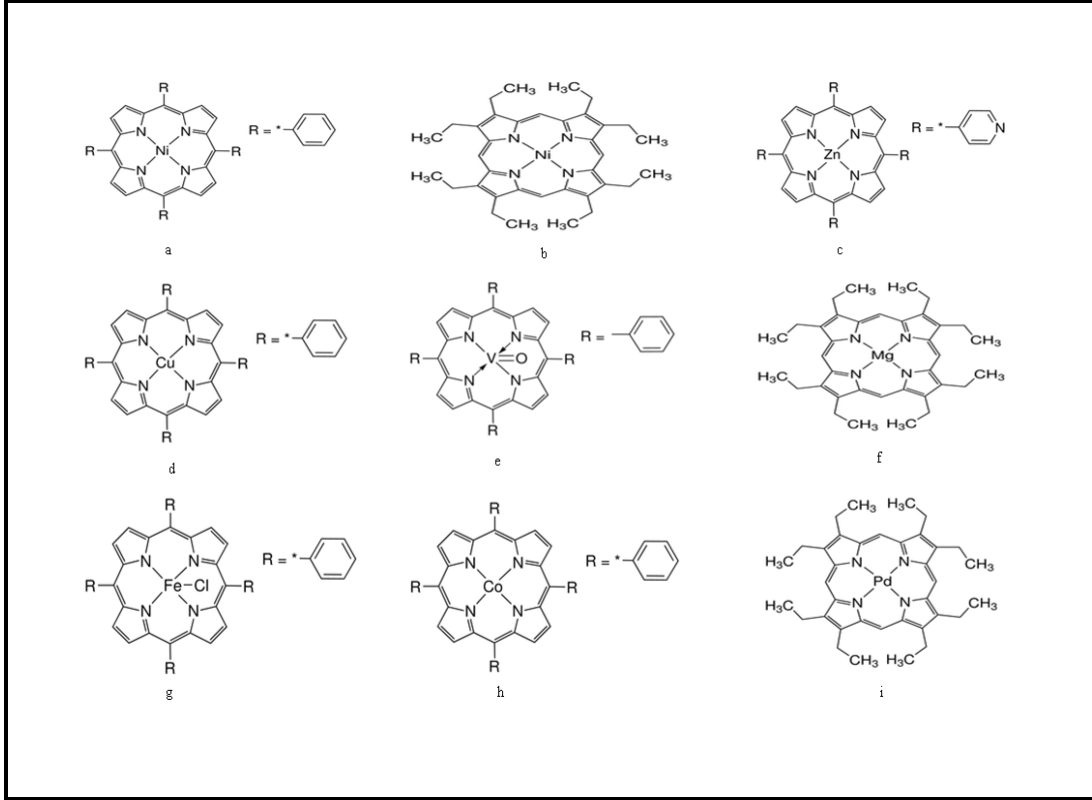


Şekil 3.1. Tipik porfirin halkası

Pirol halkalarındaki azot atomları üzerindeki iki protonun uzaklaşmasıyla -2 yüke sahip olan azot atomları üzerinden koordinasyon gerçekleşerek metaloporfirinler oluşmaktadır. Porfirin halkası kararlı ve aromatik özellik taşımakta olup özellikle geçiş metalleri ile yaptıkları kompleksler daha kararlı özellik sergilemektedir. Porfirinler sitokrom, katalaz, peroksidaz gibi birçok enzimin aktif noktalarında önemli biyokimyasal roller oynayan organik moleküllerdir [119]. En bilinen türleri arasında demir-porfirin kompleksi (hemoglobin ve miyoglobinler) metabolizmada oksijen taşınmasında, bitkilerdeki klorofilin yapısında yer alan magnezyum-porfirin kompleksleri, B12 vitaminin yapısındaki kobalt kompleksleri sayılabilir. Porfirin molekülünün metal kompleksleri, yüksek kromajenik reaktifler olup görünür bölgede karakteristik ve keskin absorpsiyon spektrumları vermektedirler. Soret bandı denilen 400-500 nm arasındaki bölgede oldukça yoğun bir absorpsiyon sergilediklerinden metaloporfirinlerin spektrometrik tayinlerinde bu soret bandı kullanılmaktadır. Vanadyum porfirin kompleksleri petrolün yapısına petrolün oluşumu sürecinde katılmaktadır. Bu nedenle petrolde vanadyum bileşikleri içerisinde en belirgin olarak porfirin kompleksleri öne çıkmaktadır. Ağır petrol fraksiyonlarında (fuel-oil, asfalten gibi) vanadyum miktarının fazla olması ise bu tür petrol fraksiyonlarının yanması sırasında oluşan emisyon miktarı için vanadyum-porfirin komplekslerinin bir marker olarak rol oynamasını da sağlamaktadır. Şekil 3.2’de vanadyumun bazı porfirin ve porfirin türü olmayan ligantlarla yapmış oldukları komplekslerin, Şekil 3.3’de ise çeşitli vanadil-porfirin komplekslerinin molekül yapıları verilmiştir [120].



Şekil 3.2. Vanadyumun bazı porfirinli ve porfirinsiz kompleksleri



Şekil 3.3. En sık rastlanılan metaloporfirin kompleksleri

- 5,10,15,20-Tetrafenil-21*H*,23*H*-porfirin nikel (II) (λ_{\max} 525 nm)
- 2,3,7,8,12,13,17,18-Oktaetil-21*H*,23*H*-porfirin nikel (II) (λ_{\max} 392 nm)
- 5,10,15,20-Tetra(4-piridil)-21*H*,23*H*-porfirin tetrakis(metoklorür) çinko (λ_{\max} 423 nm)
- 5,10,15,20-Tetrafenil-21*H*,23*H*-porfirin bakır (II) (λ_{\max} 411, 536 nm)
- 5,10,15,20-Tetrafenil-21*H*,23*H*-porfirin vanadyum (IV) oksit (λ_{\max} 423 nm)
- 2,3,7,8,12,13,17,18-Oktaetil-21*H*,23*H*-porfirin magnezyum (λ_{\max} 410 nm)
- 5,10,15,20-Tetrafenil-21*H*,23*H*-porfirin demir (III) klorür (λ_{\max} 418 nm)
- 5,10,15,20-Tetrafenil-21*H*,23*H*-porfirin kobalt (II) (λ_{\max} 409 nm, 524 nm)
- 2,3,7,8,12,13,17,18-Oktaetil-21*H*,23*H*-porfirin paladyum (II) (λ_{\max} 393 nm)

Vanadyum türlerinin speiasiyonunda türlerin matriks içerisindeki davranışları ve kararlılıklarının bilinmesi önemli bir noktadır. Genel olarak vanadyum çözeltilerinin pH<2 olduğu durumlarda, vanadyumun bulunduğu kabın iç duvarlarına adsorpsiyonu gibi durumlar engellenmekte ve daha kararlı çözeltiler elde edilmektedir. K. Okamura ve arkadaşları [121] tarafından yapılan bir çalışmada, deiyonize su ile hazırlanmış V(V) çözeltisinin pH=2 ile 9 arasında olduğu durumlarda kararlı olarak kaldığı, V(IV) türünün ise sadece pH=2 olduğu durumda kararlı olarak kalabildiği ve pH=5,6 olduğunda oksidasyona uğradığı ve pH=9'da ise tamamen V(V) türüne yükseltgendiğini tespit etmişlerdir. Petrol fraksiyonlarının pH değeri 5-6 aralığında olduğundan matriks içerisinde organik bağlı vanadyum türlerinin dışında bulunabilecek olan katyonik vanadyum türlerinin ağırlıklı olarak V(V) halinde olmaları sonucu çıkarılabilmektedir.

M.Y. Khuhawar ve arkadaşları [122] tarafından çeşitli petrol yağları (yağlama yağları gibi) örneklerindeki vanadyumun tayini için sunulan çalışmada petrol yağı matriksindeki V(IV) türü bis(salisilaldehit)tetrametiletilendimin kompleksleştirilmiş ve oluşan kompleksin normal faz HPLC tekniği ile analizi gerçekleştirilmiştir. Çalışmada hareketli faz olarak kloroform-1,2-dikloroetan-asetonitril karışımı kullanılmıştır. Vanadyum için tayin sınırı 2.5 ng olarak bulunmuştur. Uygulanan metotta petrol yağlarındaki vanadyum içeriğinin ise 0.47-0.54 mg/L aralığında olduğu sonucuna varılmış olup çalışmanın bu tür hidrokarbon matriksine sahip örneklerdeki vanadyum türlerinin seçimli olarak ayrılması ve tayini için kolay ve etkili bir yöntem olduğu sonucuna varılmıştır.

J.M. Bosque-Sendra ve arkadaşları [123] tarafından doğal sulardaki V(V) ve V(IV) türlerinin tayininin amaçlandığı çalışmada, Sephadex DEAE-25 anyon değiştirici reçine ve Eriochrome Cyanine R organik ligandı kullanılmıştır. Vanadyum (IV) ve (V) türlerini içeren örnek çözeltiye **2 mL** eriokrom siyanin R (ECR) ligandı ve reçine eklenerek katı faz üzerinde ECR-V(IV) kompleksinin oluşumu sağlandıktan sonra süzölmüş ve reçinenin 585 nm'deki absorbansı belirlenmiştir. Aynı işlem kör örneğe de uygulanmış ve absorbansı 750 nm'de ölçülmüştür. V(V) türünü içeren süzöntüye ise **1 mL** eriokrom siyanin R (ECR) ve askorbik asit eklenerek V(IV)-ECR kompleksi oluşturulmuş ve oluşan kompleksin absorbansı 563 nm'de ölçülerek V(V) türü kantitatif olarak tayin edilmiştir. Geri kazanım çalışmasında ise V(IV) ve V(V) için sırasıyla % 98-103 ve % 95-105 arasında iyi geri kazanım değerleri ve yine sırasıyla 1.6 µg/L ve 1.4 µg/L tayin sınırları elde edilmiştir. Sonuç olarak, elüsyon basamağı gerektirmemesi, kolay uygulanabilirliği, ppb seviyesinde analize imkan vermesi ve az miktarda reaktif harcanmasından dolayı doğal sulardaki iyonik V(IV) ve V(V) türlerinin tayini için avantajlı metot olduğu vurgulanmıştır.

M.J. Ahmed ve arkadaşları [124] alaşımlar, çelik, doğal sular, biyolojik sıvılar ve toprak örneklerinde yapmış oldukları çalışmada UV/VIS spektrometre ile tayin işlemini kapsayan bir metot geliştirmişlerdir. Bu metotta, örnek içerisinde bulunan V(V) türü pH=4-5.5 aralığında ve % 50 aseton içeren ortamda 1,5-difenil karbazit (DPCH) ile kompleksleştirilmiş ve oluşan kompleksin 531 nm dalga boyunda absorbansı ölçülmüştür. Metodun doğruluğu ise standart referans maddeler ile test edilmiş ve geri kazanım miktarı ise yaklaşık % 100 olarak tespit edilmiştir. Sonuç olarak, kullanılan DPCH ligantının sadece duyarlı sonuçların elde edilmesine değil seçici olması, ucuz ve

basit bir tayine imkan vermesi ve analiz tekniğinin ekstraksiyon gerektirmeyen bir yöntem olması gibi avantajlara sahip olduğu gibi önemli noktalara dikkat çekilmiştir.

N. Marquez ve arkadaşları [125] ham petrol örneklerindeki nikel ve vanadyum-porfirin komplekslerinin tayini için üç farklı fraksiyonlama tekniği kullanmışlardır. SARA metodu, soxhlet ekstraksiyonu ve vakum süblimasyonu teknikleri ham petrol örneği aromatik yapılar, doymuş zincirli yapılar, reçineler ve asfalten fraksiyonlarına ayrılmıştır. Ayrılan fraksiyonlardaki metaloporfirin komplekslerinin kantitatif tayini için UV-VIS spektrometri ve AAS teknikleri kullanılmıştır. SARA metodu ile elde edilen asfalten ve reçine fraksiyonlarında yapılan absorban ölçümleri sonunda nikel ve vanadyum porfirin komplekslerinin asfalten fraksiyonunda 408 nm'de karakteristik Soret bandını verdiği ancak reçine fraksiyonunda ise bu metallerin porfirinik yapıda olmadıklarından karakteristik soret bandı vermedikleri görülmüştür. Soxhlet ekstraksiyonunda elde edilen fraksiyonlarda ise toplam nikel ve vanadyum miktarları AAS ile belirlenmiş ve yüksek derişimlerde olmalarına rağmen bu fraksiyonların absorban ölçümlerinde karakteristik porfirin pikleri gözlenmediğinden bu fraksiyonlardaki nikel ve vanadyum türlerinin porfirinlere bağlı yapıda olmadıklarına karar verilmiştir. Üçüncü teknik olan vakum süblimasyonu ile elde edilen hafif fraksiyonlarda ise, 380-420 nm arasında iki soret bandı ve 480-620 nm arasında ise iki çift β ve α bandları görülmüş olup nikel ve vanadyum porfirinlerin ağırlıklı olarak bu fraksiyonlarda bulunduğu sonucuna varılmıştır. Sunulan metodun ağır ham petrol örneklerindeki nikel-porfirin ve vanadyum porfirin komplekslerinin izole edilmesi ve tayininde oldukça iyi sonuçlar verdiği, özellikle vakum süblimasyon tekniğinin uçucu ve düşük molekül ağırlıklı vanadyum ve nikel porfirinlerin ayrılmasında etkin ve uygulanabilir bir teknik olduğu vurgulanmıştır.

K. Gavazov ve arkadaşları [126] ise doğal sularda ve alüminyum alaşımlarında vanadyum spesiasyonu konusunda bir çalışma sunmuşlardır. Bu çalışmada, V(V) türü maskeleyici CDTA ve NH_4F varlığında piridilazo rezorsinol (PAR) ve iyodonitrotetrazolyum (INT) ligantları ile kompleksleştirilerek kloroform ile sulu fazdan özütlenmiştir. Su örneklerinde ekstraksiyon öncesi asitle parçalama işlemi uygulanmamıştır. Alüminyum alaşımı ise; H_2SO_4 ve HNO_3 ile parçalandıktan sonra ekstraksiyon basamağına geçilmiştir. Ekstrakte edilen komplekslerin 560 nm'de maksimum absorban verdikleri belirlenmiş ve tayin için bu dalga boyu kullanılarak

Beer yasası eşitlikleri ile kantitatif tayini gerçekleştirilmiştir. Metodun doğruluğu ise % 0.005 ve % 0.007 oranında vanadyum içeren sertifikalı standart maddeler ile test edilmiştir. Metodun yüzde bağıl standart sapması ise 1.4 olarak bulunmuştur. Önerilen metodun bu tür matrislerdeki vanadyum türlerinin tayini için direkt, ucuz ve hızlı olmasından ve kesin sonuçlar vermesinden dolayı uygulanabilir bir metot olduğu vurgulanmıştır.

H. Filik ve arkadaşları [127] tarafından sunulan çalışmada deniz, göl ve yağmur suyu örneklerindeki toplam vanadyumun seçici olarak ayrılması ve tayini amaçlanmıştır. Bulutlanma noktası ekstraksiyonu (CPE) adı verilen uygulamada, HClO_4 ile asitlendirilerek orta derecede pH değerine getirilmiş su örneklerindeki iyonik halde bulunan vanadyum türleri 1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN) organik liganti ile yüzey aktif madde (Triton X-100) ve H_2O_2 yükseltgen madde varlığında sıcak ortamda kompleksleştirilmiş ve oluşan kırmızı renkli Vanadyum-PAN kompleksini içeren viskoz faz santrifüjlenerek ayrıldıktan sonra metanolik HNO_3 ile çözülmüş ve FAAS ile tayin edilmiştir. Çalışmanın doğruluğu su örneklerine yapılan geri kazanım testleri ile kontrol edilmiş ve % 96-104 arasında iyi geri kazanım değerlerine ulaşılmıştır. Ayrıca jeolojik sertifikalı referans madde olan IAEA-405 ile ekstraksiyon tekniğinin etkinliği test edilmiş ve sertifikalı değere (95 ± 5 mg/L) oldukça yakın olan 97 ± 3 mg/L gibi bir derişim değeri elde edilmiştir. Sunulan metotta vanadyum için elde edilen tayin sınırı ise $0.6 \mu\text{g/L}$ 'dir. Sonuçlar incelendiğinde, uygulanan CPE tekniğinin çeşitli matrislerdeki (su, toprak gibi) toplam vanadyumun tayini için benzer tekniklere göre orta pH değerlerinde daha duyarlı ve seçici bir metot olduğu, tuzlu sularda da vanadyum tayinine imkan vermesi gibi önemli avantajlara sahip pratik bir metot olduğu sonucuna varılmıştır.

K.L. Mandiwana ve arkadaşları [128] çeşitli toprak örneklerindeki vanadyum türlerinin spesiasyonu için geliştirmiş oldukları metotta V(V) türü farklı oranlardaki CO_3^{2-} ile özütlenmiştir. Elde edilen özüt ise elektrotermal buharlaştırma yöntemi ile atomlaştırılmış ve AAS tekniği ile tayin edilmiştir. Ayrıca topraktaki toplam vanadyum tayini için örnekler HF- H_2SO_4 - HClO_4 asit karışımı ile mineralize edilmiş ve yine ETAAS ile tayin edilmiştir. Çalışmanın doğruluğu ise, CRM MESS-3 ve PACS-2 sertifikalı referans maddeler ile test edilmiştir. Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde V(V)ve V(IV) türlerinin toplam derişiminin elde edilen toplam vanadyum içeriği ile

uyumlu olduğu ve dolayısıyla uygulanan ekstraksiyon yönteminin toprak örneklerindeki vanadyum türlerinin tayininde güvenilir bir metot sonucuna varılmıştır.

R.Q. Aucelio ve arkadaşları [129] dizel yakıt ve asfaltten örneklerindeki vanadyum tayini için deterjansız mikroemülsiyon oluşturma ve ETAAS tekniklerinin kombine edildiği bir çalışma sunmuşlardır. Mikroemülsiyon oluşturmak için propanol ve HNO₃ kullanılmıştır. Asfaltten fraksiyonu ise mikroemülsiyon oluşturmadan önce diklorometan ile ekstrakte edilerek yağ fraksiyonu kalıntıdan ayrılmış ve ardından mikroemülsiyon oluşturulmuştur. Kalibrasyon amacıyla dizel yakıt için sulu kalibrasyon standartları, asfaltten için ise organik kalibrasyon standart çözeltileri kullanılmıştır. Tayin basamağında elektrotermal atomlaştırma AAS tekniği kullanılmıştır. Dizel yakıt ve asfaltteki vanadyum elementi için elde edilen tayin sınırları sırasıyla, 5 µg/L ve 4 mg/L'dir. Çalışmanın doğruluğu ise NIST SRM 1634c (Trace Elements in Residual Fuel Oil) sertifikalı referans madde ile test edilmiştir. Önerilen metodun hızlı güvenilir ve duyarlı sonuçlar verdiği sonucuna varılmıştır.

Z. Fan ve arkadaşları tarafından [130] doğal sulardaki V(IV) ve V(V) türlerinin spesiasyonu konusunda bir metot sunulmuştur. Mikrokristalin yapıdaki naftalen üzerine tenoiltrifloroaseton (TTA) organik ligantının sabitlenmesiyle oluşturulan şelatlayıcı sistemde pH=4,0'da her iki vanadyum türü, pH=2,4'de ise vanadat (VO₂⁺) türü reçinede alıkonularak TTA-aseton çözeltisi ile elüe edilmiştir. Ardından, modifiyer olarak yine TTA'nın kullanıldığı elektrotermal buharlaştırma ICP/OES ile tayin yapılmıştır. Vanadil (VO²⁺) türünün derişimi ise toplam vanadyum miktarından vanadat (VO₂⁺) miktarının çıkarılması ile hesaplanmıştır. Yapılan geri kazanım çalışmasında ise V(IV) ve V(V) için sırasıyla % 95.5-103, % 94.3-102 arasında iyi geri kazanım değerleri elde edilmiştir. Vanadyum için elde edilen tayin sınırı ise 0.068 µg/L'dir. Sunulan çalışmanın su örneklerindeki vanadyum türlerinin ayrılması ve tayininde etkili bir metot olduğu ve ayrıca; TTA ligantının hem şelatlayıcı hem de modifiyer olarak kullanılabilmesi, az miktarda örnekle çalışılabilmesi, düşük sıcaklıklarda piroliz yapıldığından grafit tüpün ömrünün uzatılabilmesi ve su dışındaki matrisler için de uygulanabilir bir metot olması gibi avantajlarının olduğu vurgulanmıştır.

Y. Wu ve arkadaşları [131] tarafından su örneklerinde vanadyum spesiasyonu üzerine yapılan çalışmada, V(IV) ve V(V) türleri kinin ile modifiye edilmiş reçineden geçirilmiş ve pH=3-3.8 arasında ortamdaki V(V) türlerinin tamamına yakınının, pH=5-7

arasında ise V(IV) türünün kantitatif olarak reçinede adsorbe edildiği görülmüştür. Elüent olarak 0.2-0.3 M HCl kullanılmış ve elektrotermal olarak atomlaştırma işlemi, daha etkin verim sağladığından dolayı politetrafloroetilen (PTFE) tüpler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Tayin basamağında ise; ICP/OES ve ICP/MS teknikleri kullanılmıştır. Toplam vanadyuma ait tayin sınırları; ICP/OES için 0.072 ng/mL, ICP/MS için 0.56 pg/mL olarak belirlenmiştir. Geri kazanım çalışmasında, her iki vanadyum türü için % 90-110 arasında geri kazanım elde edilmiş olup çalışmanın doğruluğu ise GBW-07605 (çay yaprağı) ve GBW-07401 (toprak) sertifikalı referans maddeler ile test edilmiştir. Sonuç olarak, ICP/OES ile ICP-MS tekniğinin bu tür örneklerdeki vanadyum analizi konusunda uyumlu sonuçlar verdiği belirlenmiş ve bu tür matrislerdeki vanadyum türlerinin tayini için kütle spektrometrisine göre maliyeti daha düşük olan ICP/OES tekniği tavsiye edilmiştir.

K. Pyrzynska ve T. Wierzbicki [132] tarafından yapılan çalışmada tetrakis(4-karboksifenil) porfirin (TCPP) ligantının aminopropil silika jel reçinesi üzerine sabitlenmesi ile hazırlanan şelatlayıcı sistem ile içme suyu ve havuz suyu örneklerindeki V(IV) ve V(V) türlerinin spesiasyonu gerçekleştirilmiştir. Çalışma kapsamında; pH, reçinenin adsorpsiyon kapasitesi, örnek ve elüent hacmi gibi değişkenler de optimize edilmiştir. Katı faz üzerinde toplanan vanadyum türleri 2 M HNO₃ ile elüe edildikten sonra GFAAS ile tayini tayin edilmiştir. Çalışmada V(IV) türü CDTA (sikloheksan-1,2-diamintetraasetik asit) ile maskelenmiş ve V(V) elüsyonuna girişim yapması engellenmiştir. Çalışmanın doğruluğu TM-25.2 ve CAAS-3 (nehir suyu) sertifikalı referans madde ile test edilmiştir. Geri kazanım değerleri % 94-98 aralığında ve zenginleştirme faktörü ise 160 olarak bulunmuş olup sunulan tekniğinin bu tür örneklerdeki iyonik haldeki vanadyum türlerinin ayrılması ve tayini için kolay uygulanabilir ve etkili bir metot olduğu sonucuna varılmıştır.

K. Pyrzynska ve T. Wierzbicki [133] tarafından doğal sularda yapılan çalışmada çevresel kirlilik oluşturmasının yanında jeokimyasal ve biyolojik etkilerinden dolayı da tayini önem taşıyan vanadyumun tayini için bir metot geliştirilmiştir. Çalışmada, her iki vanadyum türüne de benzer afinite gösteren Amberlite IRA-904 anyon değiştirici reçine üzerine tetrakis(4-karboksifenil) porfirin (TCPP) organik ligantı sabitlenerek hazırlanan şelatlayıcı sistemle V(IV) ve V(V) türlerinin spesiasyonu gerçekleştirilmiştir. TCPP-reçine sistemi oluşturulduktan sonra reçine üzerinde tutulan V(V) türleri 2 M HNO₃ ile

elüe edildikten sonra grafit fırınlı AAS ile tayini yapılmıştır. Çalışmada V(IV) türleri ise CDTA (sikloheksan-1,2-diamintetraasetik asit) ile maskelenerek kantitatif olarak tayini yapılmıştır. Çalışmanın doğruluğu için geri kazanım testleri yapılmış ve her iki tür için % 95.3-98.4 arasında iyi geri kazanım değerleri ve 110 gibi yüksek bir zenginleştirme faktörü elde edilmiştir. Uygulanan ayırma metodunun doğruluğu CASS-4 ve TM-25.2 (nehir suyu) sertifikalı referans madde kullanılarak ile test edilmiş olup sertifikalı değerlere yakın sonuçlara ulaşılmış olup sunulan metodun bu örnekler için oldukça hızlı, yüksek zenginleştirme faktörü sağlayan kolay bir teknik olduğu sonucuna varılmıştır.

F.G. Lepri ve arkadaşları [134] tarafından ham petrol örneklerindeki uçucu vanadil porfirin komplekslerinin ve uçucu olmayan (termal olarak kararlı) vanadyumun tayini için bir ön ayırma işlemi gerektirmeyen ve direkt olarak elektrotermal buharlaştırılmalı atomik absorpsiyon tekniğinin kullanıldığı bir metot geliştirilmiştir. Örnekler, ksilen ve Triton X-100 kullanılarak emülsiyon haline getirilerek atomlaştırıvı ortama verilmiştir. Çalışmada sulu kalibrasyon çözeltileri de baz mineral yağ (BMOMS high purity standart) ve ksilen ile emülsiyon edilerek hazırlanmıştır. Atomlaştırma işleminde toplam vanadyum tayini için, 400°C, termal olarak kararlı vanadyum için 800°C piroliz sıcaklıkları uygulanmış olup uçucu vanadil porfirin derişimi ise toplam vanadyum derişiminden termal olarak kararlı vanadyum miktarının çıkarılması ile hesaplanmıştır. Çalışmanın doğruluğu ise NIST SRM 1634c (Trace Elements in Residual Fuel Oil) sertifikalı referans madde ve RM 8505 (Vanadium in Crude Oil) standart madde ile kontrol edilmiştir. Vanadyum için tayin sınırı ise 0.04 mg/L olarak bulunmuştur. Çalışma sonunda 12 farklı ham petrol örneklerindeki toplam vanadyum içeriklerinin % 5-51 arasındaki kısmını uçucu vanadil porfirin komplekslerinin oluşturduğu ve bu değerler incelendiğinde toplam vanadyum derişimi ile vanadil porfirin derişimi arasında net bir korelasyon bulunmadığı görülmüştür. Çalışmada uygulanan tayin tekniğinin termal olarak kararlı vanadyum türleri ile uçucu vanadil porfirin komplekslerinin tayininde ön ayırma işlemi gerektirmeyen kolay bir metot olduğu vurgulanmıştır. Yüksek asfalten içeren örneklerdeki vanadyum-porfirin komplekslerinin karbonlu yapı içerisinde kısmen tutuklanarak tayinde hatalara neden olabileceği ihtimali ise metodun dezavantajı olarak belirtilmiştir.

Çizelge 3.2. Vanadyum spesiasyonuna ait literatür özeti

Materyal	Analit	Örnek Hazırlama Basamağı	Tayin Yöntemi	Derişim		
Petrol Yağları	V (IV)	Bis(salisilaldehit)tetrametiletilendimin ile kompleks oluşturma + Direkt enjeksiyon	NP-HPLC	V (IV): 0.47-0.54	mg/L	[122]
Doğal Sular	V (IV) – V (V)	Eriochrome Cyanine R ile kompleks oluşturma + Sephadex DEAE-25 ile SPE	UV/VIS	V (IV): 5.4 – 7.27 V (V): 4.8 – 6.26	µg/L µg/L	[123]
Su, Kan ve İdrar	Top. Vanadyum	1,5-difenil karbazit (DPCH) ile kompleks oluşturma	UV/VIS	Su: 1.6 – 145.0 Kan: 12.0 – 381.0 İdrar: 2.8 – 85.0	µg/L µg/L µg/L	[124]
Ham Petrol	Ni-Porfirin V-Porfirin	SARA Ekst. – Soxhlet Ekst.– Vakum Süblimasyonu	UV/VIS FAAS	Ni-Porfirin: 80 – 900 V-porfirin: 100-1100	mg/L mg/L	[125]
Doğal Sular, Al Alaşımaları	Top. Vanadyum	Piridilazo rezorsinol (PAR) ve iyodonitrotetrazolyum (INT) ile kompleks oluşturma + Çözgen Ekstraksiyonu	UV/VIS	Doğal sularda: 2.2 – 6.3 Al alaşımları: 0.005 – 0.007	µg/L µg/L	[126]
Deniz, Göl, Yağmur Suyu	Top. Vanadyum	1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN) ile kompleks oluşturma + Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu	FAAS	1.9 – 2.3	µg/L	[127]
Toprak	V(IV) - V (V)	CO ₃ ²⁻ ekstraksiyonu	ETAAS	V (IV): 520.1 – 2846 V(V): 11.2 – 2710	mg/L mg/L	[128]
Dizel ve Asfaltın	Top. Vanadyum	Mikroemülsiyon oluşturma + Direkt enjeksiyon	ETAAS	Dizel yakıt: 68 Asfaltın: 147	µg/L µg/L	[129]
Göl Suları	V (IV) – V (V)	Tenoiltrifloroaseton (TTA) ile kompleks oluşturma +Mikrokristalin naftalen ile SPE	ETV-ICP/OES	V(IV) < LOQ V(V): 4.48 - 4.65	µg/L	[130]
Göl Suyu ve İçme Suyu	V (IV) – V (V)	Kinin ile kompleks oluşturma + Direkt enjeksiyon	FETV-ICP/OES FETV-ICP/MS	Göl Suyu: V (IV) < LOQ V (V): 2.53 – 2.79 İçme Suyu: V(IV) < LOQ V(V): 1.87 – 1.98	µg/L µg/L	[131]

Çizelge 3.2. (devamı)

Nehir Suyu	V (IV) – V (V)	Tetrakis(4-karboksifenil) porfirin (TCPP) ile kompleks oluşturma + Aminopropil silika jel ile SPE	ETAAS	V (IV): 2.21 – 2.42 V (V): 2.97 – 3.07	µg/L µg/L	[132]
İçme Suyu ve havuz suyu	Toplam Vanadyum	Tetrakis(4-karboksifenil) porfirin (TCPP) ile kompleks oluşturma + Amberlite IRA-904 ile SPE	ETAAS	2.31– 2.47	µg/L	[133]
Ham Petrol	Uçucu Vanadyum-porfirin türleri	Mikroemülsiyon Oluşturma + Direkt enjeksiyon	ETAAS	0.07 – 11.6	mg/L	[134]

Çizelge 3.2 incelendiğinde vanadyum spesiasyonu konusundaki çalışmaların genellikle çeşitli su örnekleri, toprak, metalik alaşımlar ve biyolojik materyaller (kan, idrari salya gibi) üzerinde yoğunlaşmış olduğu, ancak zengin vanadyum derişimlerine sahip olduğu bilinen ham petrol ve diğler petrol fraksiyonlarındaki (yağlama yağları, akaryakıtlar gibi) vanadyum spesiasyonu konusunda ise sınırlı sayıda çalışmanın yapılmış olduğu görölmektedir. Petrol dışı matrikslerde yapılan spesiasyon çalışmalarının çoğunda; vanadyum türleri çeşitli organik ligantlarla kompleksleştirildikten sonra, genellikle çözgen ekstraksiyonu veya katı faz ekstraksiyonu uygulanarak türler ayrılmakta ve tayin basamağında genellikle elektrotermal buharlaştırmalı atomik teknikler (ETAAS, ETV-ICP/OES, ETV-ICP/MS) başta olmak üzere UV/VIS absorbsiyon spektrometrisinin de kullanıldığı görölmektedir.

Literatürde yer alan petrol örneklerinde yapılan spesiasyon çalışmalarında; organik bağılı halde bulunan vanadyum türleri, soxhlet, SARA ve vakum süblimasyon gibi fraksiyolama teknikleri, buharlaştırma teknikleri ve kompleks oluşturma işeminin ardından çözgen ekstraksiyonu ile matriksten izole edilerek atomik spektroskopik tekniklerle tayin edilmişlerdir. Ancak; petrol türevlerindeki özellikle vanadyum-porfirin türlerinin spesiasyonu amacıyla katı faz ekstraksiyon (SPE) tekniğinin kullanıldığı detaylı çalışmalara rastlanmamış olup buradan yola çıkarak çalışmamızda vanadyum bakımından zengin içeriğe sahip olduğu çalışmanın ilk bölümünde ortaya koyulan ağır bir petrol fraksiyonu olan fuel-oil'deki vanadyum-porfirin türleri, herhangi bir ek kompleks oluşturma işlemi uygulanmadan optimize edilerek, aktive edilmiş silika jel dolgulu kolonda fraksiyonlama yapılarak UV/VIS moleküler absorbsiyon spektrometrisi ile tayin edilmiştir.

6. MATERYAL VE YÖNTEM

4.1. Materyal

Çalışmada kullanılan benzin, kerosen, motorin (dizel yakıt) örnekleri, Türkiye’de faaliyet gösteren petrol dağıtım şirketlerince OPEC (Petrol İhraç Eden Ülkeler) ülkelerinden ithal edilerek Mersin ATAŞ Petrol Rafinerisindeki belli tanklarda depolanmış yakıtlardan 3’er aylık periyotlarda toplam altı kez olmak üzere 3x1 L hacminde, fuel-oil ise Irak’tan ithal edilerek Orta Akdeniz Gümrük ve Ticaret Bölge Müdürlüğü Laboratuvarına analiz için gönderilen örneklerden diğer yakıtlarla aynı periyotlarda ve yine 3x1 L hacminde alınarak örneklenmiştir. Her periyotta alınan 3x1 L hacmindeki örnekler karıştırıldıktan sonra, kaba süzgeç kağıdı ile süzölmüş ve olası tortular uzaklaştırılmıştır. Ardından, % 5’lik HNO₃ çözeltisinde 24 saat bekletildikten sonra saf su ile yıkanıp kurutulan koyu renkli cam şişelere alınarak analiz için karanlık ortamda +4°C sıcaklıkta saklanmıştır. Her periyotta alınan örnekler; 1, 2, 3, 4, 5, 6 şeklinde periyot numaraları ile kodlanmıştır. (B1, M1, K1, F1 gibi) Uygulanan örnekleme programı Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Örnekleme programı

Periyot	Tarih	Benzin (95 Oktan) (Hafif Yağ)	Kerosen (Orta Yağ)	Motorin (Ağır Yağ)	Fuel-oil (No:6) (Ağır Yağ)
1	Ekim-2008	3x1 L	3x1 L	3x1 L	3x1 L
2	Ocak-2009	3x1 L	3x1 L	3x1 L	3x1 L
3	Nisan-2009	3x1 L	3x1 L	3x1 L	3x1 L
4	Temmuz-2009	3x1 L	3x1 L	3x1 L	3x1 L
5	Ekim-2009	3x1 L	3x1 L	3x1 L	3x1 L
6	Ocak-2010	3x1 L	3x1 L	3x1 L	3x1 L

4.2. Çalışmada Kullanılan Cihazlar

4.2.1. Analitik cihazlar

- **Parçalama ünitesi:** Yakıt örneklerinin mikrodalga destekli çözünürleştirme işlemleri 8’li çözünürleştirme kabına sahip Anton Paar Multiwave 3000 mikrodalga parçalama ünitesi ile gerçekleştirilmiştir.

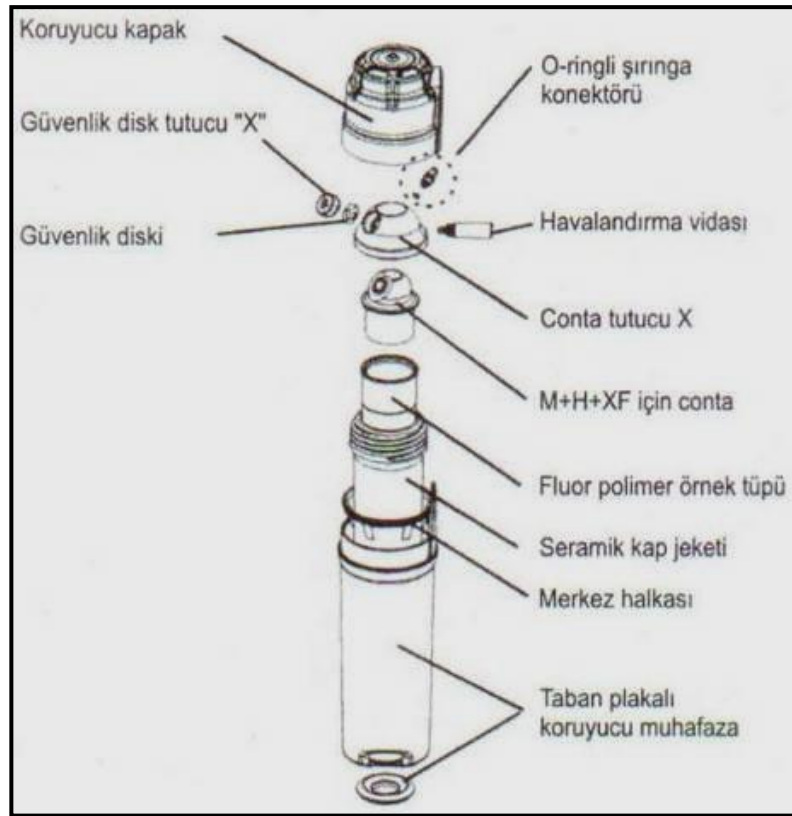
- **Toplam element analizi cihazı:** Yapılan çalışmada toplam element analizi için VARIAN 725-ES ICP/OES (İndüktif eşleşmiş plazma-optik emisyon spektrometresi) cihazı kullanılmıştır.
- **IR spektrometre:** IR spektrumları ise Perkin Elmer Spectrum One FT-IR spektrometresi ile alınmıştır.
- **UV/VIS spektrometre:** Varian Cary 100 Bio Sentetik UV/VIS Spektrometre kullanılmıştır.
- **Toplam kükürt tayin cihazı:** Örneklerdeki toplam kükürt tayini Panalytical Axios X-Ray Floresans Spektrometresi (XRF) ile belirlenmiştir. (ASTM D2622)
- **Yoğunluk ölçer:** Örneklerin yoğunluklarının tespiti için Anton Paar DMA 4500 otomatik yoğunluk ölçer kullanılmıştır. (TS 1013 EN ISO 3675)
- **Kinematik viskozimetre:** Örneklerin 40 ve 100°C'deki kinematik viskoziteleri Stanhope Seta-VIS kinematik viskozite tayin cihazı ile belirlenmiştir. (TS 1451 EN ISO 3104)
- **Atmosferik damıtma cihazı:** Örneklerin damıtma aralıklarının belirlenmesi için Herzog HDA-628 distilasyon cihazı kullanılmıştır. (ASTM D86)
- **Akma-bulutlanma noktası tayin cihazı:** Örneklerin akma ve bulutlanma noktalarının tayininde Stanhope-Seta Cloud and Pour Point cihazı kullanılmıştır. (ASTM D97)
- **Donma noktası tayin cihazı:** Kerosenin donma noktasının tespiti için ISL FZP 5G2S donma noktası tayin cihazı kullanılmıştır. (ASTM D2386)
- **Parlama (alevlenme noktası) tayin cihazı:** Orta ve ağır yağlar için (Kerosen, Motorin ve Fuel-oil) ISL FP93 5G2, hafif yağlar için (benzin) ISL FP56 5G2 alevlenme noktası tayin cihazları kullanılmıştır. (TS EN ISO 2719)

Çalışmada kullanılan mikrodalga destekli çözünürleştirme ünitesinin teknik özellikleri Çizelge 4.2'de verilmiştir.

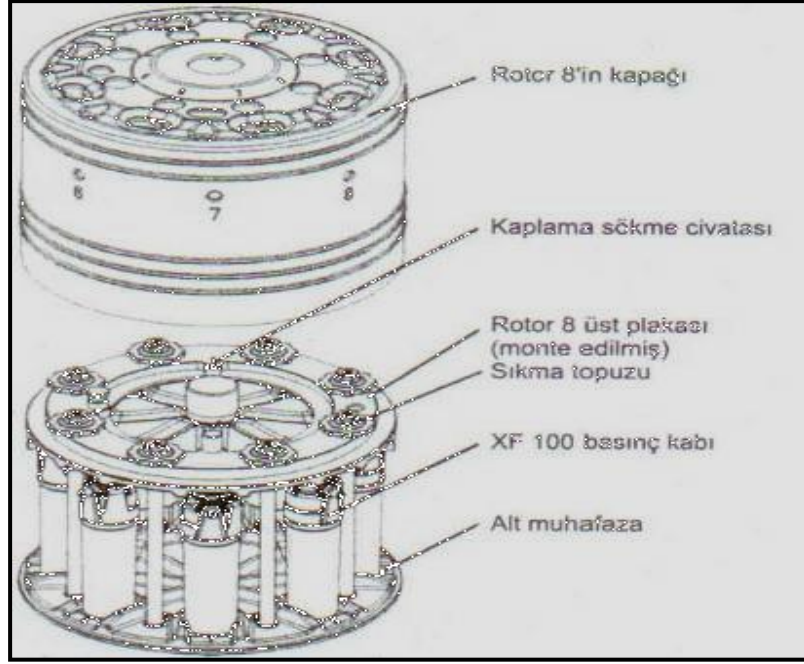
Çizelge 4.2. Mikrodalga çözünürleştirme cihazının teknik özellikleri

Parametre		Değer
Güç (W)	En Fazla	1400
Çalışma Hacmi (mL)	En Fazla	100
Çalışma Sıcaklığı (°C)	En Fazla	300
Kontrol Basıncı (Bar)	En Fazla	80
Basınç (Bar)	En Fazla	120
Çözünürleştirme Ünitesi	PTFE-TFM (Seramik ceketli)	
Çözünürleştirme Hücresi	XF-100 (8'li)	

Kullanılan çözünürleştirme hücresi (XF-100) ve 8'li çözünürleştirme kabına ait gösterimler Şekil 4.1 ve Şekil 4.2'de verilmiştir.



Şekil 4.1. Çözünürleştirme hücresinin (XF-100) gösterimi



Şekil 4.2. Rotöre ait gösterim

Element analizinde kullanılan ICP/OES cihazına ait analiz koşulları Çizelge 4.3’de verilmiştir.

Çizelge 4.3. ICP/OES’de toplam element analiz koşulları

Güç (W)	1200
Plazma Gazı (L/dk)	15.0
Yardımcı Gaz (L/dk)	1.50
Sisleştirici Gaz (L/dk)	0.75
Örnek akış oranı (mL/dk)	2
Hamlaç (Torch)	Dikey
Okuma süresi (s)	3
Okuma Tekrarı (n)	3
Gecikme süresi (s)	15
Yıkama süresi (s)	20
Kullanılan dalgaboyları (nm)	Al (237.31), As (221.36), Co (228.62), Cd (226.50), Cr (267.72), Fe (238.21), K (766.49), Ni (216.56), Pb (220.35), V (292.40), Zn (213.86)

4.2.2. Diğer yardımcı cihazlar

- **Saf su cihazı:** Millipore Sinergy 185 Ultrapure Water Purification System
- **Otomatik karıştırıcı:** Velp Scientifica Multistirrer 15
- **Etüv:** Nüve FN500
- **Terazi:** Mettler AJ-150
- **Mikropipet:** Brand Micropipette
- **Peristaltik pompa:** Longerpump YZ1515X

4.3. Çalışmada Kullanılan Reaktifler

- **Yükseltgenler:** Örneklerin çözünürleştirilmesi amacıyla Çizelge 4.4’de verilen yükseltgenler kullanılmıştır.

Çizelge 4.4. Çözünürleştirme işleminde kullanılan yükseltgenler

Reaktif	%	Yoğunluk (g/mL)	Molekül Ağırlığı (g/mol)	Kaynama Noktası (°C)	Merck Kat. No
HNO ₃	65	1.39	63.01	120.5	1.00441
H ₂ O ₂	35	1.11	34.01	107	1.08556
H ₂ SO ₄	98	1.84	98.08	335	1.00748

- **Sertifikalı referans madde:** Çözünürleştirme basamağının doğruluğunu test etmek amacıyla kullanılan sertifikalı referans maddeye ait element içerikleri Çizelge 4.5’de verilmiştir.

Çizelge 4.5. NIST SRM 1634c’ye ait element içerikleri

Element	Sertifikalı Değer (mg/L±s)
As	0.1426 ± 0.0013
V	28.19 ± 0.40
Ni	17.54 ± 0.21
Co	0.151 ± 0.005

- **Organometalik standart çözelti:** Organometalik standart maddeye ait metalik içerikler ise Çizelge 4.6’da verilmiştir.

Çizelge 4.6. Organometalik standart çözeltiye ait element içerikleri (mg/L±s)

Conostan S-21 Multielement Standart (Prepared in White Mineral Oil)	
Element	Sertifikalı Değer
Ag, Al, B, Ba, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Si, Sn, Ti, V, Zn	10 ± 0.02

- **Silika Jel:** Aldrich (214396), 28-200 mesh, Gözenek Boyutu: 22 Å, Gözenek Hacmi: 0.43 cm³/g
- **Amberlite XAD-16:** Sigma (9003-69-4) (Stiren-divinilbenzen polimer esaslı), 20-60 mesh, Gözenek Boyutu: 150 Å, Gözenek Hacmi: 0.54 cm³/g
- **[5,10,15,20-tetrafenil-21H,23H-porfirin] vanadyum (IV) oksit (C₄₄H₂₈N₄OV):** Aldrich (283649)
- **Kloroform (CHCl₃):** Sigma-Aldrich (24216) (Puriss)
- **Diklorometan (CH₂Cl₂):** Sigma-Aldrich (24233) (Puriss)
- **Metanol (CH₃OH):** Sigma-Aldrich (34885) (Cromasolv, HPLC grade)
- **Sülfürik Asit (H₂SO₄) (% 98):** Merck (1.00748)

4.4. Çalışmada Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanışı

4.4.1. Toplam element analizi için standart çözeltilerin hazırlanışı

- 1000 mg/L’lik ICP/OES çoklu element stok çözeltisinden derişimi 10 mg/L olan bir ara stok çözelti hazırlandı.
- Toplam element analizinde kullanılacak olan kalibrasyon çözeltileri ise; bu ara stok çözeltiden 0.02 – 2.00 mg/L derişim aralığında olacak şekilde hazırlandı.
- Kalibrasyon çözeltilerinin hazırlanışı Çizelge 4.7’de verilmiştir. (Seyreltme işlemleri ultra saf su ile gerçekleştirilmiştir.)

Çizelge 4.7. Toplam element analizi için sulu kalibrasyon çözeltilerinin hazırlanışı

Standart Çözelti Derişimi (mg/L)	Stok Çözelti Derişimi (mg/L)	Alınan Hacim (mL)	Son Hacim (mL)
0.02	10	0.050	25
0.03	10	0.075	25
0.04	10	0.100	25
0.05	10	0.125	25
0.10	10	0.250	25
0.30	10	0.750	25
0.50	10	1.250	25
1.00	10	2.500	25
1.50	10	3.750	25
2.00	10	5.000	25

4.5.2. Vanadyum-porfirin model çözeltilerinin hazırlanması

- Optimizasyon işlemlerinde kullanılmak üzere [5,10,15,20-tetrafenil-21H,23H-porfirin] vanadyum (IV) oksit kompleksinden 1.70 mg tartılarak, kloroform-diklorometan (1:1) karışımının 250 mL'sinde çözülerek 1.0×10^{-2} mM derişimindeki porfirin-vanadyum kompleks çözeltisi hazırlandı. Bu kompleks çözeltilerinin içerdiği eşdeğer vanadyum derişimi ise Eşitlik 3.1'deki gibi hesaplanmıştır.

$$g/L V = \left[\frac{M_{A(\text{Vanadyum})} \times M_{\text{kompleks}}}{M_{A(\text{kompleks})}} \right] \times 1000 \div 250 \quad (4.1.)$$

$$g/L V = \left[\frac{50.94 \times 1.7 \times 10^{-3}}{679.66} \right] \times 1000 \div 250$$

$$g/L V = 5.097 \times 10^{-4} g/L = 0.5097 mg/L V$$

4.5.3. Vanadyum fraksiyonlaması için standart çözeltilerinin hazırlanışı

- UV/VIS spektrometrisindeki ölçümler için kalibrasyon standartları (Bölüm 4.4.2'de hazırlanışı verilmiş olan) 1.0×10^{-2} mM derişimindeki porfirin-vanadyum kompleks

çözeltileri kullanılarak Çizelge 4.8'deki gibi hazırlanmıştır. Seyreltme amacıyla kloroform-diklorometan (1:1) karışımı kullanılmıştır.

Çizelge 4.8. Organik standart kalibrasyon çözeltilerinin hazırlanışı

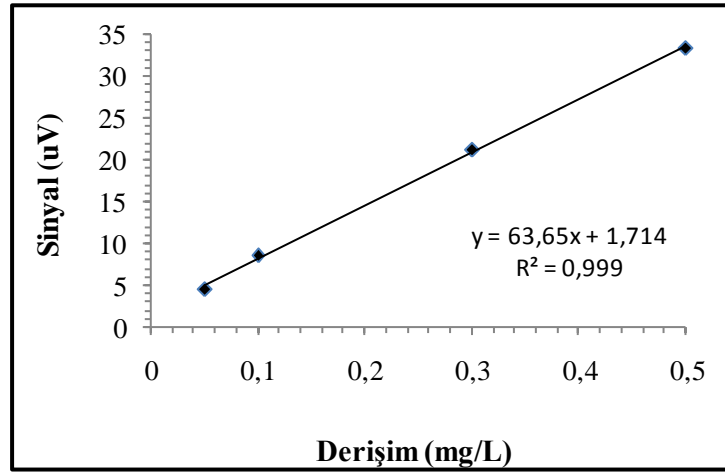
Standart Çözelti Derişimi ($\times 10^{-3}$ mM)	Eşdeğer Vanadyum Derişimi ($\mu\text{g/L}$)	Stok Çözelti Derişimi ($\times 10^{-2}$ mM)	Alınan Hacim (mL)	Son Hacim (mL)
0.5	25	1.0	1.25	25
1.0	50	1.0	2.50	25
2.0	100	1.0	5.00	25
3.0	150	1.0	7.50	25
5.0	250	1.0	12.50	25

4.6. Toplam Element Analizi İçin Yöntemin Uygulanması

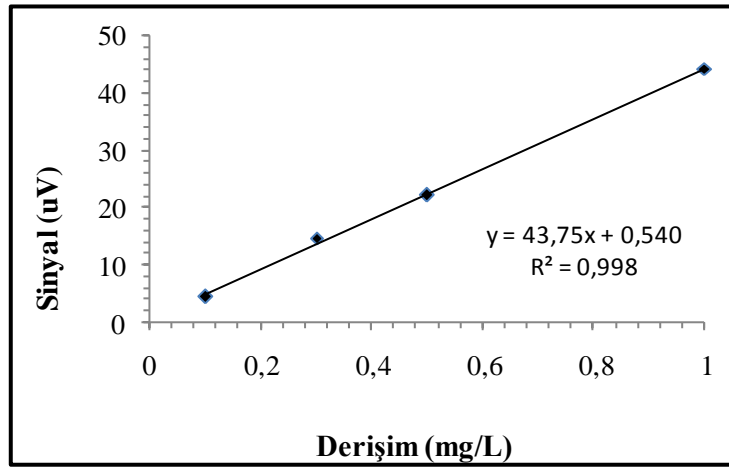
- Çalışmanın ilk bölümü olan toplam element analizi basamağına geçilmeden önce, çalışmada kullanılacak olan petrol yağı örneklerine kimyasal analiz kadar önem taşıyan ve numunelerin karakteristik özelliklerini ortaya koyan viskozite, atmosferik damıtma aralığı, yoğunluk, alevlenme noktası, akma ve bulutlanma noktası ve donma noktası gibi fiziksel karakterizasyon testleri uygulandı.
- Yakıt türlerini oluşturan hidrokarbonların bağ yapıları ile bu yakıtlara eklenmesi muhtemel kaliteyi düşürebilecek istenmeyen bileşenlerden kaynaklanabilecek fonksiyonel gruplar hakkında bilgi edinilebilmesi için örneklerin IR spektrumları alındı.
- Örneklerin tam mineralizasyonu için mikrodalga destekli çözünürleştirme işleminin süre, asit türü ve oranları, örnek miktarı, uygulanan güç gibi parametreleri NIST SRM 1634c (Trace Elements in Residual Fuel Oil) sertifikalı referans madde kullanılarak optimize edildi.
- Çözünürleştirme işlemine organik matriksin etkisinin belirlenebilmesi amacıyla, Çizelge 4.6'da eser element içeriği verilmiş olan kerosen (beyaz yağ) matriksinde metal-alkil aril sülfonat kompleksleri halinde hazırlanmış olan Conostan S-21 organometalik standart çözeltiden sertifikalı referans maddeye belli miktarda eklenerek geri kazanım çalışması yapıldı.
- Analitik yöntemin duyarlılığının belirlenmesi için, 10 adet paralel kör örneğin ICP/OES tekniği ile 3'er defa analizi sonunda gözlenebilme sınırı (LOD), tayin sınırı (LOQ) ile BSS (Bağıl Standart Sapma) değerleri hesaplandı.
- Optimize edilen mikrodalga destekli çözünürleştirme işlemi benzin, motorin, kerosen ve fuel-oil örneklerine uygulandıktan sonra indüktif eşleşmiş plazma-optik emisyon spektrometrisi (ICP/OES) ile toplam element tayini gerçekleştirildi.

4.5.2. Toplam element analizi için kalibrasyon grafiklerinin hazırlanması

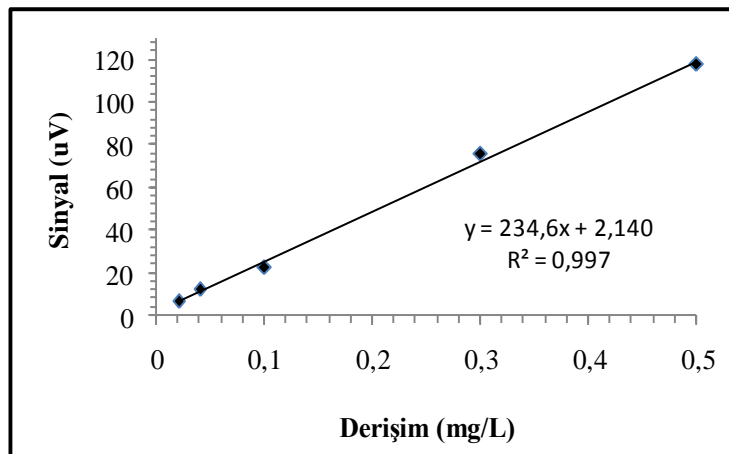
Çizelge 4.7'de verilen sulu standart çözeltileri kullanılarak oluşturulan Al, As, Cd, Co, Cr, Fe, K, Ni, Pb, V ve Zn elementlerine ait kalibrasyon grafikleri Şekil 4.3–4.13'de verilmiştir.



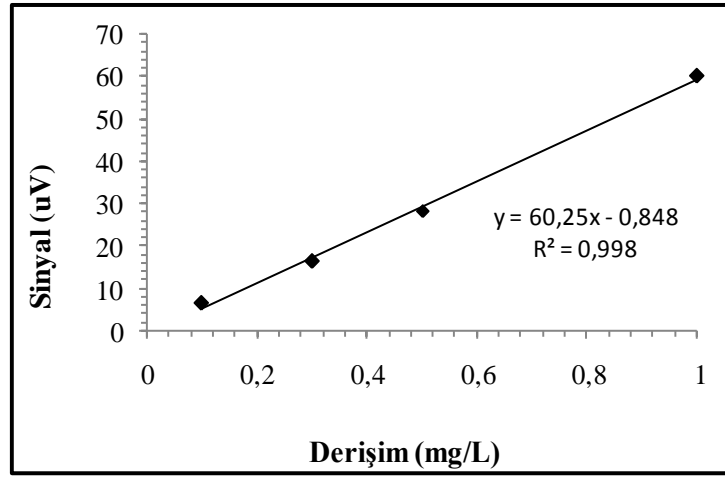
Şekil 4.3. Al elementine ait kalibrasyon grafiği



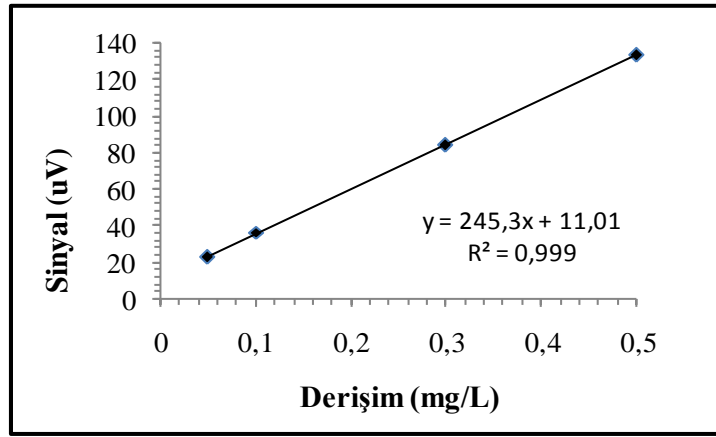
Şekil 4.4. As elementine ait kalibrasyon grafiği



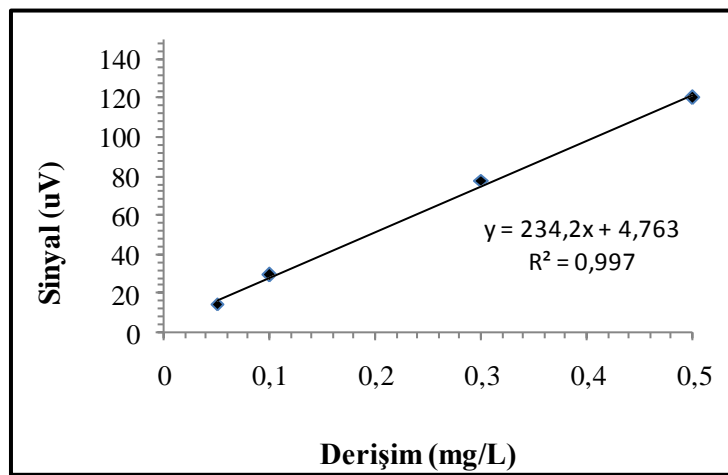
Şekil 4.5. Cd elementine ait kalibrasyon grafiği



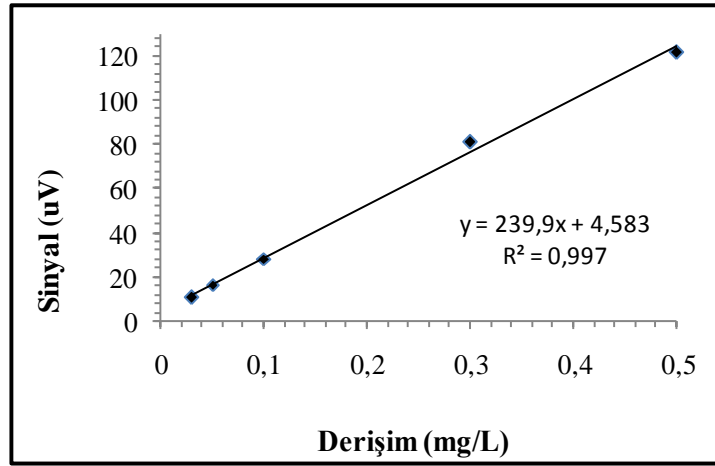
Şekil 4.6. Co elementine ait kalibrasyon grafiği



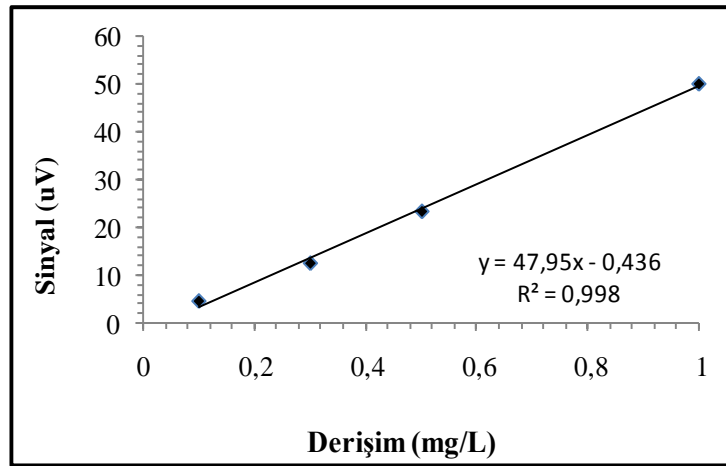
Şekil 4.7. Cr elementine ait kalibrasyon grafiği



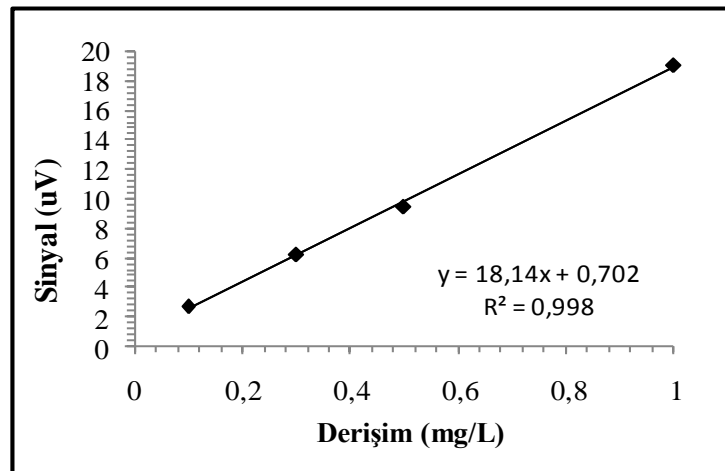
Şekil 4.8. Fe elementine ait kalibrasyon grafiği



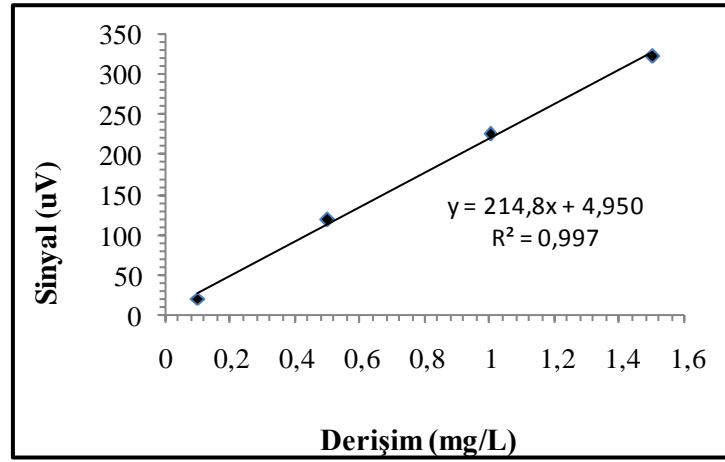
Şekil 4.9. K elementine ait kalibrasyon grafiği



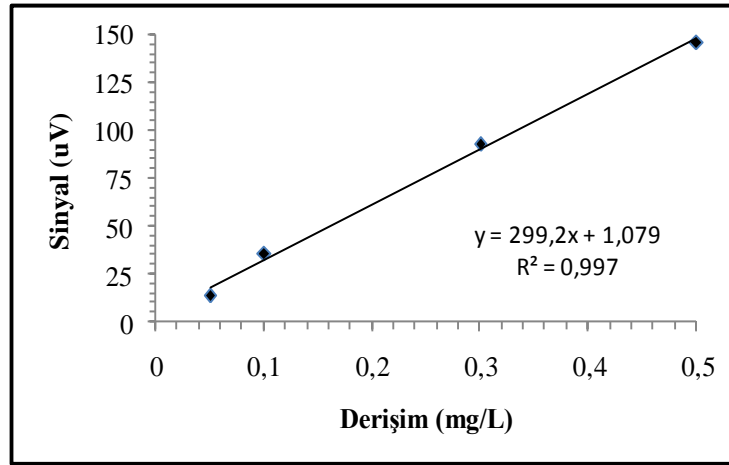
Şekil 4.10. Ni elementine ait kalibrasyon grafiği



Şekil 4.11. Pb elementine ait kalibrasyon grafiği



Şekil 4.12. V elementine ait kalibrasyon grafiği



Şekil 4.13. Zn elementine ait kalibrasyon grafiği

4.5.2. Fiziksel Karakterizasyon Testleri

Fiziksel karakterizasyonun ana amacı, petrolden elde edilen son ürün çeşitliliğinin oldukça fazla olması ve bu ürünlerin birbirinden ayrılması ve tanımlanmasında rol alan parametre belirlenmesidir. Örneğin; bir benzin numunesi ile diğer bir hafif yağ numunesinin (yakıt nafta, white spirit gibi) birbirinden ayırt edilmesinde en önemli nokta atmosferik damıtma testi olup, damıtmanın başlangıç ve bitiş noktaları bu fraksiyonların ayırımında belirleyici bir etkidir. Bu nedenle, numunenin benzin mi yoksa başka bir hafif yağ mı olduğundan tam olarak emin olabilmek için bu testler mutlaka yapılmalıdır. Yakıt örneklerinin görünüş, yoğunluk, kükürt içeriği, viskozite, bulutlanma noktası, parlama (alevlenme) noktası ve atmosferik damıtma testleri EPDK

tarafından da kabul gören TSE ve ASTM metotları kullanılarak yapılmış olup, test sonuçları Çizelge 5.1-5.4’de verilmiştir.

4.5.3. Toplam element analizi için çözünürleştirme tekniğinin optimizasyonu

- Petrol kökenli yakıtlardaki toplam element içeriğinin belirlenmesi amacıyla bu tür hidrokarbonca zengin matrikse sahip örnekler uygulanacak çözünürleştirme işleminin seçimi oldukça önemlidir. Çünkü, bu tür örneklerin parlama ve patlama riski her zaman akılda tutulmalıdır. Bu sebeple bu tür örneklerin kapalı sistemler kullanılarak basınç ve sıcaklık gibi değişkenlerin devamlı kontrolünün yapıldığı çözünürleştirme teknikleri ile parçalanmasının daha güvenli olduğu kabul edilmektedir.
- Parçalama işleminde diğer önemli bir nokta ise, çözünürleştirme işleminin performansı değerlendirilirken öncelikle, oluşan son ürünün fiziksel görünümünün dikkate alınmasıdır. Örneğin; koyu renkli, bulanık, partikül içeren bir son ürün parçalama tekniğinin yetersizliği hakkında ön bilgi vermektedir.
- Yapılan literatür araştırmalarında buna benzer örnekler için verilen mikrodalga parçalama programları incelenmiş ve bu programlardaki güç değerleri ile yapılan ön denemelerde etkin çözünürleştirme gerçekleştirilememiştir. Bu durum yeni bir çözünürleştirme programının optimize edilmesinin gerektiğini göstermiş ve yapılan optimizasyon işlemleri ile bu tür matriksler için yeni bir çözünürleştirme programı belirlenmiştir.

4.5.3.1. Yükseltgen karışımı ve oranları

- Çözünürleştirme işleminin optimizasyonu sırasında yükseltgen seçimi oldukça önemlidir. Hidrokarbonca zengin matrikse sahip standart referans madde (NIST SRM 1634c) üzerinde H_2SO_4 , HNO_3 , $HNO_3-H_2SO_4$, $H_2SO_4-H_2O_2$ ve $HNO_3-H_2O_2$ kombinasyonları denendi.
- H_2SO_4 ve HNO_3 tek başına kullanıldıklarında çözünürleştirmenin tam olarak gerçekleşmediği ve organik matriksten kaynaklı koyu sarı renge sahip ve karbon partikülleri içeren bir çözelti elde edildiği görüldü.

- HNO₃-H₂SO₄ kombinasyonunda ise koyu sarı rengin biraz daha açıldığı ancak çözelti içerisinde karbon partikülleri varlığının devam ettiği görüldüğünden bu kombinasyonun da uygun olmadığına karar verildi.
- H₂SO₄-H₂O₂ gibi yüksek kaynama noktasına sahip yükseltgen karışımı kullanıldığında ise H₂SO₄'ün kaynama noktasına ulaşılmadan aşırı basınç oluşumu nedeniyle sistem tarafından çözünürleştirme işlemi yarıda kesildi. Aynı durum der.HNO₃-H₂O₂ gibi kaynama noktaları birbirine yakın bir yükseltgen karışımı ile kesiksiz programda çalışıldığında da görüldüğünden kesiksiz (pulse) programdan kesikli programa geçilmesine karar verildi.
- HNO₃-H₂O₂ kombinasyonunun yapılan ön denemelerle diğer yükseltgenlere oranlara parçalama etkinliğinin daha iyi olduğu görüldüğünden optimizasyon çalışmasında bu kombinasyonun kullanılmasına karar verildi.
- HNO₃-H₂O₂ yükseltgen karışımına karar verildikten sonra farklı güç değerleri ve asit miktarları üzerinde çalışıldı ve 4:2, 5:2, 6:3 ve 7:3 (mL olarak) yükseltgen oranları denendi. En etkin renk gideriminin (organik matriksten kaynaklanan sarı renk) gerçekleştiği ve sertifikalı değerlere en uygun sonuçların 7:3 oranında kullanılan HNO₃:H₂O₂ karışımı ile elde edildiği görüldü.

4.5.3.2. Örnek miktarı

- Örnek miktarları ise 150-200-250-300 mg olarak çalışıldı. En etkin çözünürleştirme 150 mg örnekle çalışıldığında sağlandı. Parçalama işlemi için fazla miktarda yükseltgen karışımı gerektirmesinden dolayı da 250-300 mg örnek miktarı ile çalışmak yerine 150 mg örnek alınmasının yükseltgen tüketimi ve parçalama etkinliği açısından daha iyi olacağına karar verildi.

4.5.3.3. Güç miktarı

- Uygulanan güç programının optimizasyonunda ise kesiksiz (pulse) programda 250-550 W arasında çalışıldığında parçalama işleminin tam olarak gerçekleşmediği ve teflon kaplarda parçalanmayan tortuların bulunduğu görüldü. Ayrıca, güç değeri 500 W değerine yaklaştığında kap içerisinde 60 bar gibi yüksek bir basınç

oluştduğundan patlama riskinden dolayı sistemin otomatik olarak işlemi yarıda kestiği görüldü.

- Bu nedenle parçalama programında güç uygulama basamakları arasına örnek kaplarının kapakları kapalı tutularak soğutma basamakları (Güç: 0 W) eklendi ve soğutma işlemi fan yardımıyla yapılarak iç basıncın 10 bar'ın altına inmesi sağlandı. Böylece kesiksiz programdan kesikli programa geçildi.
- Kesikli program ile, kritik basınç değerine ulaşmadan (60 bar) 500-900 W gibi yüksek güç değerlerinde çalışıldı ve ara soğutma basamakları ile (Güç=0 W) ani basınç artışı engellenerek örneklerin parçalanma etkinliğini artıran yüksek mikrodalga gücünün uzun süreli olarak uygulanabilmesi sağlandı.
- Kesikli programda örnek-yükseltgen karışımına 650-900 W gibi yüksek güç değerleri 15'er dakika sürelerle ve her güç basamağından sonra bir soğutma işlemi eklenerek uygulandığında yükseltgen karışımının kaynama noktasını geçen bir sıcaklık ve ortalama 40 bar basınç değerinde renksiz yakın berrak çözeltiler elde edildi.
- Her bir örneğin çözünürleştirmesinden sonra teflon kaplar Şekil 4.15'de verilen yıkama programı ile temizlenerek kirliliklerin giderilmesi sağlandı.
- Her bir örnekten 3'er kez çözünürleştirme yapılmış olup optimizasyon şartları Bölüm 4.5.3.4 ve 4.5.3.5'de ayrıntılı olarak verilmiştir.

4.5.3.6. Kesiksiz (Pulse) Programda Çözünürleştirme: Bu uygulamada ara soğutma basamağı uygulanmamıştır.

Uygulama 1:

Yükseltgen Oranı: 4 mL HNO₃ : 2 mL H₂O₂

Örnek Miktarı: 200 mg

Sonuç: Açık kahve renkli ve bulanık çözelti elde edildi.

Çizelge 4.9. Kesiksiz uygulama (1. optimizasyon işlemi)

Güç (W)	Süre (dk)
250	5
300	5
350	5
400	2

Uygulama 2:

Yükseltgen Oranı: 4 mL HNO₃ : 2 mL H₂O₂

Örnek Miktarı: 200 mg

Yapılan İşlem: Güç değeri artırıldı.

Sonuç: Açık kahve renkli ve bulanık çözelti elde edildi. Son basamakta ise aşırı basınç artışından dolayı işlem, güvenlik önlemi için çözünürleştirme sistemi tarafından otomatik olarak kesildi.

Çizelge 4.10. Kesiksiz uygulama (2. optimizasyon işlemi)

Güç (W)	Süre (dk)
300	5
400	5
450	5
500	2

Uygulama 3:

Yükseltgen Oranı: 4 mL HNO₃ : 2 mL H₂O₂

Örnek Miktarı: 200 mg

Yapılan İşlem: Güç değeri artırıldı.

Sonuç: Koyu sarı bulanık renkli ve karbon partikülleri içeren çözelti elde edildi. Son basamak ise aşırı basınç artışından dolayı uygulanamadı.

Çizelge 4.11. Kesiksiz uygulama (3. optimizasyon işlemi)

Güç (W)	Süre (dk)
400	5
450	5
500	5
550	2

4.5.3.7. Kesikli Programda Çözünürleştirme: Güç basamakları arasında basınç artışını azaltmak ve parçalama işleminin kritik basınç değerine ulaşmadan devam etmesini sağlamak amacıyla ara soğutma basamakları eklenmiştir.

Uygulama 1:

Yükseltgen Oranı: 5 mL HNO₃ : 2 mL H₂O₂

Örnek Miktarı: 200 mg

Sonuç: Sarı renkli ve partikül içeren çözelti elde edildi.

Çizelge 4.12. Kesikli uygulama (1. optimizasyon işlemi)

Güç (W)	Süre (dk)
500	5
0	10
550	5
0	10
600	5
0	10
650	5
0	10

Bu uygulama sonunda çözünmüş sertifikalı referans maddenin ICP/OES ile yapılan analizinde elde edilen sonuçlar Çizelge 4.13’de verilmiştir.

Çizelge 4.13. Kesikli uygulama 1. optimizasyona ait analiz sonuçları (mg/L±s) (n=3)
(< t.s.: tayin sınırının altında)

Element	Sertifikalı Değer	Bulunan Değer	Çözünürleştirme Verimi (%)
As	0.1426 ± 0.0013	< t.s.	---
V	28.19 ± 0.40	12.26 ± 1.29	43.5
Ni	17.54 ± 0,21	9.32 ± 1.11	53.1
Co	0.151 ± 0.005	< t.s.	---

Uygulama 2:

Yükseltgen Oranı: 5 mL HNO₃ : 2 mL H₂O₂

Örnek Miktarı: 200 mg

Yapılan İşlem: Güç değeri artırıldı.

Sonuç: Sarı-yeşil arası renkte, partikül içermeyen çözelti elde edildi.

Çizelge 4.14. Kesikli uygulama (2. optimizasyon işlemi)

Güç (W)	Süre (dk)
550	10
0	10
650	10
0	10
700	10
0	15
800	10
0	15

Bu uygulama sonunda çözünmüş sertifikalı referans maddenin ICP/OES ile yapılan analizinde elde edilen sonuçlar Çizelge 4.15’de verilmiştir.

Çizelge 4.15. Kesikli uygulama 2. optimizasyona ait analiz sonuçları (mg/L±s) (n=3)
(< t.s.: tayin sınırının altında)

Element	Sertifikalı Değer	Bulunan Değer	Çözünürleştirme Verimi (%)
As	0.1426 ± 0.0013	< t.s.	---
V	28.19 ± 0.40	16.82 ± 1.71	59.7
Ni	17.54 ± 0.21	10.34 ± 2.10	58.9
Co	0.151 ± 0.005	< t.s.	---

Uygulama 3:

Yükseltgen Oranı: 5 mL HNO₃ : 2 mL H₂O₂

Örnek Miktarı: 200 mg

Yapılan İşlem: Güç değeri artırıldı.

Sonuç: Açık sarı renkte partikül içermeyen çözelti elde edildi.

Çizelge 4.16. Kesikli uygulama (3. optimizasyon işlemi)

Güç (W)	Süre (dk)
650	10
0	10
700	10
0	10
800	10
0	15
900	10
0	15

Bu uygulama sonunda çözünmüş sertifikalı referans maddenin ICP/OES ile yapılan analizinde elde edilen sonuçlar Çizelge 4.17’de verilmiştir.

Çizelge 4.17. Kesikli uygulama 3. optimizasyona ait analiz sonuçları (mg/L±s) (n=3)
(< t.s.: tayin sınırının altında)

Element	Sertifikalı Değer	Bulunan Değer	Çözünürleştirme Verimi (%)
As	0.1426 ± 0.0013	< t.s.	---
V	28.19 ± 0.40	17.05 ± 1.92	60.5
Ni	17.54 ± 0.21	11.62 ± 0.98	66.2
Co	0.151 ± 0.005	< t.s.	---

Uygulama 4:

Yükseltgen Oranı: 5 mL HNO₃ : 2 mL H₂O₂

Örnek Miktarı: 200 mg

Yapılan İşlem: Güç uygulama süreleri 5'er dakika artırıldı.

Sonuç: Açık sarı renkli berrak çözelti elde edildi.

Çizelge 4.18. Kesikli uygulama (4. optimizasyon işlemi)

Güç (W)	Süre (dk)
650	15
0	10
700	15
0	10
800	15
0	15
900	15
0	15

Bu uygulama sonunda çözünmüş sertifikalı referans maddenin ICP/OES ile yapılan analizinde elde edilen sonuçlar Çizelge 4.19'da verilmiştir.

Çizelge 4.19. Kesikli uygulama 4. optimizasyona ait analiz sonuçları (mg/L±s) (n=3)
(< t.s.: tayin sınırının altında)

Element	Sertifikalı Değer	Bulunan Değer	Çözünürleştirme Verimi (%)
As	0.1426 ± 0.0013	< t.s.	---
V	28.19 ± 0.40	20.12 ± 1.16	71.4
Ni	17.54 ± 0.21	12.80 ± 1.03	73.0
Co	0.151 ± 0.005	< t.s.	---

Uygulama 5:

Yükseltgen Oranı: 6 mL HNO₃ : 3 mL H₂O₂

Örnek Miktarı: 200 mg

Yapılan İşlem: Yükseltgen miktarları 1'er mL artırıldı.

Sonuç: Açık sarı renkte berrak çözelti elde edildi.

Çizelge 4.20. Kesikli uygulama (5. optimizasyon işlemi)

Güç (W)	Süre (dk)
650	15
0	10
700	15
0	10
800	15
0	15
900	15
0	15

Bu uygulama sonunda elde edilen çözülmüş sertifikalı referans maddenin ICP/OES ile yapılan analizinde elde edilen sonuçlar Çizelge 4.21'de verilmiştir.

Çizelge 4.21. Kesikli uygulama 5. optimizasyona ait analiz sonuçları (mg/L±s) (n=3)
(< t.s.: tayin sınırının altında)

Element	Sertifikalı Değer	Bulunan Değer	Çözünürleştirme Verimi (%)
As	0.1426 ± 0.0013	< t.s.	---
V	28.19 ± 0.40	22.46 ± 1.27	79.7
Ni	17.54 ± 0.21	14.12 ± 1.36	80.5
Co	0.151 ± 0.005	< t.s.	---

Uygulama 6:

Yükseltgen Oranı: 7 mL HNO₃ : 3 mL H₂O₂

Örnek Miktarı: 200 mg

Yapılan İşlem: Yükseltgen miktarları 1'er mL artırıldı.

Sonuç: Açık sarı-renksize yakın berrak çözelti elde edildi.

Çizelge 4.22. Kesikli uygulama (6. optimizasyon işlemi)

Güç (W)	Süre (dk)
650	15
0	10
700	15
0	10
800	15
0	15
900	15
0	15

Bu uygulama sonunda elde edilen çözünmüş sertifikalı referans maddenin ICP/OES ile yapılan analizinde elde edilen sonuçlar Çizelge 4.23'de verilmiştir.

Çizelge 4.23. Kesikli uygulama 6. optimizasyona ait analiz sonuçları (mg/L±s) (n=3) (< t.s.: tayin sınırının altında)

Element	Sertifikalı Değer	Bulunan Değer	Çözünürleştirme Verimi (%)
As	0.1426 ± 0.0013	< t.s.	---
V	28.19 ± 0.40	22.81 ± 1.13	80.9
Ni	17.54 ± 0.21	15.09 ± 1.41	86.0
Co	0.151 ± 0.005	< t.s.	---

Uygulama 7:

Yükseltgen Oranı: 7 mL HNO₃ : 3 mL H₂O₂

Örnek Miktarı: 150 mg

Yapılan İşlem: Örnek miktarı 50 mg azaltıldı.

Sonuç: Renksiz yakın berrak çözelti elde edildi.

Çizelge 4.24. Kesikli uygulama (7. optimizasyon işlemi)

Güç (W)	Süre (dk)
650	15
0	10
700	15
0	10
800	15
0	15
900	15
0	15

Bu uygulama sonunda elde edilen çözünmüş sertifikalı referans maddenin ICP/OES ile yapılan analizinde elde edilen sonuçlar Çizelge 4.25’de verilmiştir.

Çizelge 4.25. Kesikli uygulama 7. optimizasyona ait analiz sonuçları (mg/L±s) (n=3)
(< t.s.: tayin sınırının altında)

Element	Sertifikalı Değer	Bulunan Değer	Çözünürleştirme Verimi (%)
As	0.1426 ± 0.0013	< t.s.	---
V	28.19 ± 0.40	27.08 ± 1.22	96.1
Ni	17.54 ± 0.21	18.21 ± 1.03	103.8
Co	0.151 ± 0.005	< t.s.	---

Uygulama 8:

Yükseltgen Oranı: 7 mL HNO₃ : 3 mL H₂O₂

Örnek Miktarı: 250 mg

Yapılan İşlem: Örnek miktarı 100 mg artırıldı.

Sonuç: Sarı renkli berrak çözelti elde edildi.

Çizelge 4.26. Kesikli uygulama (8. optimizasyon işlemi)

Güç (W)	Süre (dk)
650	15
0	10
700	15
0	10
800	15
0	15
900	15
0	15

Bu uygulama sonunda elde edilen çözünmüş sertifikalı referans maddenin ICP/OES ile yapılan analizinde elde edilen sonuçlar Çizelge 4.27’de verilmiştir.

Çizelge 4.27. Kesikli uygulama 8. optimizasyona ait analiz sonuçları (mg/L±s) (n=3)
(< t.s.: tayin sınırının altında)

Element	Sertifikalı Değer	Bulunan Değer	Çözünürleştirme Verimi (%)
As	0.1426 ± 0.0013	< t.s.	---
V	28.19 ± 0.40	21.17 ± 2.12	75.1
Ni	17.54 ± 0.21	15.01 ± 1.28	85.6
Co	0.151 ± 0.005	< t.s.	---

Uygulama 9:

Yükseltgen Oranı: 7 mL HNO₃ : 3 mL H₂O₂

Örnek Miktarı: 300 mg

Yapılan İşlem: Örnek miktarı 50 mg artırıldı.

Sonuç: Koyu sarı renkli bulanık çözelti elde edildi.

Çizelge 4.28. Kesikli uygulama (9. optimizasyon işlemi)

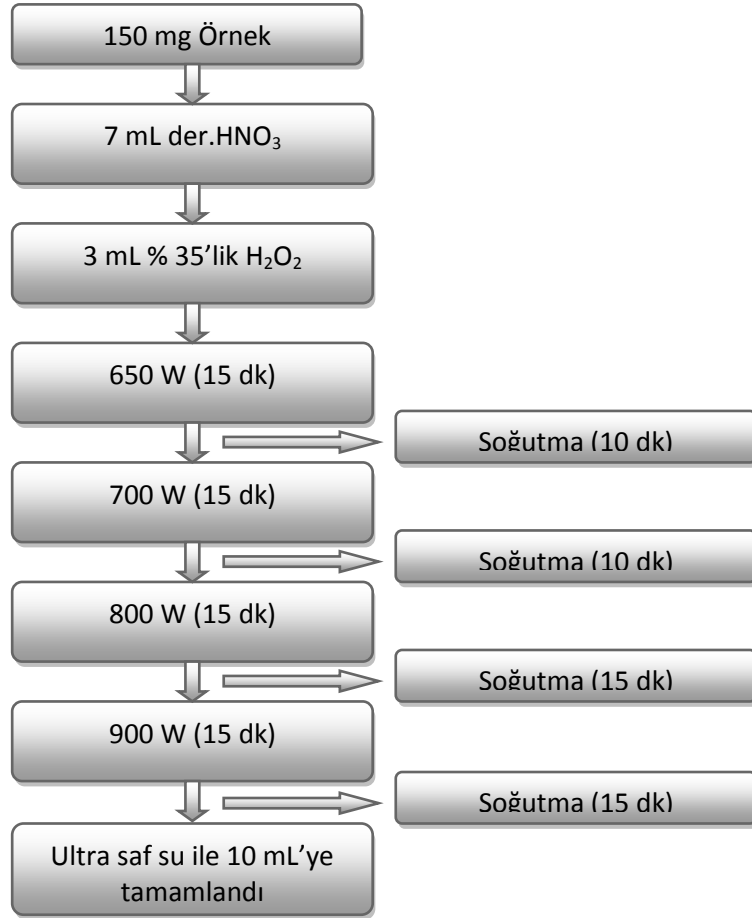
Güç (W)	Süre (dk)
650	15
0	10
700	15
0	10
800	15
0	15
900	15
0	15

Bu uygulama sonunda elde edilen çözülmüş sertifikalı referans maddenin ICP/OES ile yapılan analizinde elde edilen sonuçlar Çizelge 4.29’da verilmiştir.

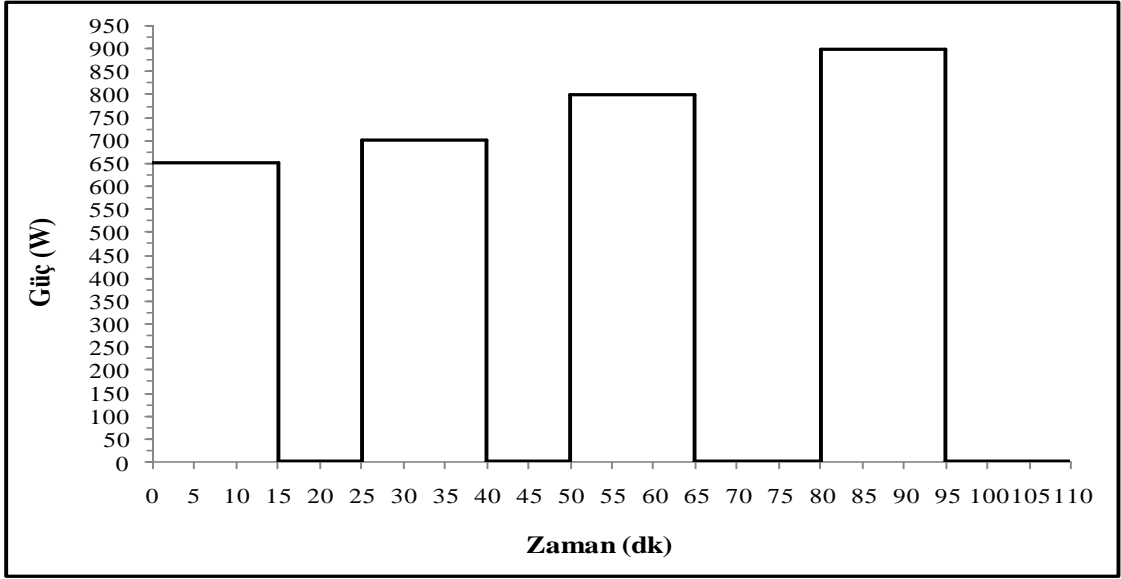
Çizelge 4.29. Kesikli uygulama 9. optimizasyona ait analiz sonuçları (mg/L±s) (n=3) (< t.s.: tayin sınırının altında)

Element	Sertifikalı Değer	Bulunan Değer	Çözünürleştirme Verimi (%)
As	0.1426 ± 0.0013	< t.s.	---
V	28.19 ± 0.40	17.26 ± 2.69	61.2
Ni	17.54 ± 0.21	11.35 ± 1.92	64.7
Co	0.151 ± 0.005	< t.s.	---

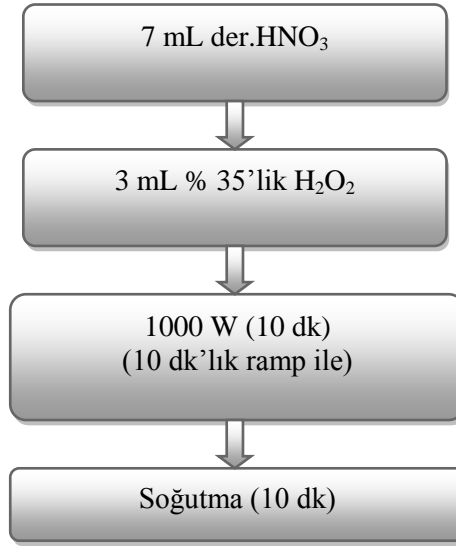
Fuel-oil matriksli NIST SRM 1634c sertifikalı referans madde kullanılarak etkin bir mikrodalga destekli çözünürleştirme tekniği optimize edilmiştir. Sertifikalı referans madde üzerinde H_2SO_4 , HNO_3 , $HNO_3-H_2SO_4$, $H_2SO_4-H_2O_2$ ve $HNO_3-H_2O_2$ asit kombinasyonları denenerek en etkili kombinasyonun (7:3 mL) HNO_3 (% 65) : H_2O_2 (% 35) asit karışımı olduğu görülmüş ve parçalama işlemi, Şekil 4.14’de gösterildiği gibi uygulanmıştır.



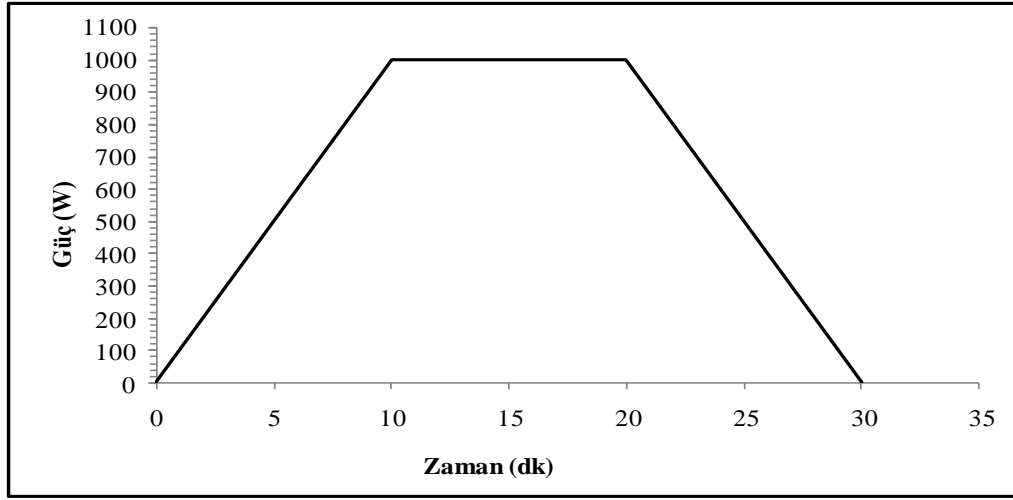
Şekil 4.14. Optimize edilen mikrodalga çözünürleştirme programı



Şekil 4.15. Mikrodalga çözünürleştirme programının grafiksel gösterimi



Şekil 4.16. Yıkama basamağının şematik gösterimi



Şekil 4.17. Yıkama basamağının grafiksel gösterimi

4.5.4. Toplam element analizi için validasyon çalışması

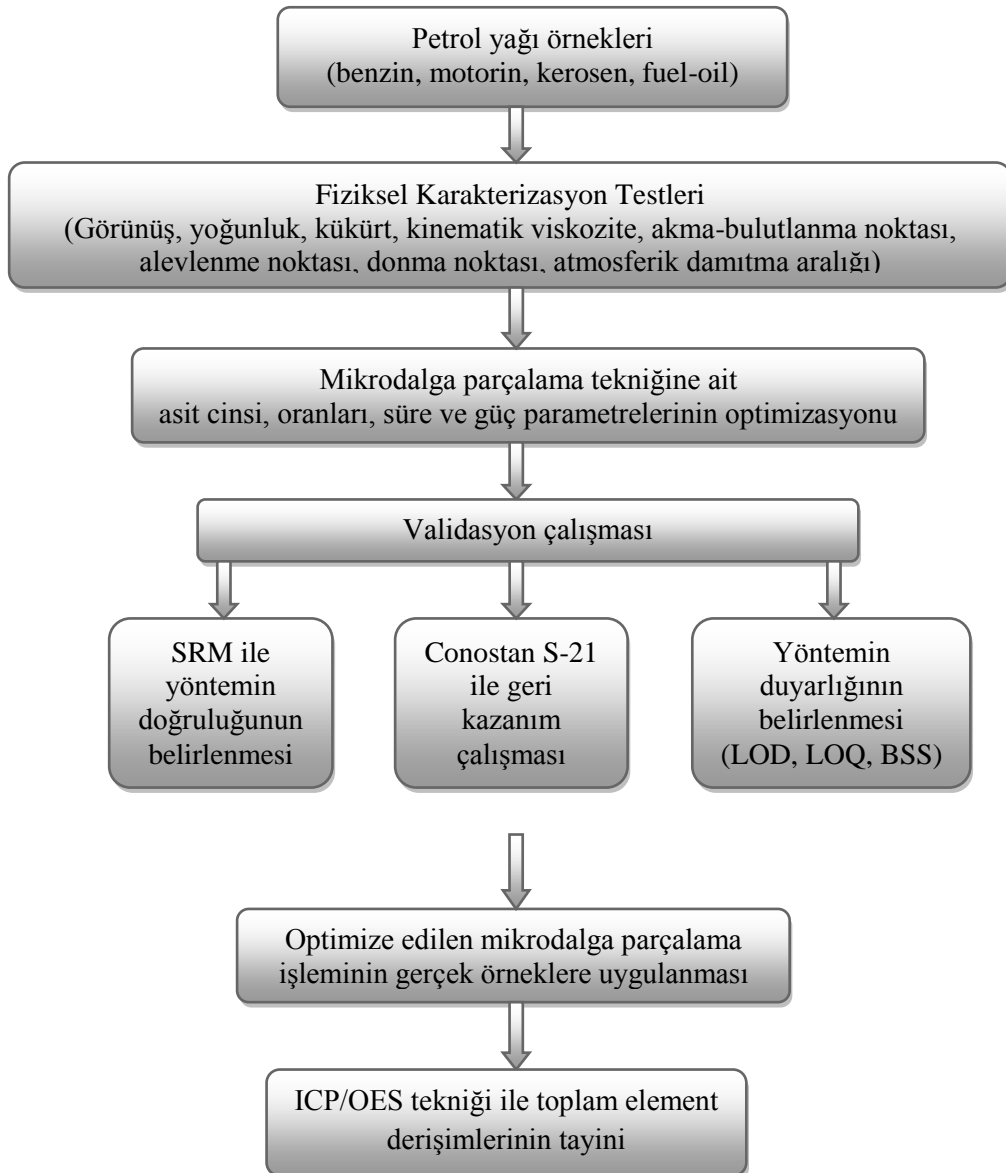
Yöntemin doğruluğunun belirlenmesi amacıyla, toplam element analizi için optimize edilen çözünürleştirme metodu (Şekil 4.14), NIST SRM 1634c sertifikalı referans maddeye NIST SRM 1634c (Trace Elements in Residual Fuel Oil) uygulanmış ve sertifikalı değerlere uygun sonuçlar elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 5.9’da verilmiştir. Petrol yağı matriksinin çözünürleştirme işlemine etkisinin belirlenmesi için Çizelge 4.6’da eser element içeriği verilmiş olan Conostan S:21 isimli beyaz petrol yağı matriksine sahip organometalik standart çözeltilerden sertifikalı referans maddeye (NIST SRM 1634c) eklenmiş ve çözünürleştirme metodu bu karışıma uygulanmıştır. Al, As, Co, Cr, Ni, Zn ve V için % 91.5-100.3 arasında geri kazanım değerlerine ulaşılmıştır. Sonuçlar Çizelge 5.10’da verilmiştir. Uygulanan çözünürleştirme yönteminin doğruluğu kontrol edildikten sonra; ICP/OES ile tayini yapılan elementler için duyarlılığın belirlenmesi amacıyla gözlenebilirlik sınırı (LOD) ve tayin sınırı (LOQ); 10 adet paralel kör örneğin ICP/OES ile 3 tekrar analizi ile belirlendi. Hesaplamalar ise Eşitlik 4.2 ve 4.3’e göre yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 5.11’de verilmiştir.

$$\text{LOD} = (X_{\text{ort}} + 3 \times S_{\text{kör}}) \quad (4.2)$$

$$\text{LOQ} = (X_{\text{ort}} + 10 \times S_{\text{kör}}) \quad (4.3)$$

4.6.5. Mikrodalga çözünürleştirme işleminin örneklere uygulanması

Şekil 4.14’de verilen mikrodalga destekli çözünürleştirme işleminin gerçek örneklere (benzin, motorin, kerosen ve fuel-oil) uygulanması ve ardından ICP/OES tekniğiyle toplam element içeriklerinin tayin edilmesi sonucunda belirlenen her bir yakıt örneğine ait toplam element derişimleri Çizelge 5.12’de, yakıt örneklerindeki ortalama element derişimleri ise Çizelge 5.13’de verilmiştir. Çalışılan petrol kökenli yakıtlardaki toplam element tayini için uygulanan işlem basamakları ise Şekil 4.18’de verilmiştir.



Şekil 4.18. Toplam element tayinine ait işlem basamakları

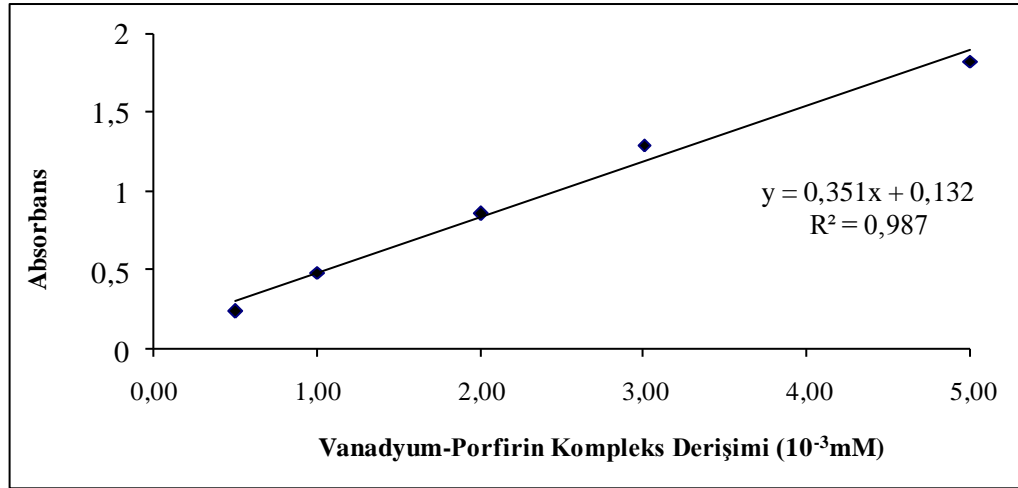
4.7. Porfirine bağlı vanadyum türünün fraksiyonlaması

- Çalışmanın ikinci aşamasında, vanadyum içeriği bakımından zengin olduğu belirlenen fuel-oil örneklerindeki porfirine bağlı olduğu düşünölen vanadyumun tayininde optimizasyon işlemleri için model çözelti olarak [5,10,15,20-tetrafenil-21H,23H-porfirin] vanadyum (IV) oksit kompleks çözeltisi kullanıldı. Petrolün yapısında yer alan porfirin moleküllerinin V(IV) ve V(V) türlerinin her ikisi ile de kompleks oluşturma eğiliminde olduğundan yola çıkılarak bu komplekslerden biri olan porfirin-vanadyum (IV) kompleksi model çözelti hazırlamak amacıyla seçilmiştir.
- Model çözeltinin maksimum absorbans yaptığı dalgaboyu yapılan spektrum taraması 421.9 nm olarak belirlendi.
- Kullanılan çözücü karışımının da absorbans spektrumu alınarak vanadyum-porfirin kompleksine ait karakteristik dalgaboyunda absorpsiyon yapıp yapmadığı belirlendi.
- Değişen miktarlarda apolar yapıdaki Amberlite XAD-16 adsorban reçinesi ile model çözelti batch teknik kullanılarak etkileştirildi. Tutunma sonrasında reçine süzöldü ve süzöntüde kalan vanadyum-porfirin kompleksi, UV/VIS spektrometrisi kullanılarak tayin edildi. Ancak; reçinede etkin bir tutunmanın gerçekteşmediği göröldü. Çözelti derişimi ve reçine miktarı değiştirilerek tekrarlanan uygulamalardan sonra yine etkin bir tutunmanın göröldüğünden bu reçinenin yerine polar yapılı ve daha geniş yüzey alanına sahip silika jel kullanılmasına karar verildi.
- Şekil 4.24'de verildiği gibi aktive edilen silika jel adsorban reçinesi ve [5,10,15,20-tetrafenil-21H,23H-porfirin] vanadyum (IV) oksit model çözeltisi kullanılarak, petrol yakıtlarının doğal pH'sında (pH=5-6) örnek derişimi, örnek miktarı, adsorban miktarı, akış hızı, matriks etkisi gibi değişkenler optimize edilerek en iyi tutunmanın gerçekteştiği şartlar belirlendi.
- Tipik hidrokarbon matriksini temsil etmek amacıyla fuel-oil gibi hidrokarbonca zengin bir petrol fraksiyonu olan benzin örneğine farklı derişimlerde hazırlanmış [5,10,15,20-tetrafenil-21H,23H-porfirin] vanadyum (IV) oksit kompleks çözeltisinden eklenerek optimize edilen koşullarda silika jel dolgulu kolondan geçirilerek tutunma davranışına hidrokarbon matriksin etkisi belirlendi.

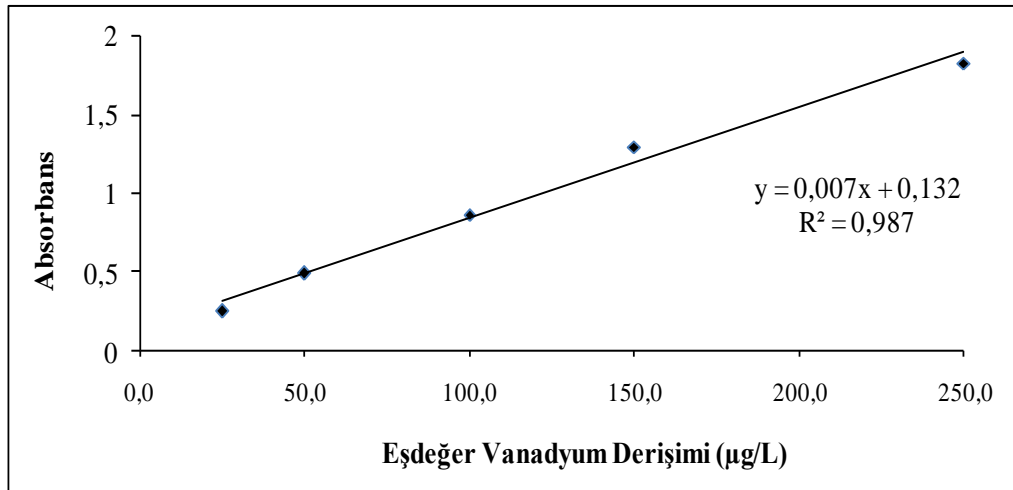
- Katı faz ekstraksiyonundan önce kloroform-diklorometan (1:1) karışımı ile 100 kat seyreltilen fuel-oil örneklerinin 421.9 nm dalga boyundaki absorpsiyonları ölçülerek başlangıçtaki vanadyum-porfirin kompleks derişimleri belirlendi ve optimize edilen katı faz ekstraksiyon işlemi, örneklere uygulandı.
- Elde edilen süzüntüdeki porfirine bağı vanadyum türünün derişimi UV/VIS absorpsiyon spektrometresi ile belirlendi. Başlangıç derişiminden süzüntüdeki derişim çıkarılarak kolonda tutunan porfirine bağı vanadyum derişimi hesaplandı.
- Öneklerdeki, porfirin dışındaki diğer organik yapılara bağı olarak ve/veya serbest halde bulunan katyonik vanadyum türlerine ait toplam derişim ise süzüntülerin, örneklere uygulanan mikrodalga parçalama tekniği ile çözünürleştirilmesinin ardından ICP/OES ile tayin edildi.
- Vanadyum-porfirin kompleksinin adsorban reçine üzerinde ne şekilde tutunduğunu açıklayabilmek için adsorpsiyon öncesi ve adsorpsiyon sonrası silika jel'in FT-IR spektrumları alınarak piklerde meydana gelen değişmeler yorumlandı. Ayrıca silika jelin adsorpsiyon kapasitesini göstermek amacıyla derişime karşı adsorpsiyon kapasitesinin davranışı incelendi.

4.6.1. Vanadyum fraksiyonlaması için kalibrasyon grafiğinin hazırlanması

Çizelge 4.8’de verilen farklı derişimlerdeki [5,10,15,20-tetrafenil-21H,23H-porfirin] vanadyum (IV) oksit standart çözeltisi ile 421.9 nm dalga boyunda oluşturulan kalibrasyon grafiği ile bu çözeltinin içerdiği eşdeğer vanadyum derişimini içeren kaibrasyon grafiği Şekil 4.19 ve Şekil 4.20’de verilmiştir.



Şekil 4.19. Vanadyum-porfirin tayini için kalibrasyon grafiği (mM kompleks derişimi cinsinden)



Şekil 4.20. Vanadyum-porfirin tayini için kalibrasyon grafiği (µg/L eşdeğer vanadyum derişimi cinsinden)

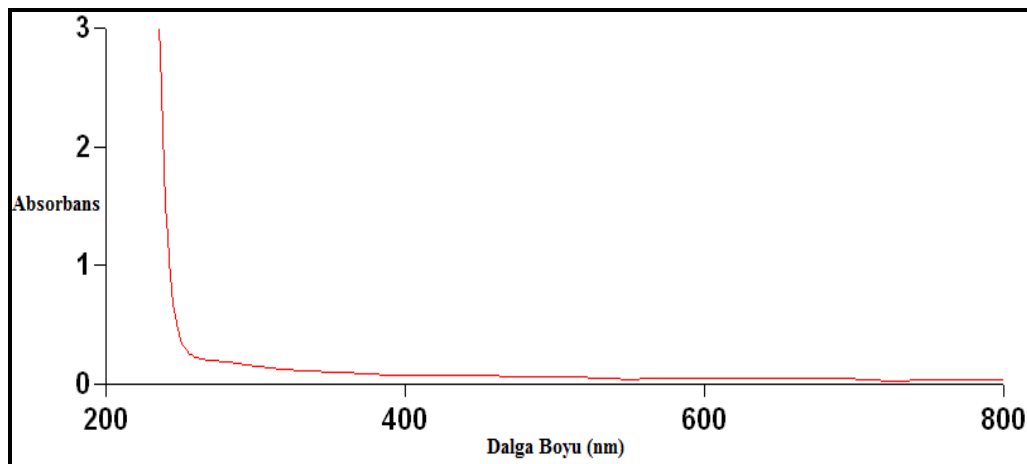
4.6.2. Uygun dalga boyunun belirlenmesi

Tayin basamağında UV/VIS spektrometresi kullanılmış olup ilk basamakta model çözelti olarak hazırlanan [5,10,15,20-tetrafenil-21H,23H-porfirin] vanadyum (IV) oksit

çözeltisi ile, dalga boyu tarama işlemi yapılmış ve kompleksin maksimum absorbans yaptığı dalga boyu belirlenmiştir. Yapılan işlem sonucunda en uygun dalga boyunun 421.9 nm olduğu görülmüş, kalibrasyon ve tayin işlemleri bu dalga boyunda gerçekleştirilmiştir.

Ayrıca vanadyum-porfirin kompleksi için belirlenen 421.9 nm dalga boyu, Şekil 3.3’de bazı örnekleri verilmiş olan diğer metaloporfirinlerin maksimum absorbans yaptıkları dalga boyları ile karşılaştırılmış ve birbirlerinin absorpsiyonuna girişim yapmayacakları görülmüştür. Buradan da gerçek örneklerde bulunabilecek diğer metaloporfirinlerin analit ölçümü üzerinde herhangi bir olumsuzluğa neden olmayacağı anlaşılmaktadır. Vanadyum-porfirin kompleksinin maksimum absorbans yaptığı dalga boyu olan 421.9 nm’ye en yakın absorpsiyon maksimumuna sahip olan metaloporfirin, 418 nm’de maksimum absorbans veren çinko-tetrafenil porfirin kompleksleridir. Her iki kompleksin absorpsiyon maksimumlarının birbirine yakın olmasından dolayı bu kompleksin normal koşullarda vanadyum-porfirin kompleksinin absorpsiyonuna girişim yapacağı düşünülebilir. Ancak; toplam element analizinde örneklerdeki çinko miktarının tayin sınırının altında kaldığının görülmesi, diğer bir ifadeyle oldukça düşük derişimlerde bulunması, matriks içerisinde çinko-porfirin komplekslerinin bulunmayacağını ya da çok düşük derişimlerde bulunabileceğini gösterdiğinden söz konusu girişim ihtimalini de ortadan kaldırmaktadır.

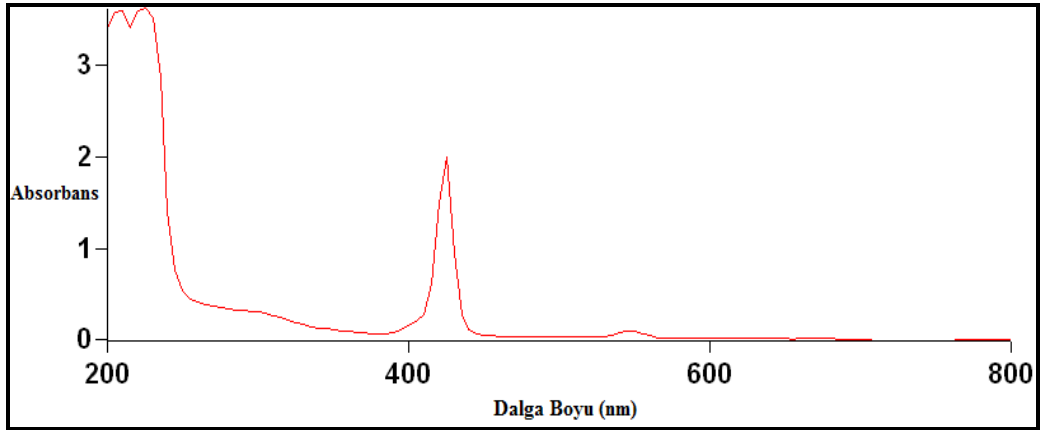
Yapılan spektrum tarama işlemlerinde, çözücüye (kloroform-diklorometan 1:1) ve bu çözücü ile hazırlanmış vanadyum-porfirin kompleks çözeltisine ait absorpsiyon spektrumları Şekil 4.21 ve 4.22’de verilmiştir.



Şekil 4.21. Çözücüye ait absorpsiyon spektrumu

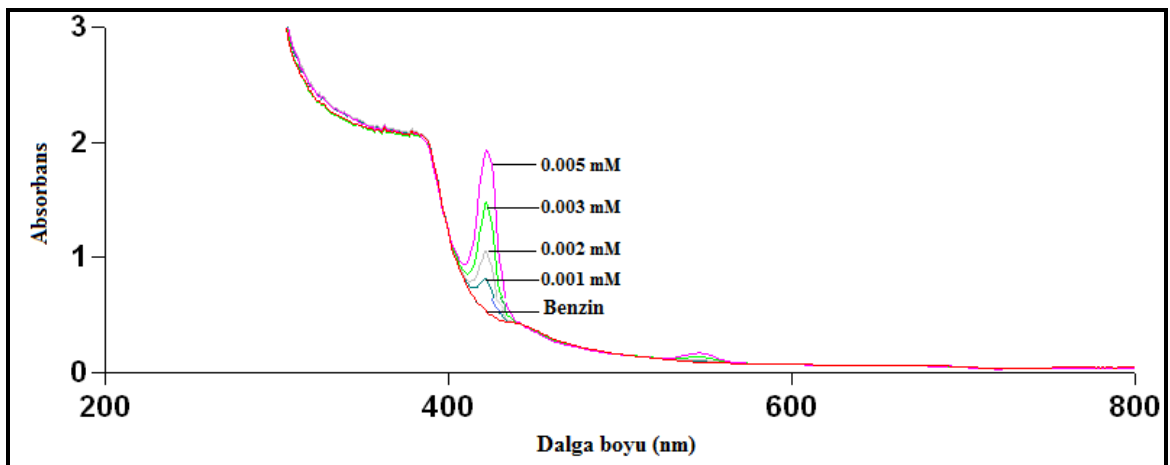
Şekil 4.21 incelendiğinde kompleksin maksimum absorpsiyon yaptığı dalga boyu olan 421.9 nm’de çözücünün herhangi bir absorpsiyon piki vermediği görülmüştür. Bu durum kompleksin absorpsiyonunun çözücü tarafından etkilenmediğini göstermektedir.

Şekil 4.22’deki spektrumda ise 0.005 mM vanadyum-porfirin kompleks çözeltisinin vermiş olduğu absorpsiyon spektrumu görülmektedir.



Şekil 4.22. Vanadyum-porfirin kompleks çözeltisine (0.005 mM) ait absorpsiyon spektrumu

Farklı derişimlerde vanadyum porfirin kompleksi eklenmiş hidrokarbanca zengin matriksi temsil eden benzin örneğindeki vanadyum-porfirin komplekslerine ait absorpsiyon spektrumu ise Şekil 4.23’de verilmiştir. Görüldüğü üzere kompleks derişiminin artırılması ile yine 421.9 nm’de absorpsiyon pik şiddetinin orantılı bir şekilde arttığı ve dolayısıyla analit sinyali üzerine matriksin bozucu bir etkisinin olmadığı görülmektedir.



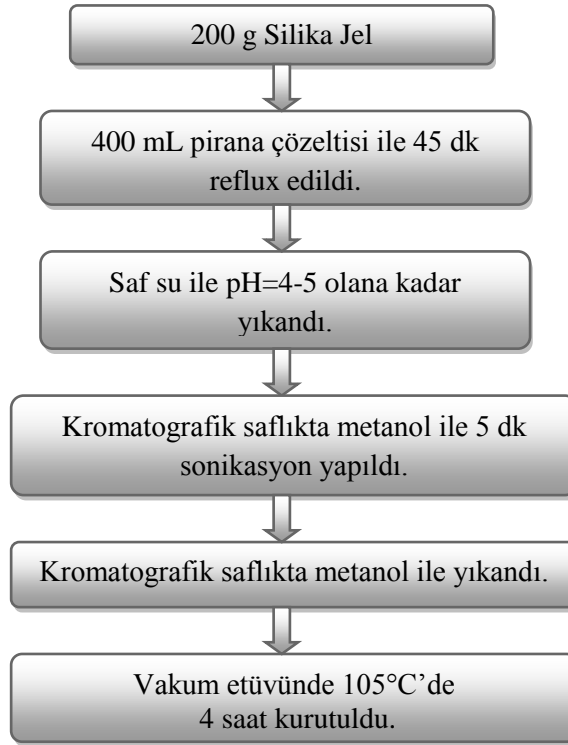
Şekil 4.23. Matriks etkisine ait absorpsiyon spektrumu

4.6.3. Vanadyum fraksiyonlaması yönteminin optimizasyonu

Yapılan ayırma işleminde kolon yöntemi kullanılmıştır. Belirlenen miktarda alınan silika jel, polietilen materyalden imal edilmiş kolon içerisine sıkıştırılarak doldurulmuş olup 1 g reçine için kolondan 1 mL çözücü (kloroform-diklorometan 1:1) geçirilerek, adsorbanın şartlanması sağlandıktan sonra, çözücünün fazlası peristaltik pompa yardımıyla kolondan çekilerek uzaklaştırılmıştır.

4.6.3.2. Silika jelin aktif hale getirilmesi

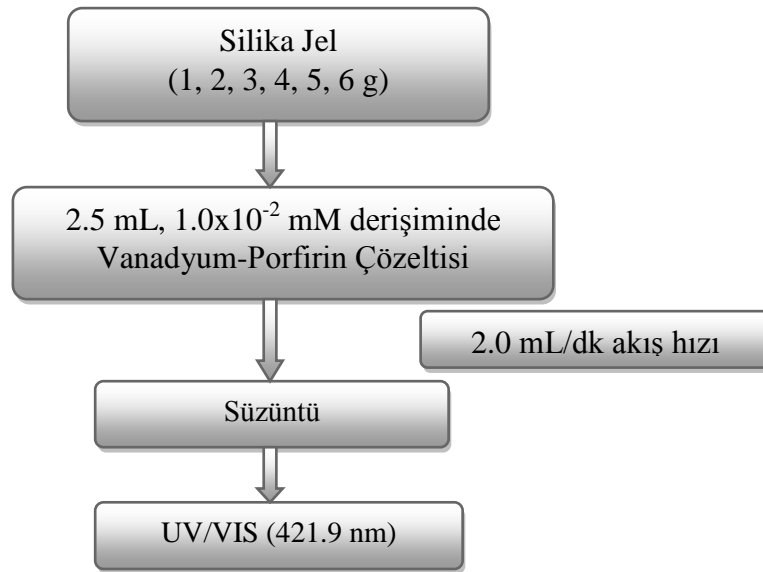
Adsorban reçine olarak kullanılacak olan silika jel, mikro düzeyde gözenek çaplarına sahip bir yapı olduğundan bu yapıyı oluşturan gözeneklerin olası kirliliklerden arındırılması gereklidir. Çünkü, adsorpsiyon olayı analit moleküllerinin bu gözeneklerde tutunması sonucunda gerçekleşmektedir. Silika jelin yapısında bulunan organik kirliliklerin giderilebilmesi amacıyla 7:3 oranında hazırlanmış olan % 98'lik H_2SO_4 : % 35'lik H_2O_2 karışımı (pirana çözeltisi) kullanılarak reçinenin Şekil 4.24'de verilen işlem ile aktivasyonu gerçekleştirilmiştir. Aktive edilen silika jel ağzı kapalı polietilen kaplara alınmıştır.



Şekil 4.24. Silika jel'in aktivasyonu

4.6.3.2. Adsorban madde miktarının optimizasyonu

1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0 ve 6.0 g miktarlarında silika jel kullanılarak hazırlanan kolonlardan 2.5 mL hacminde ve 1.0×10^{-2} mM derişimindeki vanadyum-porfirin kompleks çözeltileri 2 mL/dk akış hızıyla üç tekrar yapılarak kolondan geçirilmiştir. Uygulanan işlem Şekil 4.25’de, sonuçlar Çizelge 5.14’te, elde edilen grafik ise Şekil 5.5’de verilmiştir.

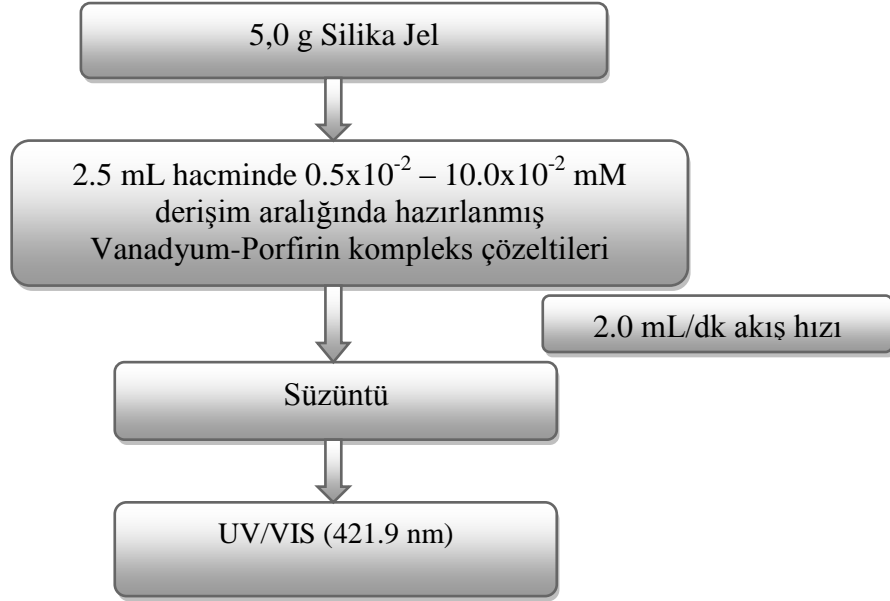


Şekil 4.25. Adsorban madde miktarının optimizasyonu

4.6.3.3. Vanadyum-porfirin model çözeltilerinin optimizasyonu

Derişim optimizasyonu işlemlerinde kullanılmak üzere [5,10,15,20-tetrafenil-21H,23H-porfirin] vanadyum (IV) oksit kompleksinden 17 mg tartılarak kloroform-diklorometan (1:1) karışımı ile çözüldükten sonra yine aynı çözücü karışımı ile 250 mL’ye tamamlanarak 10.0×10^{-2} mM derişiminde porfirin-vanadyum kompleks çözeltisi hazırlanmıştır. Bu çözelti kullanılarak 0.5×10^{-2} ile 10.0×10^{-2} mM derişim aralığında hazırlanmış olan çözeltiler, 5 g silika jel doldurulmuş kolonlardan 2.5’er mL hacimlerde ve 2 mL/dk akış hızıyla üç tekrar yapılarak geçirilmiştir.

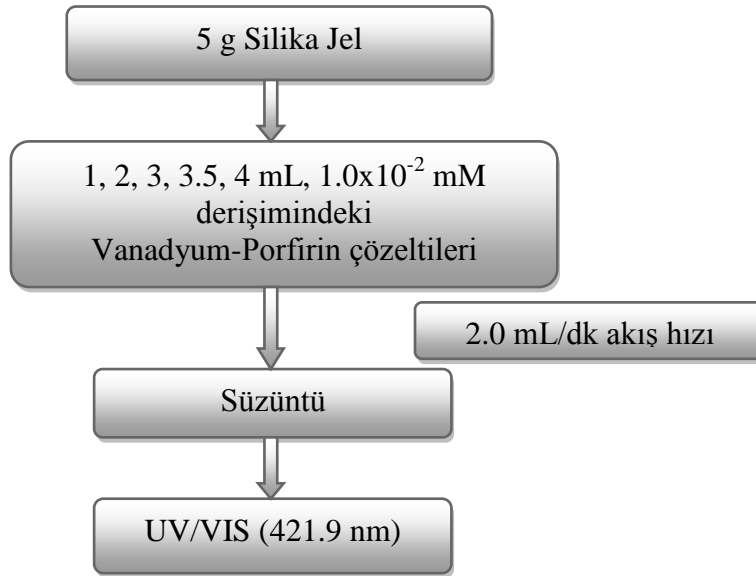
Uygulanan işlem Şekil 4.26’da, sonuçlar Çizelge 5.15’de elde edilen grafik ise Şekil 5.6’da verilmiştir.



Şekil 4.26. Model çözelti derişiminin optimizasyonu

4.6.3.4. Vanadyum-porfirin model çözelti hacminin optimizasyonu

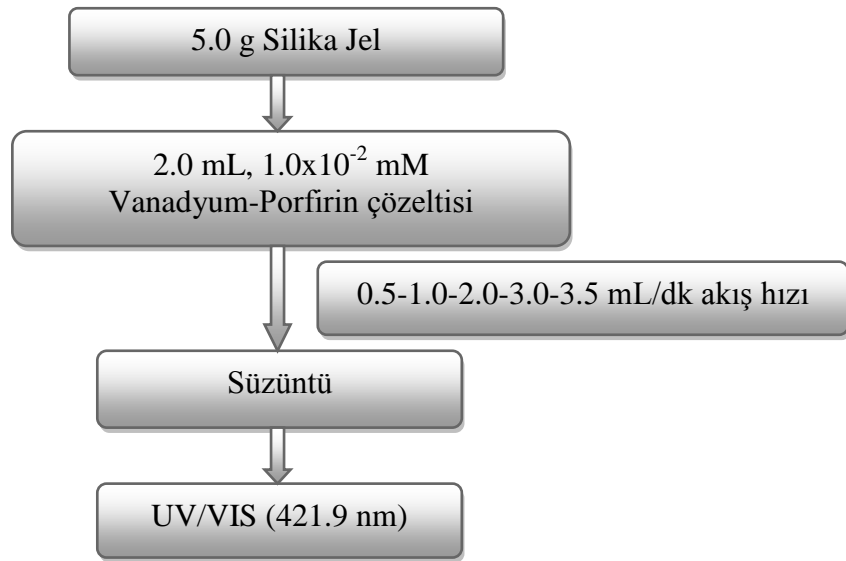
5 g silika jel doldurulmuş kolonlardan 1.0, 2.0, 3.0, 3.5 ve 4.0 mL hacimlerde ve 1.0×10^{-2} mM derişimindeki [5,10,15,20-tetrafenil-21H,23H-porfirin] vanadyum (IV) oksit kompleks çözeltisi 2 mL/dk akış hızıyla üç tekrar yapılarak geçirilmiştir. Uygulanan işlem Şekil 4.27’de, sonuçlar Çizelge 5.16’da, elde edilen grafik ise Şekil 5.7’de verilmiştir.



Şekil 4.27. Model çözelti hacminin optimizasyonu

4.6.3.5. Vanadyum-porfirin model çözelti akış hızının optimizasyonu

5 g silika jel doldurulmuş kolonlardan 2.0 mL hacminde ve 1.0×10^{-2} derişimindeki [5,10,15,20-tetrafenil-21H,23H-porfirin] vanadyum (IV) oksit kompleks çözeltisi peristaltik pompa yardımıyla 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 3.5 mL/dk akış hızlarında üç tekrar yapılarak geçirilmiştir. Uygulanan işlem Şekil 4.28'de, sonuçlar Çizelge 5.17'de, elde edilen grafik ise Şekil 5.8'de verilmiştir.



Şekil 4.28. Model çözelti akış hızının optimizasyonu

4.6.3.6. Matriks etkisinin belirlenmesi

2.0 mL hacmindeki benzin örneklerine, 0.5×10^{-2} - 10.0×10^{-2} mM derişim aralığındaki [5,10,15,20-tetrafenil-21H,23H-porfirin] vanadyum (IV) oksit kompleks çözeltisinden eklenmiş ve örnek çözelti peristaltik pompa yardımıyla 1.0 mL/dk akış hızında 5 g silika jel doldurulmuş kolonlardan geçirilmiştir.

Uygulanan işlem Şekil 4.29'da, sonuçlar Çizelge 5.18'de ve elde edilen grafik ise Şekil 5.9'da verilmiştir.



Şekil 4.29. Matriks etkisi işlem şeması

4.6.3.7. Silika jel'in adsorpsiyon kapasitesi

Silika jel üzerinde vanadyum-porfirin kompleksinin tutunması fiziksel adsorpsiyon ile gerçekleşmektedir. Adsorpsiyon kapasitesini ve süzüntüdeki kompleks derişimine (C_e) karşı adsorpsiyon kapasitesi (Q) grafiğini elde etmek amacıyla sabit miktarda reçine doldurulmuş kolonlardan 0.50×10^{-2} ile 10.0×10^{-2} mM derişim aralıklarındaki [5,10,15,20-tetrafenil-21H,23H-porfirin] vanadyum (IV) oksit çözeltilerinin geçirilmesi ile elde edilen süzüntüdeki kompleks derişiminin (C_e) UV/VIS spektrometrisi tekniği ile tayini yapılması ile elde edilen veriler Çizelge 5.19'da, C_e - Q grafiği ise Şekil 5.10'da verilmiştir.

Adsorpsiyon kapasitesi (Q);

$$Q = [[(C_0 - C_e) \times V_{\text{örnek}}] / m_{\text{reçine}}] \times m_A(\text{reçine}) \quad (4.4)$$

C_0 : analitin başlangıç derişimini (mM);

C_e : kolonda adsorbe olmayan analit derişimini (mM);

C_{tut} : adsorbe olan analit derişimini (mM);

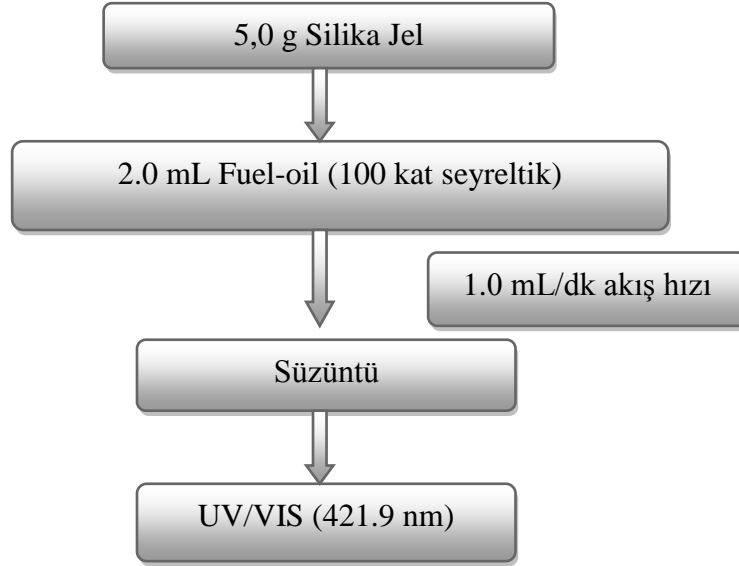
V : örnek hacmini (L);

m : reçine miktarını (g);

m_A : Kompleksin moleköl ağırlılığını ifade etmektedir.

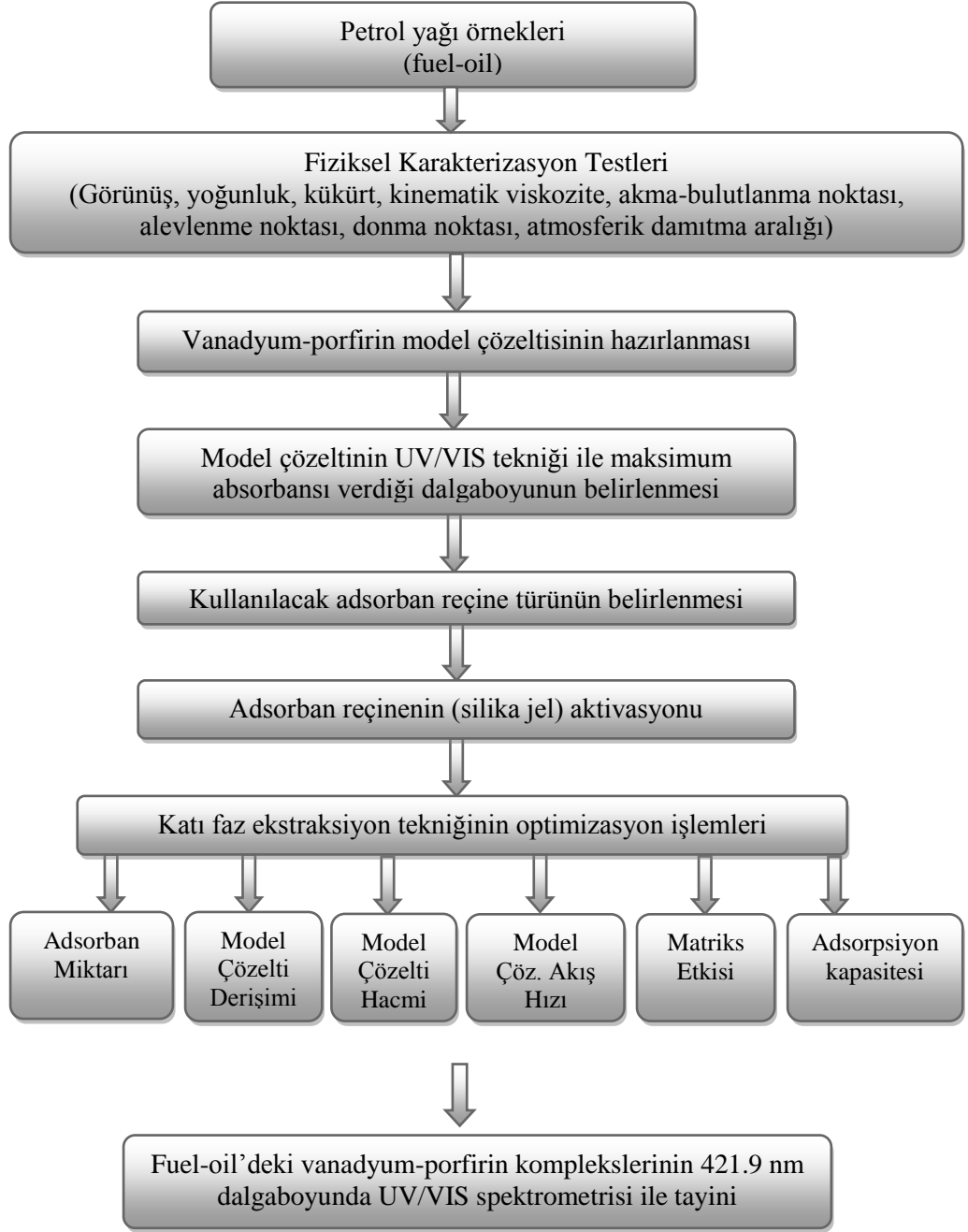
4.6.3.8. Optimize edilen ayırma işleminin fuel-oil örneğine uygulanması

Kloroform-diklorometan (1:1) karışımı ile 100 kat seyreltilmiş fuel-oil örneklerine Şekil 4.30’da verilen ayırma işlemi üç tekrar yapılarak uygulanmış ve Çizelge 5.20-5.22’de verilen sonuçlar elde edilmiştir.



Şekil 4.30. Fuel-oil örneğine uygulanan ayırma şeması

Fuel-oil örneklerindeki vanadyum-porfirin türünün fraksiyonlamasına ait işlem basamakları Şekil 4.31’de verilmiştir.



Şekil 4.31. Fuel-oil'deki vanadyum-porfirin türünün fraksiyonlamasına ait işlem basamakları

5. ARAŞTIRMA BULGULARI

5.1. Fiziksel Karakterizasyon Sonuçları

Bir çeşit kalite kontrol kontrol yöntemi olan ve görünüş, yoğunluk, toplam kükürt, kinematik viskozite, akma-bulutlanma noktası, alevlenme noktası ve atmosferik damıtma gibi testleri kapsayan fiziksel karakterizasyon işlemleri benzin, kerosen, motorin ve fuel-oil örneklerine uygulanmış ve Çizelge 5.1-5.4'teki sonuçlar elde edilmiştir.

Fiziki özelliği itibariyle berrak ve parlak, genellikle açık sarı renkte olan benzin, yüksek oktanlı olması nedeniyle araçlarda motorun daha verimli ve performanslı çalışmasına büyük katkı sağlamaktadır. Çizelge 5.1'de benzine ait fiziksel karakterizasyon test sonuçları verilmiştir.

Çizelge 5.1. Benzin için fiziksel karakterizasyon testleri (n=3)

Parametre	Birim	Sınır Değer	Bulunan	Test Metodu
Görünüş		Berrak ve Parlak	Uygun	Gözle Muayene
Yoğunluk (15.0°C)	g/mL	0.720-0.775	0.749 ± 0.017	TS 1013 EN ISO 3675
Kükürt	mg/L	10.00	7.34 ± 0.41	TS EN ISO 20846
Damıtma Aralığı				
70°C'deki hacim	%	20.0 – 48.0	32.8 ± 1.6	ASTM D86
100°C'deki hacim	%	46.0 - 71.0	58.1 ± 2.7	ASTM D86
150°C'deki hacim	%	≥ 75.0	86.6 ± 3.5	ASTM D86
Son Nokta	°C	≤ 210.0	201.8 ± 4.4	ASTM D86
Damıtma Kalıntısı	mL	≤ 2.00	0.97 ± 0.43	ASTM D86

Kerosen diye bilinen gazyağı, rafinerilerde benzinden sonra elde edilen üründür. Önceleri sadece aydınlatma amacıyla kullanılırken sonradan ısıtma, soğutma, traktör yakıtı, solvent ve jet yakıtı olarak Jet-A, Jet-B ve benzeri isimlerde kullanılmaya başlanmıştır. Çizelge 5.2’de kerosene ait fiziksel karakterizasyon test sonuçları verilmiştir.

Çizelge 5.2. Kerosen için fiziksel karakterizasyon testleri (n=3)

Parametre	Birim	Sınır Değer	Bulunan	Test Metodu
Yoğunluk (15.0°C)	g/mL	0.770-0.810	0.792 ± 0.011	TS 1013 EN ISO 3675
Parlama Noktası	°C	≤ 38.0	33.2 ± 2.4	TS EN ISO 2719
Donma Noktası	°C	≤ -47.0	-45.5	ASTM D 2386
Kin. Viskozite (40°C)	mm ² /s	1.00 - 1.90	1.34 ± 0.11	TS 1451 EN ISO 3104
Kükürt	mg/L	≤ 200.00	45.78 ± 1.15	TS EN ISO 20846
Damıtma Aralığı				
% 10’unun damıtıldığı nokta	°C	≤ 205.0	165.9 ± 3.1	ASTM D86
Son Nokta	°C	≤ 274.0	250.3 ± 3.8	ASTM D86

Motorin, içerdiği katkıların korozyon giderici özelliği nedeniyle motorda meydana gelebilecek paslanmaları engelleme ve emülsiyon kontrol özelliğine sahiptir. Çizelge 5.3’de motorine ait fiziksel karakterizasyon test sonuçları verilmiştir.

Çizelge 5.3. Motorin için fiziksel karakterizasyon testleri (n=3)

Parametre	Birim	Sınır Değer	Bulunan	Test Metodu
Görünüş		Berrak ve Parlak	Uygun	Gözle Muayene
Yoğunluk (15.0°C)	g/mL	0.820-0.845	0.832 ± 0.010	TS 1013 EN ISO 3675
Parlama Noktası	°C	≥ 55.0	72.4 ± 2.5	TS EN ISO 2719
Bulutlanma Noktası	°C	≤ -10.0	-8.5 ± 0.6	TS 2834 EN 23015
Kinematik Viskozite (40°C)	mm ² /s	2.00 - 4.50	2.97 ± 0.51	TS 1451 EN ISO 3104
Kükürt	mg/L	≤ 10.00	7.33 ± 0.41	TS EN ISO 20846
Damıtma Aralığı				
250°C'deki hacim	%	≤ 65.0	43.4 ± 3.8	ASTM D86
350°C'deki hacim	%	≥ 85.0	95.4 ± 2.6	ASTM D86
Son Nokta	°C	360.0	352.6 ± 4.0	ASTM D86

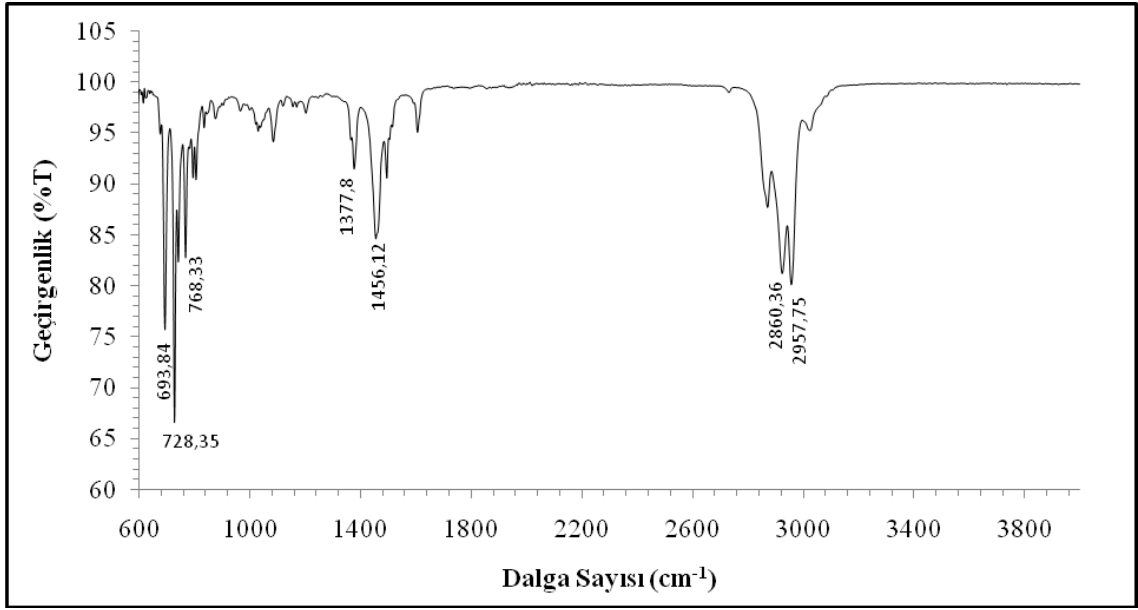
Kimyasal özelliği itibariyle parafın ağırlıklı hidrokarbon bileşiğinden meydana gelen ve kalorifer yakıtı olarak da bilinen fuel-oil; elektrik, ısı ve buhar ihtiyacı olan her türlü endüstriyel ve sosyal tesisler ile konutlarda enerji kaynağı olarak kullanılmaktadır. Çizelge 5.4'te fuel-oile ait fiziksel karakterizasyon test sonuçları verilmiştir.

Çizelge 5.4. Fuel-oil için fiziksel karakterizasyon testleri (n=3)

Parametre	Birim	Sınır Değer	Bulunan	Test Metodu
Yoğunluk (15.0°C)	g/mL	≤ 0.990	0.974 ± 0.021	TS 1013 EN ISO 3675
Parlama Noktası	°C	≥ 56.0	69.4 ± 2.6	TS EN ISO 2719
Bulutlanma Noktası	°C	≤ 10.0	7.5 ± 1.7	TS 2834 EN 23015
Kinematik Viskozite (100°C)	mm ² /s	≤ 50.00	32.57 ± 1.44	TS 1451 EN ISO 3104
Kükürt	%	2.80-3.50	3.23 ± 0.13	TS EN ISO 20846

5.2. Yakıt Örneklerine ait FT-IR Spektrumları

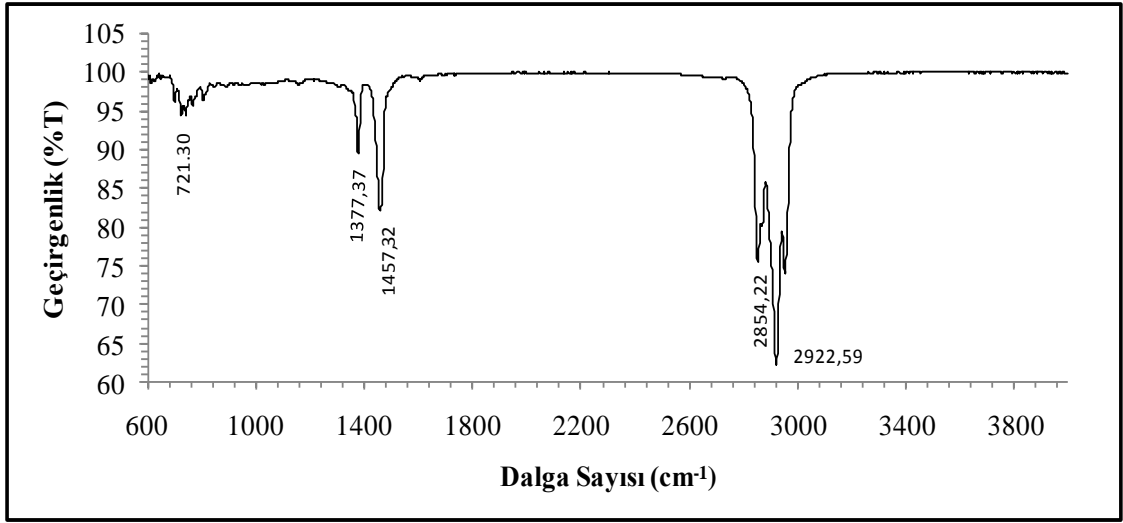
Dört farklı petrol yağı örneklerinin sahip oldukları bağ yapıları ve eklenmesi muhtemel yabancı katkı maddelerinden kaynaklanabilecek (alkol bazlı seyrelticiler gibi) fonksiyonel gruplar bulunup bulunmadığı hakkında bilgi edinebilmek amacıyla FT-IR spektrumları da alınmıştır. Spektrumlar Şekil 5.1-5.4’de, karakteristik dalga sayıları ise Çizelge 5.5-5.8’de tanımlanmıştır.



Şekil 5.1. Benzene ait FT-IR spektrumu

Dalga Sayısı (cm^{-1})		Dalga Sayısı (cm^{-1})	
2957.75	Alifatik C-H asimetric gerilmesi	768.33	Aromatik C-H düzlem içi eğilmesi
2860.36	Alifatik C-H asimetric gerilmesi	728.35	Alifatik C-H düzlem dışı eğilmesi ((-CH ₂) ₆ için)
1456.10	Alifatik C-H düzlem içi eğilmesi (-CH ₂ için)	693.84	Aromatik C-H düzlem dışı eğilmesi
1377.80	Alifatik C-H düzlem içi eğilmesi (-CH ₃ için)		

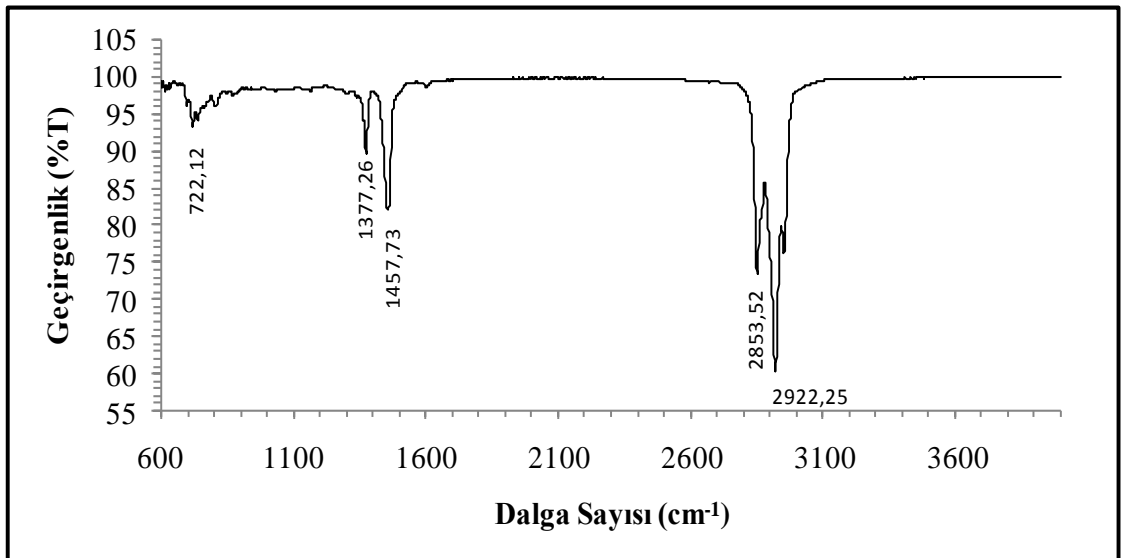
Çizelge 5.5. Benzin örneğine ait karakteristik pikler



Şekil 5.2. Kerosen örneğine ait FT-IR spektrumu

Çizelge 5.6. Kerosen örneğine ait karakteristik pikler

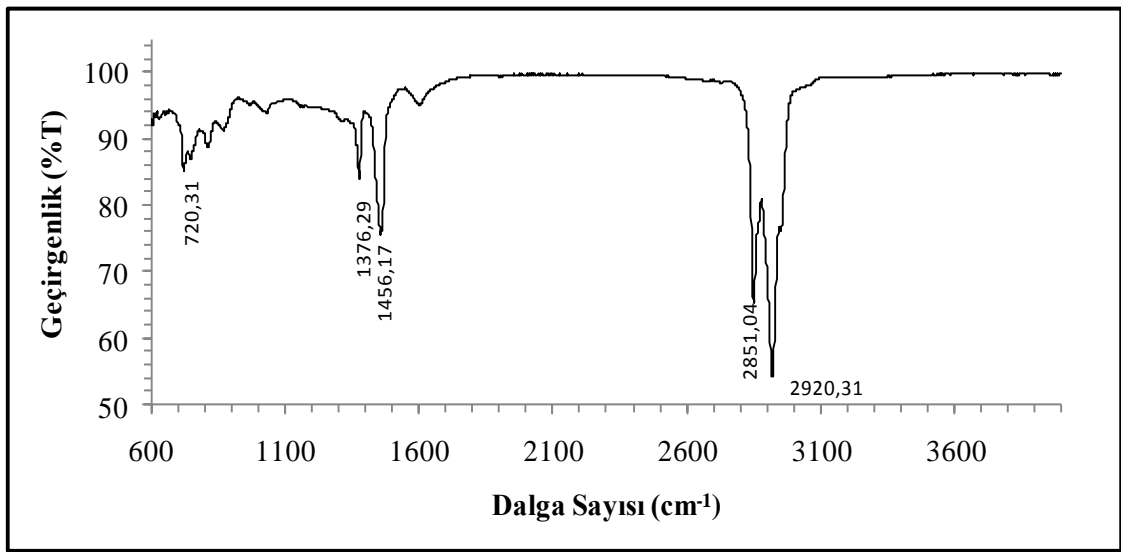
Dalga Sayısı (cm^{-1})	Dalga Sayısı (cm^{-1})		
2922.59	Alifatik C-H asimetrik gerilmesi	1377.37	Alifatik C-H düzlem içi eğilmesi (-CH ₃ için)
2854.22	Alifatik C-H asimetrik gerilmesi	721.30	Alifatik C-H düzlem dışı eğilmesi ((-CH ₂) ₆ için)
1457.32	Alifatik C-H düzlem içi eğilmesi (-CH ₂ için)		



Şekil 5.3. Motorin örneğine ait FT-IR spektrumu

Çizelge 5.7. Motorin örneğine ait karakteristik pikler

Dalga Sayısı (cm^{-1})	Dalga Sayısı (cm^{-1})		
2922.25	Alifatik C-H asimetric gerilmesi	1377.26	Alifatik C-H düzlem içi eğilmesi (-CH ₃ için)
2853.52	Alifatik C-H asimetric gerilmesi	722.12	Alifatik C-H düzlem dışı eğilmesi ((-CH ₂) ₆ için)
1457.73	Alifatik C-H düzlem içi eğilmesi (-CH ₂ için)		



Şekil 5.4. Fuel-oil örneğine ait FT-IR spektrumu

Çizelge 5.8. Fuel-oil örneğine ait karakteristik pikler

Dalga Sayısı (cm^{-1})	Dalga Sayısı (cm^{-1})		
2920.31	Alifatik C-H asimetric gerilmesi	1376.29	Alifatik C-H düzlem içi eğilmesi (-CH ₃ için)
2851.04	Alifatik C-H asimetric gerilmesi	720.31	Alifatik C-H düzlem dışı eğilmesi ((-CH ₂) ₆ için)
1456.17	Alifatik C-H düzlem içi eğilmesi (-CH ₂ için)		

Alınan FT-IR spektrumlarından, dört petrol fraksiyonunun da düz zincirli parafinik yapıya ait karakteristik bağ yapılarına sahip olduğunu göstermektedir. Petrol yakıtlarında bazı katkı maddelerinin (alkoller ve diğer organik çözücüler) ticari amaçlarla yakıtlara eklenme ihtimali her zaman göz önünde tutulması gereken önemli bir nokta olduğu için alınan spektrumlarda yakıtların ana iskeletine ait karakteristik pikler dışında yabancı olarak adlandırılabilir (alkol türleri gibi) fonksiyonel gruplara ait piklere rastlanmamış olması yakıtların bu tür bir işleme tabi tutulmadığını da göstermektedir.

Elde edilen FT-IR spektrumları, çalışmada kullanılan akaryakıtların, kendilerine özgü saflık derecesinde olduklarını; diğer fiziksel karakterizasyon testleri ise yakıtların fiziksel özelliklerinin standartlara uygun olduğu göstermektedir. Bu sonuçlar ise, örnekleme sonucunda toplanan örneklerin güvenilir bileşimlere sahip olduklarını ortaya koymaktadır.

5.3. Validasyon Çalışmasına Ait Bulgular

Yöntemin doğruluğunun belirlenmesi için çözünürleştirme ve analiz metodunun NIST SRM 1634c sertifikalı referans maddeye uygulanması sonucunda elde edilen bulgular Çizelge 5.9'da verilmiştir.

Çizelge 5.9. NIST SRM 1634c sertifikalı referans madde ile yapılan geri kazanım çalışmasına ait bulgular (mg/L±s) (n=3) (<t.s.: tayin sınırının altında)

Element	Sertifikalı Değer	Bulunan Değer	Geri Kazanım (%)	Bağlı Hata (%)
As	0.1426 ± 0.0013	<t.s.	---	---
V	28.19 ± 0.40	27.08 ± 1.22	96.1	- 3.94
Ni	17.54 ± 0.21	18.21 ± 1.03	103.8	3.82
Co	0.151 ± 0.005	<t.s.	---	---

Çözünürleştirme işlemine matris etkisinin belirlenmesi amacıyla sertifikalı referans maddeye (NIST SRM 1634c), organometalik içeriği daha zengin olan ikinci bir referans standart madde (Conostan S-21) eklenmiş ve çözünürleştirme metodu bu karışıma uygulanmıştır. Bu çalışmaya ait bulgular Çizelge 5.10'da verilmiştir.

Çizelge 5.10. Conostan-21 organaometalik standart madde ile yapılan geri kazanım çalışmasına ait bulgular (n=3)

Element	Eklenen (µg)	Bulunan (µg±s)	Geri Kazanım (%)
Al	1.510	1.431±0.320	94.7
As	1.530	1.424±0.314	93.5
Co	1.570	1.575±0.122	100.3
Cr	1.620	1.540±0.207	95.1
Ni	1.630	1.491±0.015	91.5
Zn	1.620	1.534±0.099	94.7
V	1.530	1.512±0.074	98.8

Analitik yöntemin duyarlılığının belirlenmesi için; 10 adet paralel kör örneğin ICP/OES tekniği ile 3'er defa analizi ile sonunda gözlenebilme sınırı (LOD), tayin sınırı (LOQ) ile BSS (Bağlı Standart Sapma) değerleri hesaplanmış ve Çizelge 5.11'de verilmiştir.

Çizelge 5.11. ICP/OES ile toplam element tayinine ait validasyon parametreleri (mg/L) (n=3)

	Al	As	Cd	Co	Cr	Fe	K	Ni	Pb	V	Zn
1	0,012	0,024	0,01	0,011	0,012	0,016	0,011	0,033	0,024	0,015	0,016
2	0,014	0,023	0,013	0,01	0,012	0,018	0,016	0,031	0,023	0,014	0,012
3	0,012	0,026	0,012	0,012	0,012	0,017	0,017	0,029	0,023	0,016	0,016
4	0,012	0,022	0,011	0,012	0,012	0,016	0,013	0,032	0,026	0,012	0,013
5	0,01	0,023	0,012	0,014	0,012	0,016	0,012	0,032	0,024	0,012	0,015
6	0,014	0,023	0,011	0,012	0,013	0,016	0,013	0,029	0,025	0,013	0,012
7	0,01	0,024	0,012	0,013	0,013	0,018	0,01	0,027	0,024	0,014	0,014
8	0,014	0,025	0,01	0,011	0,01	0,018	0,016	0,032	0,026	0,015	0,013
9	0,012	0,023	0,012	0,012	0,013	0,019	0,017	0,032	0,022	0,014	0,014
10	0,012	0,022	0,013	0,013	0,011	0,02	0,019	0,031	0,022	0,012	0,013
Ort.	0,012	0,024	0,012	0,012	0,012	0,017	0,014	0,031	0,024	0,014	0,014
Std. S.	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,003	0,002	0,001	0,001	0,001
BSS	0,121	0,054	0,093	0,096	0,083	0,082	0,208	0,061	0,061	0,104	0,071
% BSS	12,1	5,401	9,267	9,623	8,333	8,217	20,76	6,084	6,063	10,35	7,143
LOD	0,017	0,027	0,015	0,015	0,015	0,022	0,023	0,036	0,028	0,018	0,017
LOQ	0,027	0,036	0,022	0,024	0,022	0,032	0,044	0,05	0,038	0,028	0,024

5.4. Gerçek Örneklerle Ait Toplam Element İçerikleri

Şekil 4.17’de verilen mikrodalga destekli çözünürleştirme işleminin altışar adet halinde örneklenmiş olan benzin, motorin, kerosen ve fuel-oil örneklerine uygulanmış ve ICP/OES tekniği ile toplam element içerikleri tayin edilmiştir. Sonuçlar, % 95 güven seviyesinde Q testi uygulanarak şüpheli değerler atıldıktan sonra kalan üç derişim değerinin ortalaması alınarak verilmiştir. Toplam element içerikleri Çizelge 5.12’de, ortalama element içerikleri ise Çizelge 5.13’de yer almaktadır.

Çizelge 5.13’de verilen ortalama element derişimleri üzerinden sonuçlar değerlendirildiğinde; toksik Pb ve Al elementleri; kerosen, motorin ve fuel-oil örneklerinde, toksisitesi net olarak bilinen As elementi ise benzin, motorin ve fuel-oil örneklerinde tayin edilmiştir. Toksik etkileri yanında biyoyararlılıkları da söz konusu olan V ve Ni elementleri sadece fuel-oil’de, Co elementi benzin ve motorin’de, Fe elementi motorin ve fuel-oil’de ve K ise dört yakıt türünün hepsinde tayin edilen metalik yapılardır. Cd, Cr ve Zn elementleri ise dört yakıt türünün tamamında tayin sınırının altındaki derişimlerde bulduklarından tayin edilememişlerdir. Çizelge’den anlaşılacağı üzere özellikle ağır petrol fraksiyonları olan motorin ve fuel-oil örnekleri, diğer yakıt türlerine göre toksik metal içeriği bakımından daha zengin oldukları görülmektedir.

Çizelge 5.12. Motorin (M), Benzin (B), Kerosen (K), Fuel-oil (F) örneklerinde tayin edilen toplam element derişimleri (mg/L±s) (n=3)

	Al	As	Cd	Co	Cr	Fe	K	Ni	Pb	V	Zn
M-1	3.15±0.14	< t.s.	< t.s.	14.32±1.12	< t.s.	2.98±0.61	11.11±2.31	< t.s.	10.28±1.04	< t.s.	< t.s.
M-2	3.06±0.09	5.71±0.91	< t.s.	16.50±2.04	< t.s.	< t.s.	14.88±2.53	< t.s.	20.27±2.14	< t.s.	< t.s.
M-3	2.53±0.21	< t.s.	< t.s.	< t.s.	< t.s.	2.89±0.33	17.21±1.97	< t.s.	11.77±1.88	< t.s.	< t.s.
M-4	2.82±0.15	< t.s.	< t.s.	16.34±2.41	< t.s.	4.03±0.39	13.47±1.42	< t.s.	10.43±1.64	< t.s.	< t.s.
M-5	2.75±0.18	< t.s.	< t.s.	21.66±2.52	< t.s.	< t.s.	17.35±1.52	< t.s.	15.74±1.92	< t.s.	< t.s.
M-6	2.57±0.26	< t.s.	< t.s.	19.67±2.21	< t.s.	3.15±0.55	13.42±1.77	< t.s.	11.21±2.02	< t.s.	< t.s.
B-1	< t.s.	< t.s.	< t.s.	17.85±2.03	< t.s.	< t.s.	7.74±0.76	< t.s.	< t.s.	< t.s.	< t.s.
B-2	< t.s.	< t.s.	< t.s.	< t.s.	< t.s.	< t.s.	9.70±0.82	< t.s.	< t.s.	< t.s.	< t.s.
B-3	< t.s.	< t.s.	< t.s.	15.68±1.87	< t.s.	< t.s.	7.06±1.14	< t.s.	< t.s.	< t.s.	< t.s.
B-4	< t.s.	< t.s.	< t.s.	15.71±1.11	< t.s.	< t.s.	7.37±1.01	< t.s.	< t.s.	< t.s.	< t.s.
B-5	< t.s.	< t.s.	< t.s.	< t.s.	< t.s.	< t.s.	6.38±0.89	< t.s.	< t.s.	< t.s.	< t.s.
B-6	< t.s.	< t.s.	< t.s.	< t.s.	< t.s.	< t.s.	6.42±1.44	< t.s.	< t.s.	< t.s.	< t.s.
K-1	6.32±1.05	< t.s.	< t.s.	< t.s.	< t.s.	< t.s.	14.67±2.12	< t.s.	8.62±1.15	< t.s.	< t.s.
K-2	5.12±0.95	< t.s.	< t.s.	< t.s.	< t.s.	< t.s.	12.38±2.04	< t.s.	11.60±1.48	< t.s.	< t.s.
K-3	4.27±0.81	< t.s.	< t.s.	< t.s.	< t.s.	< t.s.	15.43±1.86	< t.s.	< t.s.	< t.s.	< t.s.
K-4	5.63±0.48	< t.s.	< t.s.	< t.s.	< t.s.	< t.s.	15.05±1.83	< t.s.	8.54±1.21	< t.s.	< t.s.
K-5	6.21±1.12	< t.s.	< t.s.	< t.s.	< t.s.	< t.s.	13.31±1.06	< t.s.	10.45±1.46	< t.s.	< t.s.
K-6	7.38±1.17	< t.s.	< t.s.	< t.s.	< t.s.	< t.s.	14.28±2.03	< t.s.	8.93±0.97	< t.s.	< t.s.
F-1	10.74±1.46	< t.s.	< t.s.	< t.s.	< t.s.	15.45±2.08	< t.s.	11.02±1.13	< t.s.	55.68±3.88	< t.s.
F-2	22.05±2.12	6.71±1.04	< t.s.	< t.s.	< t.s.	17.34±1.12	5.89±1.06	17.29±1.02	< t.s.	47.62±2.21	< t.s.
F-3	7.94±0.91	< t.s.	< t.s.	< t.s.	< t.s.	15.18±1.19	9.07±1.93	26.07±2.08	< t.s.	64.72±4.12	< t.s.
F-4	7.35±0.82	< t.s.	< t.s.	< t.s.	< t.s.	17.90±2.33	8.37±2.05	32.08±3.10	8.65±1.03	87.34±5.01	< t.s.
F-5	20.17±2.01	5.08±0.76	< t.s.	< t.s.	< t.s.	13.39±0.90	8.56±1.97	24.88±2.71	9.84±1.11	54.49±3.24	< t.s.
F-6	25.46±2.12	< t.s.	< t.s.	< t.s.	< t.s.	19.42±1.97	8.39±1.31	31.65±3.02	< t.s.	59.31±3.51	< t.s.

Çizelge 5.13. Motorin (M), Benzin (B), Kerosen (K), Fuel-oil (F) örneklerinde tayin edilen ortalama element derişimleri (mg/L±s) (n=3)

	Al	As	Cd	Co	Cr	Fe	K	Ni	Pb	V	Zn
Motorin	2.81±0.17	< t.s.-5.71	< t.s.	< t.s.-21.66	< t.s.	< t.s.-4.03	14.57±1.92	< t.s.	13.28±1.77	< t.s.	< t.s.
Benzin	< t.s.	< t.s.	< t.s.	< t.s.-17.85	< t.s.	< t.s.	7.45±0.91	< t.s.	< t.s.	< t.s.	< t.s.
Kerosen	5.82±0.93	< t.s.	< t.s.	< t.s.	< t.s.	< t.s.	14.19±1.82	< t.s.	< t.s.-11.60	< t.s.	< t.s.
Fuel-oil	15.62±1.57	< t.s.-6.71	< t.s.	< t.s.	< t.s.	16.45±1.60	8.06±1.66	23.83±2.18	< t.s.-9.84	61.53±3.66	< t.s.

(< t.s.: tayin sınırının altında)

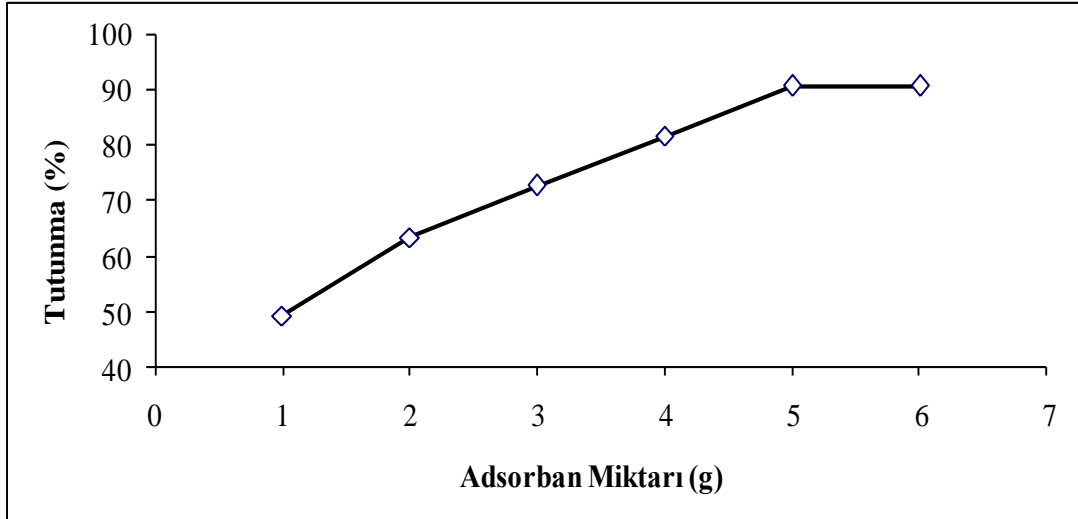
5.5. Vanadyum Fraksiyonlamasının Optimizasyonuna Ait Bulgular

5.5.1. Adsorban miktarı optimizasyonuna ait bulgular

Farklı miktarlarda adsorban madde (silika jel) kullanılarak belli derişime sahip örnek çözeltinin 2.5 mL'sinin kolondan 2 mL/dk akış hızı ile geçirilmesi sonucunda süzüntüye geçen kompleks derişimi UV/VIS spektrometrisi tekniği ile tayin edilmiş ve optimum adsorban miktarı belirlenmiştir. Elde edilen bulgular Çizelge 5.14'te, tutunma yüzdesi grafiği ise Şekil 5.5'de verilmiştir.

Çizelge 5.14. Adsorban miktarının optimizasyonu (n=3)

Silika Jel (g)	Başlangıç Derişimi ($\times 10^{-2}$ mM)	Süzüntüdeki Derişim ($\times 10^{-3}$ mM)	Tutunma (%)
1.0	1.00	5.07	49.3 \pm 2.2
2.0	1.00	3.67	63.3 \pm 1.9
3.0	1.00	2.73	72.7 \pm 2.7
4.0	1.00	1.85	81.5 \pm 2.9
5.0	1.00	0.54	94.6 \pm 1.7
6.0	1.00	0.54	94.6 \pm 2.3



Şekil 5.5. Adsorban miktarının optimizasyonuna ait tutunma grafiği

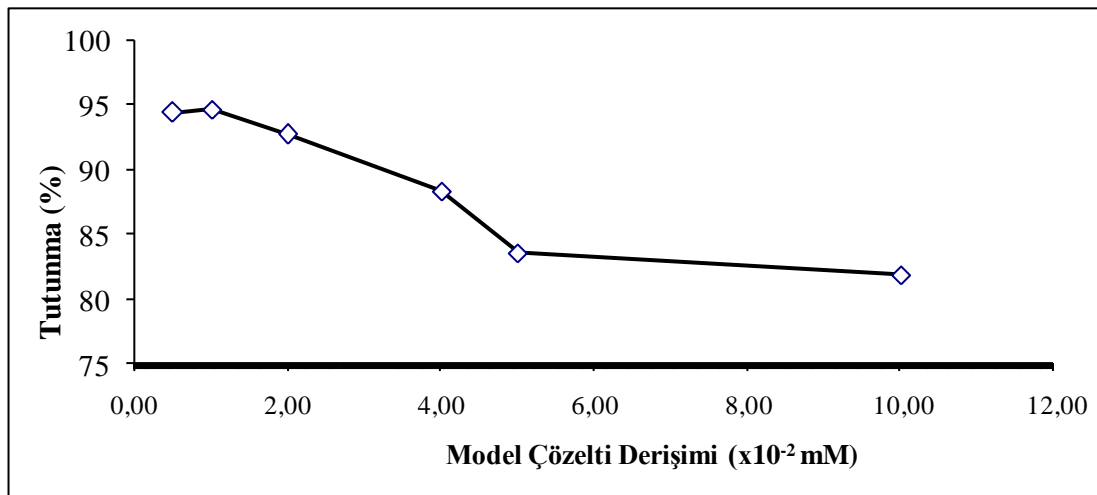
5.5.2. Vanadyum-porfirin model çözelti derişimi optimizasyonuna ait bulgular

5.0 g adsorban madde (silika jel) kullanılarak farklı derişimlerde hazırlanmış örnek çözeltinin 2.5 mL'sinin kolondan 2 mL/dk akış hızı ile geçirilmesi sonucunda süzüntüye geçen kompleks derişimi UV/VIS spektrometrisi tekniği ile tayin edilmiş ve optimum örnek çözelti derişimi belirlenmiştir. Elde edilen bulgular Çizelge 5.15'de, tutunma yüzdesi grafiği ise Şekil 5.6'da verilmiştir.

Çizelge 5.15. Model çözelti derişiminin optimizasyonu (n=3)

Silika Jel (g)	Başlangıç Derişimi ($\times 10^{-2}$ mM)	Süzüntüdeki Derişim ($\times 10^{-3}$ mM)	Tutunma (%)
5.0	0.50	0.28	94.4 \pm 2.4
5.0	1.00	0.54	94.6 \pm 1.7
5.0	2.00	1.46	92.7 \pm 1.5
5.0	4.00	4.68	88.3 \pm 2.1
5.0	5.00	8.25 *	83.5 \pm 1.9
5.0	10.00	18.20 *	81.8 \pm 1.7

*: Derişim değerleri kalibrasyon eğrisi dışında kaldıklarından kloroform-diklorometan karşımı ile 5 kat seyreltme yapılarak tayin edilmiştir.



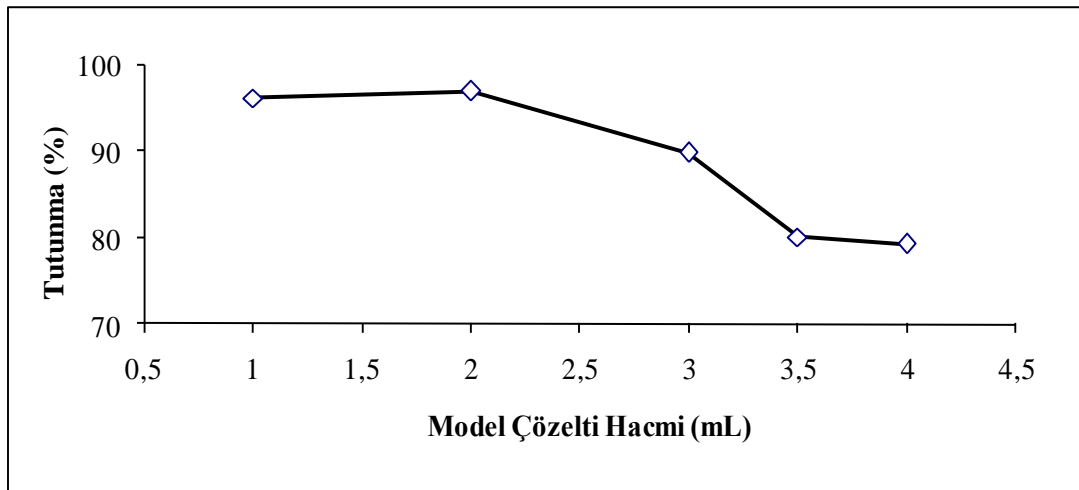
Şekil 5.6. Model çözelti derişiminin optimizasyonuna ait tutunma grafiği

5.5.3. Vanadyum-porfirin model çözelti hacmi optimizasyonuna ait bulgular

5.0 g adsorban madde (silika jel) kullanılarak 0.01 mM derişimde ve farklı hacimlerdeki örnek çözeltinin kolondan 2 mL/dk akış hızı ile geçirilmesi sonucunda süzüntüye geçen kompleks derişimi UV/VIS spektrometrisi tekniği ile tayin edilmiş ve optimum örnek miktarı belirlenmiştir. Elde edilen bulgular Çizelge 5.16'da, tutunma yüzdesi grafiği ise Şekil 5.7'de verilmiştir.

Çizelge 5.16. Model çözelti hacminin optimizasyonu (n=3)

Silika Jel (g)	Örnek Hacmi (mL)	Başlangıç Derişimi ($\times 10^{-2}$ mM)	Süzüntüdeki Derişim ($\times 10^{-3}$ mM)	Tutunma (%)
5.0	1.00	1.00	0.38	96.2 \pm 2.5
5.0	2.00	1.00	0.31	96.9 \pm 1.7
5.0	3.00	1.00	1.02	89.8 \pm 2.7
5.0	3.50	1.00	1.99	80.1 \pm 2.5
5.0	4.00	1.00	2.08	79.2 \pm 1.9



Şekil 5.7. Model çözelti hacmi optimizasyonuna ait tutunma grafiği

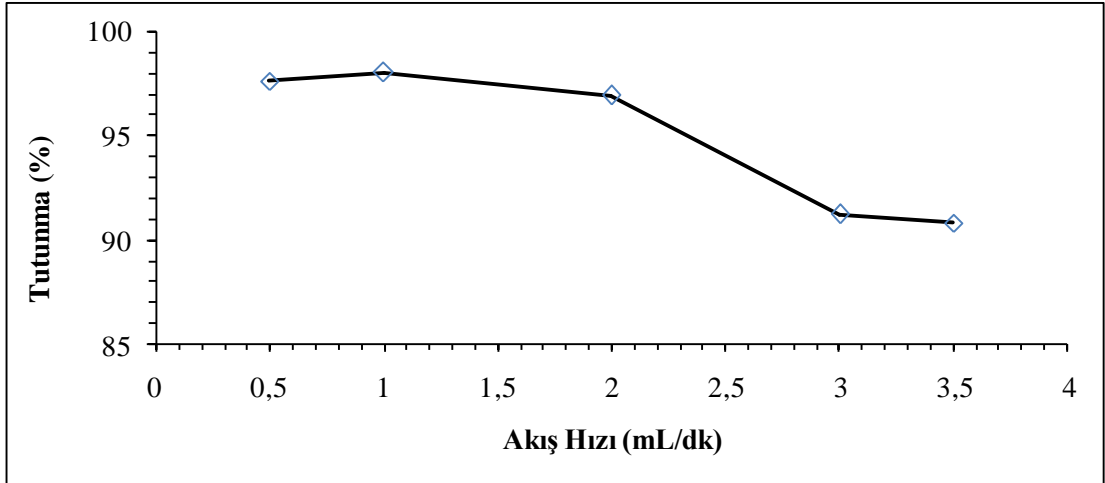
5.5.4. Vanadyum-porfirin model çözelti akış hızı optimizasyonuna ait bulgular

5.0 g adsorban madde (silika jel) kullanılarak 0.01 mM derişimdeki örnek çözeltinin 2.0 mL'sinin kolondan farklı akış hızlarında geçirilmesi sonucunda süzüntüye geçen kompleks derişimi UV/VIS spektrometrisi tekniği ile tayin edilmiş ve optimum örnek

akış hızı belirlenmiştir. Elde edilen bulgular Çizelge 5.17’de, tutunma yüzdesi grafiği ise Şekil 5.8’de verilmiştir.

Çizelge 5.17. Model çözelti akış hızının optimizasyonu (n=3)

Silika Jel (g)	Örnek Hacmi (mL)	Akış Hızı (mL/dk)	Başlangıç Derişimi ($\times 10^{-2}$ mM)	Süzüntüdeki Derişim ($\times 10^{-3}$ mM)	Tutunma (%)
5.0	2.0	0.5	1.00	0.24	97.6 \pm 2.4
5.0	2.0	1.0	1.00	0.20	98.0 \pm 1.9
5.0	2.0	2.0	1.00	0.31	96.9 \pm 1.7
5.0	2.0	3.0	1.00	0.88	91.2 \pm 2.7
5.0	2.0	3.5	1.00	0.92	90.8 \pm 1.8



Şekil 5.8. Model çözelti akış hızı optimizasyonuna ait tutunma grafiği

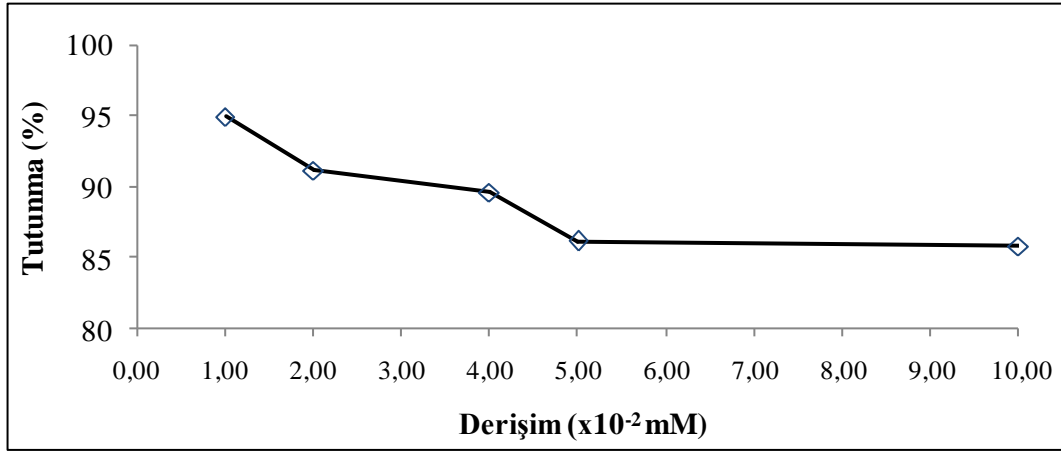
5.5.5. Matriks etkisine ait bulgular

5.0 g adsorban madde (silika jel) kullanılarak farklı derişimlerde vanadyum-porfirin eklenmiş benzin örneğinin 2.0 mL’sinin kolondan 1.0 mL/dk akış hızı uygulanarak geçirilmesi sonucunda süzüntüye geçen kompleks derişimi UV/VIS spektrometrisi tekniği ile tayin edilmiş ve matriksin ayırma işlemine etkisi incelenmiştir. Elde edilen bulgular Çizelge 5.18’de, tutunma yüzdesi grafiği ise Şekil 5.9’da verilmiştir.

Çizelge 5.18. Matriks etkisinin belirlenmesi (n=3)

Silika Jel (g)	Örnek Hacmi (mL)	Akış Hızı (mL/dk)	Başlangıç Derişimi ($\times 10^{-2}$ mM)	Süzüntüdeki Derişim ($\times 10^{-3}$ mM)	Tutunma (%)
5.0	2.0	1.0	1.00	0.51	94.9 ± 2.1
5.0	2.0	1.0	2.00	1.78	91.1 ± 1.8
5.0	2.0	1.0	4.00	4.16	89.6 ± 1.5
5.0	2.0	1.0	5.00	6.95 *	86.1 ± 2.1
5.0	2.0	1.0	10.0	14.20 *	85.8 ± 2.0

*: Derişim değerleri kalibrasyon eğrisi dışında kaldıklarından benzin ile 5 kat seyreltme yapılarak tayin edilmiştir.



Şekil 5.9. Matriks etkisine ait tutunma grafiği

5.5.6. Silika jel'in adsorpsiyon kapasitesine ait bulgular

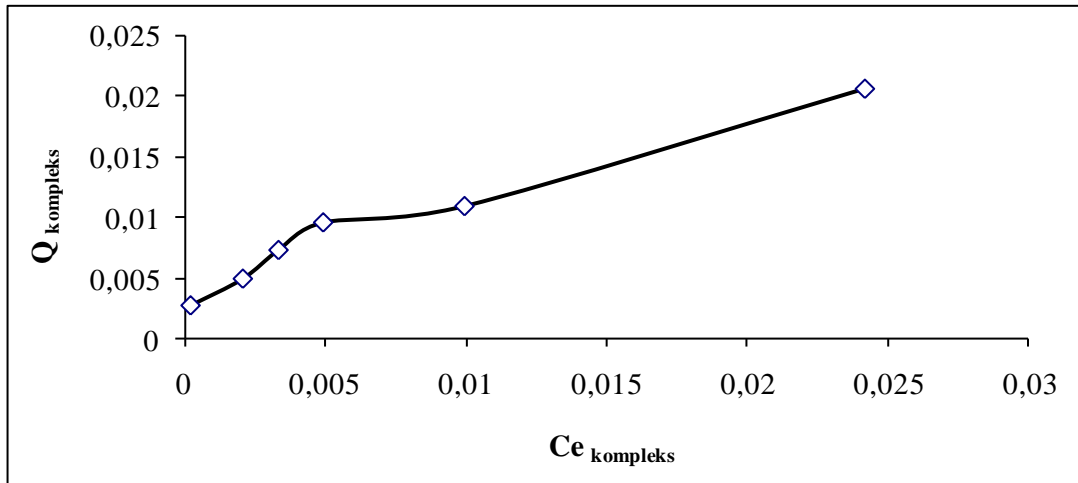
UV/VIS spektrometrisi tekniği ile tayin edilen reçinede tutunmadan geçen kompleks derişimine karşı (C_e) Eşitlik 4.4'te verilen formüle dayanılarak hesaplanan reçinenin adsorpsiyon kapasitesi grafiği çizilmiş ve sabit reçine miktarında artan örnek derişimi ile birlikte adsorpsiyon kapasitesinin de artmaya devam ettiği görülmüştür.

Çalışmaya ait veriler Çizelge 5.19’da grafik ise Şekil 5.10’da verilmiştir.

Çizelge 5.19. Adsorpsiyon grafiği parametreleri

Başlangıç Derişimi (C_0) ($\times 10^{-3}$ mM)	Süzüntüdeki Derişim (C_e) ($\times 10^{-3}$ mM)	Reçinede Tutunan ($C_0 - C_e$) ($\times 10^{-3}$ mM)	Q_{kompleks} (10^{-2} mg/g)	Adsorbsiyon (%)
10	0.20	9.80	0.266	98.0
20	2.06	17.94	0.488	89.7
30	3.33	26.67	0.725	88.9
40	4.92	35.08	0.954	87.7
50	9.95 *	40.05	1.089	80.1
100	24.20 *	75.80	2.061	75.8

*: Derişim değerleri kalibrasyon eğrisi dışında kaldıklarından kloroform-diklorometan karşımı ile 5 kat seyreltme yapılarak tayin edilmiştir.



Şekil 5.10. Adsorpsiyon grafiği

5.5.7. Silika jel'in adsorpsiyon öncesi ve sonrası FT-IR spektrumları

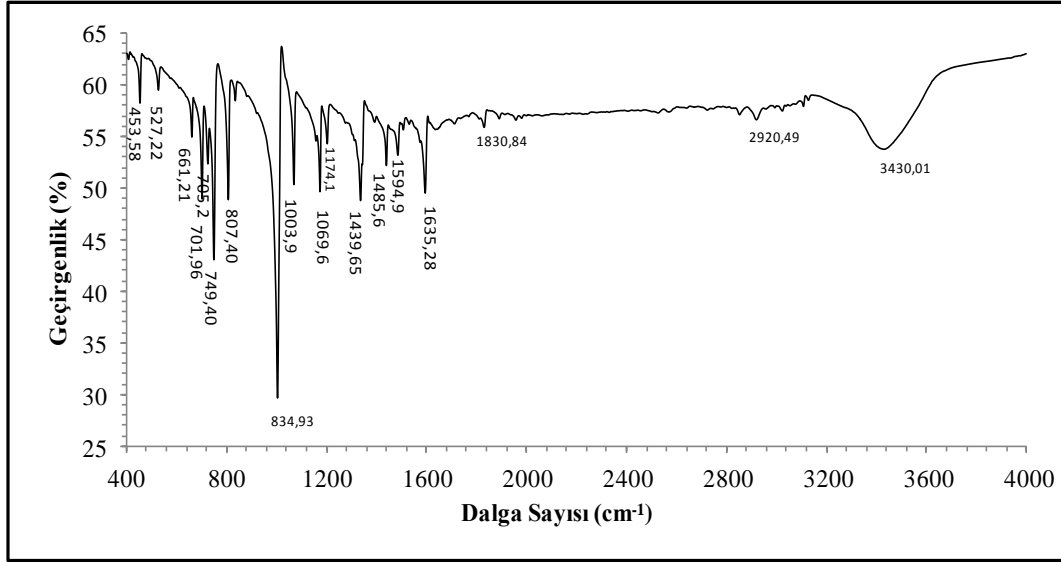
Vanadyum-porfirin kompleksinin silika jel üzerindeki adsorpsiyonunu FT-IR spektrumları ile de yorumlamak mümkündür. Şekil 5.11, 5.12, 5.13 ve 5.14'te sırasıyla vanadyum-porfirin kompleksi, silika jel, adsorpsiyon sonrası silika jel ve birleştirilmiş FT-IR spektrumları verilmiştir.

Şekil 5.11'de yer alan vanadyum-porfirin kompleksine ait spektrum incelendiğinde $690-900 \text{ cm}^{-1}$ aralığında aromatik C-H düzlemsel eğilme pikleri, 1003.9 cm^{-1} dalga

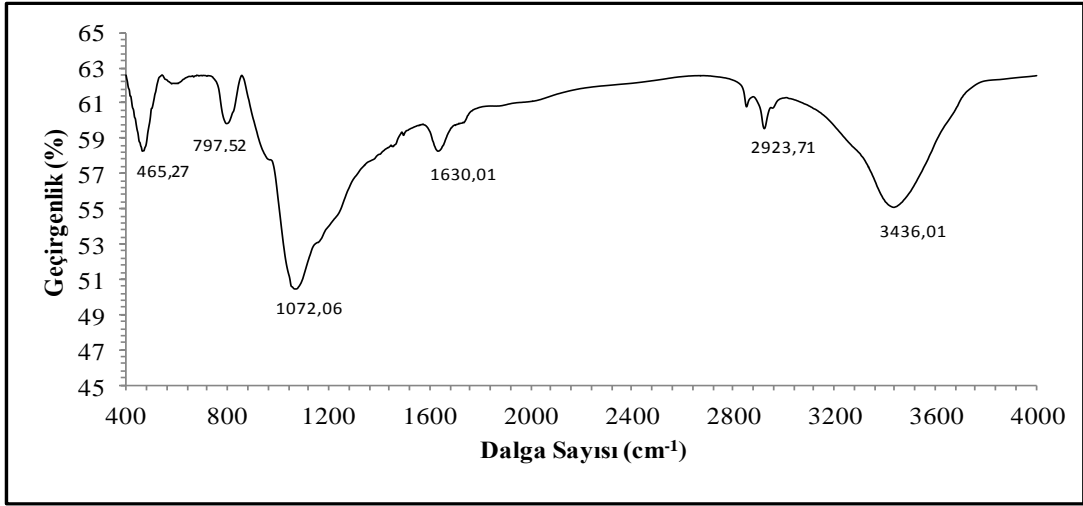
sayısında V=O gerilmesine ait karakteristik pik, 1100-1340 cm^{-1} aralığında C–N gerilmesi, 1500-1600 cm^{-1} aralığında aromatik C=C ve C=N gerilmeleri, 1610-1680 cm^{-1} aralığında alifatik C=C gerilmesi, 2850-3000 cm^{-1} aralığında alifatik C–H gerilmesi, 3010-3100 cm^{-1} aralığındaki aromatik C–H gerilmelerine ait vanadyum-porfirin kompleksinin karakteristik pikleri görülmektedir.

Şekil 5.12’de yer alan spektrumdaki 1072 cm^{-1} dalga sayısına karşılık gelen Si-O bağına ait pikin Şekil 5.13’de 1079 cm^{-1} de yer aldığı, yine Şekil 5.12’de yer alan spektrumdaki 3436 cm^{-1} dalga sayısına karşılık gelen Si-O-H pikinin Şekil 5.13’de 3436 cm^{-1} de yer aldığı ve bu piklerde adsorpsiyon sonrası belirgin bir genişlemenin meydana geldiği görülmektedir. Bu oluşumun ise Şekil 5.11’de yer alan vanadyum-porfirin kompleksinin yaklaşık olarak 800-1650 cm^{-1} aralığında ve 3200-3700 cm^{-1} aralığındaki karakteristik pikleri ile silika jelin bu aralıktaki karakteristik piklerinin örtüşmesi sonucu oluştuğu görülmektedir.

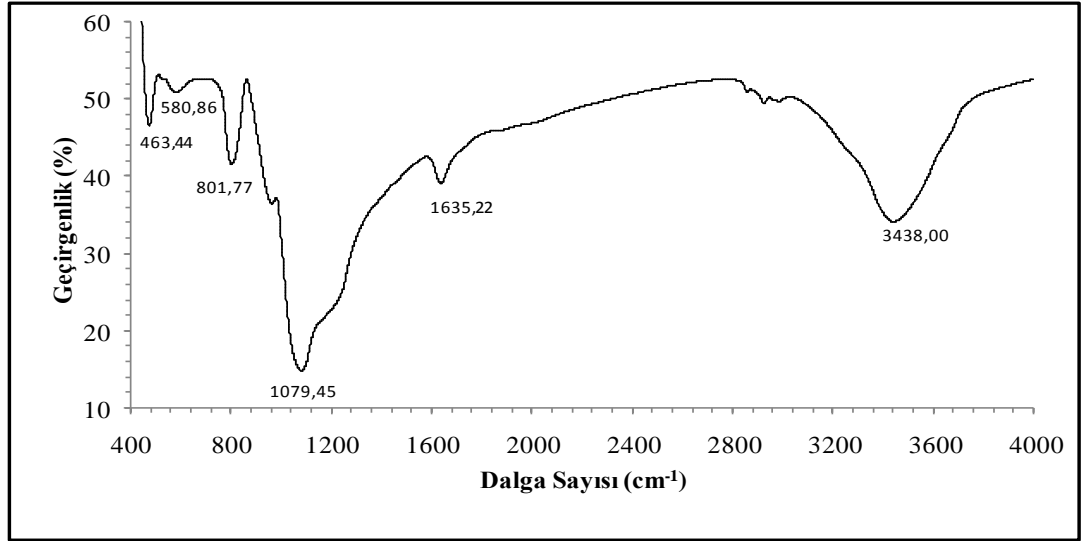
Şekil 5.14’te ise vanadyum-porfirin kompleksi, aktive edilmiş silika jel, adsorpsiyon sonrası silika jel’e ait FT-IR spektrumların birleştirilmiş hali verilerek sözü edilen pik örtüşmeleri gösterilmiştir.



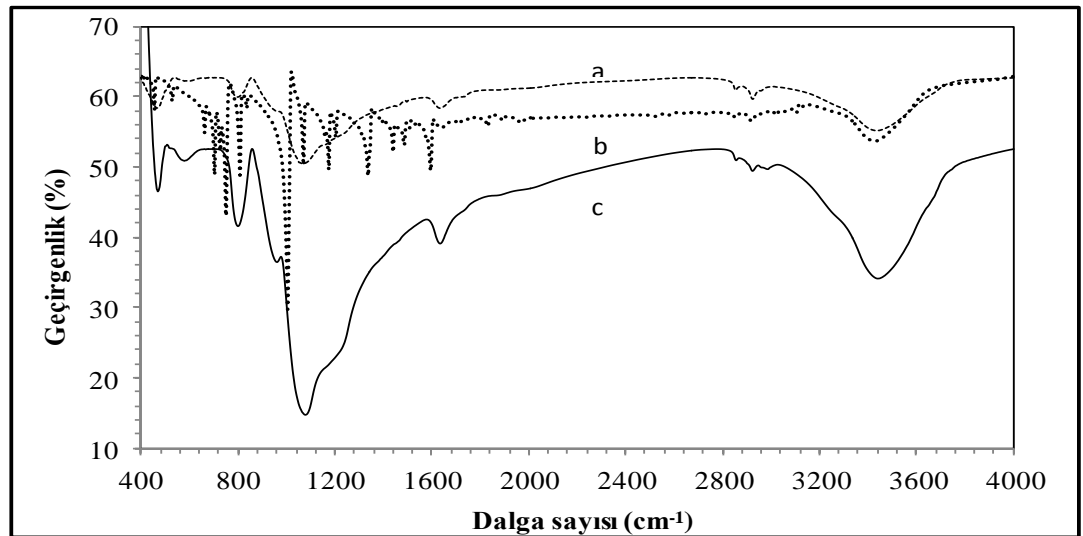
Şekil 5.11. Vanadyum-porfirin kompleksine ait FT-IR spektrumu



Şekil 5.12. Aktive edilmiş silika jel'e ait FT-IR spektrumu



Şekil 5.13. Adsorpsiyon sonrası silika jel'e ait FT-IR spektrumu



Şekil 5.14. Birleştirilmiş FT-IR spektrumları

5.5.8. Fuel-Oil örneklerindeki vanadyum-porfirin derişimine ait bulgular

Şekil 4.30'da şematik gösterimi verilmiş olan katı faz ekstraksiyon tekniği F-1 olarak kodlanan fuel-oil fraksiyonuna uygulanmış ve süzüntülerdeki vanadyum-porfirin kompleks derişimleri UV/VIS spektrometrisi ile tayini edilmiştir. Ayrıca; fuel-oil'e ait süzüntüdeki porfirin dışındaki diğer organik yapılara bağlı olarak ve/veya serbest halde bulunabilecek katyonik vanadyum türlerine ait toplam derişim ise; süzüntülerin, örneklere uygulanan mikrodalga parçalama tekniği ile çözünürleştirilmesinin ardından ICP/OES ile tayin edilmiştir.

Fuel-oil örneklerindeki vanadyum-porfirin kompleks derişimi ile tutunma yüzdesi Çizelge 5.20'de, eşdeğer vanadyum derişimi ve tutunma yüzdesi Çizelge 5.21'de, toplam vanadyum, porfirine bağlı vanadyum ve diğer vanadyum türlerine ait derişimler ise karşılaştırmalı olarak Şekil 5.22'de verilmiştir.

Çizelge 5.20. Fuel-oil (F-1)'deki vanadyum-porfirin kompleksinin tutunma miktarı (mM±s) (n=3)

	Başlangıç Derişimi	Süzüntüdeki Derişim	Reçinede Tutunan Derişim	Tutunma (%)
* Fuel-oil	0.472 ± 0.010	0.022 ± 0.002	0.450 ± 0.010	95.3 ± 1.7

*: *Derişim değerleri kalibrasyon eğrisi dışında kaldıklarından kloroform-diklorometan karşımı ile 100 kat seyreltme yapılarak tayin edilmiştir.*

Çizelge 5.20'de verilen kompleks derişiminden eşdeğer vanadyum derişimi kantitatif olarak Eşitlik 4.1'deki hesaplamada verilen oran ile hesaplanmış ve porfirine bağlı vanadyumun mg/L cinsinden derişimi belirlenmiştir.

Çizelge 5.21. Fuel-oil (F-1)'deki vanadyumun tutunma miktarı (mg/L±s) (n=3)

	Başlangıç Derişimi	Süzüntüdeki Derişim	Reçinede Tutunan Derişim	Tutunma (%)
Fuel-oil	24.06 ± 0.51	1.11 ± 0.10	22.94 ± 0.51	95.3 ± 1.7

ICP/OES tekniği kullanılarak fuel-oil örneklerindeki toplam miktarları belirlenmiş olan vanadyumun ne kadarının porfirine bağlı olduğu ve elde edilen süzüntülerin mikrodalga parçalama tekniği ile çözünürleştirilmesinin ardından ICP/OES tekniği tayini sonucunda elde edilen derişimler Çizelge 5.22’de verilmiştir.

Çizelge 5.22. Fuel-oil (F-1)’deki toplam vanadyum, porfirine bağlı vanadyum ve diğer vanadyum türlerine ait derişimler (mg/L±s)

	Toplam Vanadyum (ICP/OES)	Porfirine Bağlı Vanadyum (UV/VIS)	Diğer Vanadyum Türleri (ICP/OES)	Porfirine Bağlı Vanadyum (%)
Fuel-Oil	55.68 ± 3.88	22.94 ± 0.51	28.05±1.33	41.2

6. TARTIŞMA VE SONUÇ

İki aşamadan oluşan bu çalışmanın ilk aşamasında mikrodalga destekli çözünürleştirme ve indüktif eşleşmiş plazma-optik emisyon spektrometrisi (ICP/OES) teknikleri kombine edilerek benzin, kerosen, motorin ve fuel-oil'deki insan ve çevre sağlığı açısından tayini önem taşıyan eser elementlerin toplam derişimleri belirlenmiştir. İkinci aşamada ise; katı faz ekstraksiyon ve UV/VIS moleküler absorpsiyon spektrometrisi teknikleri ile, bu eser elementlerden toksisitesi ile biyoyararlığı halen tartışma konusu olan ve ham petrolün ve ağır petrol fraksiyonlarının metalik içeriğinin önemli bir kısmını oluşturan vanadyum elementinin porfirine bağlı türünün tayini gerçekleştirilmiştir.

Sunulan çalışmada, Çizelge 4.1'de verilen ve geniş bir zamanı kapsayan periyodik bir örnekleme basamağı uygulanarak ithal edilen bu petrol yakıtlarının geneli temsil etmesi sağlanmaya çalışılmıştır. Petrol yağı fraksiyonlarının oldukça çeşitli olması ve bu fraksiyonların da birbirinden çok küçük parametre farkları ile birbirinden ayırt edilebilmesi söz konusu olduğundan, toplanan örneklerin istenilen fiziksel özellikleri tam olarak taşıyıp taşımadıklarının belirlenmesi amacıyla yakıt örneklerine EPDK tarafından da kabul gören TSE ve ASTM metotları kullanılarak fiziksel görünüm, yoğunluk, kükürt içeriği, kinematik viskozite, bulutlanma noktası, parlama (alevlenme) noktası ve atmosferik damıtma testleri uygulanmıştır. Ayrıca; söz konusu petrol fraksiyonlarının sahip oldukları bağ yapıları ve fonksiyonel gruplar hakkında bilgi edinilebilmesi amacıyla FT-IR spektrumları alınmış ve elde edilen spektrumlar yorumlandığında bu örneklerin ana yapısını oluşturan düz zincirli hidrokarbonlara ait karakteristik pikler dışında yukarıda bahsi geçen katkı maddelerinden kaynaklanabilecek fonksiyonel gruplara ait piklere rastlanmamış olması yakıtlara bu tür yabancı katkıların eklenmediğini göstermektedir.

Sertifikalı referans madde (NIST SRM 1634c) kullanılarak optimize edilen mikrodalga parçalama işlemi (Şekil 4.14) ile sertifikalı değerler ile uyumlu sonuçlar elde edilmiş olup bu durum, başarılı bir çözünürleştirme işleminin gerçekleştirildiğini ortaya koymuştur. (Çizelge 5.9) Çözünürleştirme işleminin gerçek örneklere (benzin, kerosen, motorin, fuel-oil) uygulanmasının ve ICP/OES ile toplam element içeriklerinin tayininin ardından, element içeriği bakımından en zengin olan türün ağır bir petrol

fraksiyonu olan fuel-oil olduğu, fuel-oil'i sırasıyla motorin, kerosen ve benzin takip ettiği görülmüştür. (Çizelge 5.12) Bu yakıtlar, karbon zinciri uzunluğuna göre uzundan kısa zincirli olana doğru (diğer bir ifadeyle ağır yağdan hafif yağa doğru) sıralandığında aynı sıralamanın olduğu ve toplam element içeriği ile karbon zinciri uzunluğu arasında bir korelasyon bulunduğunu görülmüştür.

Çizelge 5.13'de ise dört yakıt türündeki ortalama toplam element içerikleri verilmiştir. Bu çizelgedeki ortalama element derişimleri üzerinden sonuçlar değerlendirildiğinde; toksik Pb ve Al elementleri; kerosen, motorin ve fuel-oil örneklerinde, toksisitesi net olarak bilinen As elementi ise benzin, motorin ve fuel-oil örneklerinde tayin edilmiştir. Toksik etkileri yanında biyoyararlılıkları da söz konusu olan V ve Ni elementleri sadece fuel-oil'de, Co elementi benzin ve motorin'de, Fe elementi motorin ve fuel-oil'de ve K ise dört yakıt türünün hepsinde tayin edilen metalik yapılardır. Cd, Cr ve Zn elementleri ise dört yakıt türünün tamamında tayin sınırının altındaki derişimlerde bulduklarından tayin edilememişlerdir. Çizelge'den anlaşılacağı üzere motorin ve fuel-oil örneklerinin, diğer yakıt türlerine göre toksik metal içeriği bakımından daha zengin oldukları görülmektedir.

Hafif araçlarda kullanılan önemli bir yakıt türü olan benzin, çalışmada tayini yapılan eser elementler yönünden en düşük içeriğe sahip olan yakıttır. Benzindeki ortalama element içerikleri için; $Co > K > As$ şeklinde sıralama yapmak mümkündür. Ülkemizde kullanılan benzin türlerinde Pb için sınır değer 5 mg/L olarak belirlenmiştir. Çalışmada kullanılan benzin örneklerindeki Pb derişiminin tayin sınırının altında bulunduğu görüldüğünden, kurşunsuz benzin olarak ülkemizde satılan ürünlerin standartlara uygun olduğu sonucu ortaya çıkmaktadır. Benzinde, kurşun elementinin yanında Al, Cd, Cr, Fe, Ni, V ve Zn gibi toksik ve yarı toksik elementler de tayin sınırının altındaki derişimlerde bulduklarından tayin edilemeyen diğer metalik yapılardır.

Ülkemizde yoğun biçimde kullanılan bir akaryakıt olan motorindeki toplam element içeriği sıralandığında; $Co > K > Pb > As > Fe > Al$ şeklinde bir sıralama elde edilmektedir. Motorin bünyesinde, toksik oldukları kesin olarak bilinen Pb, As ve Al gibi ağır metaller sırasıyla; 13.28 ± 1.77 , 5.71 ± 0.91 ve 2.81 ± 0.17 mg/L derişiminde buldukları görülmektedir. Söz konusu yakıtın ülkemizde en fazla kullanılan petrol kökenli yakıt olduğu düşünüldüğünde bu tür toksik metallerin egzoz emisyonları ile çevreye azımsanmayacak ölçüde yayıldıkları ortaya çıkmaktadır.

Gazyağı olarak da bilinen kerosendeki ortalama element içerikleri için, $K > Pb > Al$ şeklinde bir sıralama oluşmaktadır. Kerosen örneğinde As, Cd, Co, Cr, Fe, Ni, V ve Zn elementleri ise, tayin sınırının altındaki derişim değerlerinde bulduklarından tayin edilememiştir. Bu yakıt türünde de, Al ve Pb gibi toksik metallerin varlığı yağılan tayin işlemi ile ortaya koyulmuştur. Bu yakıtın da diğerleri gibi yanma ünitelerinde yanması sonucunda toksik nitelikteki metalik salınımlar meydana gelmekte ve toksik metaller yanma ürünü olarak atmosfere salınmaktadır. Bu durum, ağır metal toksisitesi bakımından bu yakıtın da masum olmadığını göstermektedir. Literatürde kerosende toplam element analizi konusunda bu kapsamda bir çalışmaya rastlanmadığından elde edilen derişim değerleri literatür ile karşılaştırılamamıştır. Bu nedenle kerosendeki toplam eser element analizi konusunda literatüre katkı sağlamaktadır.

Ağır petrol fraksiyonlarından olan fuel-oil'deki ortalama element içeriği büyükten küçüğe doğru sıralandığında; $V > Ni > Fe > Al > Pb > K > As$ şeklinde bir sıralama elde edilmektedir. Bu yakıt türünde Cd, Co, Cr ve Zn ise tayin sınırının altındaki derişimlerde bulduklarından tayin edilememiştir. Görüleceği üzere, vanadyum ve nikel elementlerinin fuel-oil'de yüksek derişimlerde bulunuyor olması, bu metalik yapıların petrolün ana metalik bileşenlerinden olduğu fikrini desteklemektedir. Vanadyum elementinin fuel-oil'de ortalama 61.53 mg/L gibi yüksek derişimlerde bulunuyor olması bu yakıtın yanma ürünü içerisinde vanadyum türünün oldukça yüksek derişimde bulunacağını ve dolayısıyla insan ve çevre sağlığı açısından risk oluşturacağı gösteren bir işaret olarak değerlendirilmektedir. Fuel-oil'in bünyesinde bulunan ve toksisiteyi tartışma götürmeyen Al, Pb ve As elementleri de sırasıyla 15.62 ± 1.57 , 9.84 ± 1.11 ve 6.71 ± 1.04 mg/L gibi derişimlere kadar ulaştığı görülen diğer önemli toksik metallerdir. Genel olarak değerlendirildiğinde bu yakıt türünün çalışmada kullanılan diğer petrol fraksiyonlarına göre oldukça yüksek derişimlerde toksik ve yarı toksik ağır metalleri barındırıyor olması yanma sonucunda ciddi miktarlarda toksik metalik salınımlara yol açacağını göstermektedir. Bu yakıtın ülkemizde özellikle kış aylarında yoğun olarak kullanıldığı düşünüldüğünde yanma sonucunda atmosfere verilen yanma ürünleri içerisinde bu toksik metallerin yoğun olarak bulunacağı ve orta vadede insan sağlığını tehdit eden problemler oluşturacağı bir gerçektir. Söz konusu yakıt, birçok Avrupa ülkesinde insan ve çevre sağlığı açısından zararlı olduğu kabul edildiğinden pek fazla kullanım alanı bulamamıştır. Fuel-oil'in ülkemiz de ve Avrupa

lkeleri dışındaki ülkelerde ısınma ve elektrik üretimi gibi amaçlarla kullanılıyor olmasından dolayı literatürde bu yakıt üzerindeki çalışmaların sayısını sınırlamaktadır.

Petrol yakıtlarındaki toplam eser element derişimlerinden anlaşılacağı üzere V, Ni, Al, Pb ve As elementleri başta olmak üzere ağır metallerin bu tür yakıtların bünyesinde önemli miktarda yer aldığı grlmektedir. Bu durum, petrol kaynaklı yakıtların kullanımının insan ve evre sağlığı açısından orta ve uzun vadede zararlı etkilere yol açabileceği düşüncesini güçlendirmektedir. Çalışmada kullanılan akaryakıt örneklerindeki eser element içerikleri literatür ile karşılaştırıldığında ise, literatür değerleri ile çalışmamızda elde edilen değerlerin farklılıklar gösterdiği ve ülkemizde kullanılan akaryakıtların nispeten ağır metal içeriklerinin literatürdeki aynı tip akaryakıtlara göre daha yüksek olduğu görülmüştür. Bu durum, özellikle ülkemizde kullanılan petrol kökenli yakıtlardaki eser element içeriklerinin tayininin ne kadar gerekli ve önemli olduğunu göstermektedir. Petrol kaynaklı yakıtların element kompozisyonlarının farklılık göstermeleri, bu akaryakıtların dünyada oldukça farklı coğrafyalarda çıkarılan ham petrolerden üretiliyor olmalarından ve üretim, depolama, taşıma gibi faaliyetler sonucunda da yapılarına ağır metallerin kirlilik olarak karışabilmesi gibi durumlardan ileri gelmektedir. Ülkemizde akaryakıt türlerinde Pb dışındaki diğer toksik ağır metaller için herhangi kısıtlayıcı bir sınır değer koyulmamış olması, sunulan çalışmada elde edilen verilerin ileride ilgili otoriteler tarafından akaryakıt türlerindeki toksik ağır metal içeriği konusunda yapılacak bir sınırlayıcı düzenleme için bir kaynak oluşturabileceğini göstermektedir.

Çalışmanın ikinci aşamasını ise, vanadyum derişimi yönünden oldukça zengin olduğu belirlenen fuel-oil fraksiyonundaki (F-1) vanadyum-porfirin komplekslerinin tayini oluşturmaktadır. Yapılan toplam element analizi sonucunda F-1 kodlu fuel-oil örneklerindeki toplam vanadyum derişiminin 55.68 ± 3.88 mg/L olduğu belirlenmiştir. Bu sebeple literatür araştırmaları sonucunda bu elementin ham petrol içerisinde en baskın olarak porfirin kompleksleri halinde bulunma eğiliminde olduğu bilgisinden yola çıkılarak; fuel-oil'deki söz konusu komplekslerin direkt olarak ayrılması ve tayini için katı faz ekstraksiyon tekniği ile UV/VIS moleküler absorpsiyon spektrometrisinin kombine edildiği bir analitik metot geliştirilmiştir. Bu amaçla; adsorban miktarı, örnek derişimi, örnek hacmi, akış hızı ve matris etkisi gibi parametreler optimize edilmiştir.

Katı faz ekstraksiyon basamağında kullanılacak en uygun adsorban reçine miktarını belirlemek amacıyla farklı miktarlarda silika jel kullanılarak kloroform-diklorometan (1:1) karışımı ile şartlandırılan kolonlardan 1.0×10^{-2} mM derişimindeki vanadyum-porfirin kompleks çözeltisi geçirilmiş ve süzüntüye geçen (adsorbe olmadan geçen) kompleks derişimi UV/VIS spektrometrisi ile tayin edilmiştir. 1.0-4.0 g reçine değerlerinde çalışıldığında bu reçine miktarlarının ayırma için yeterli olmadıkları, reçine miktarı 5.0 ve 6.0 g yapıldığında süzüntüdeki kompleks derişiminin 0.54×10^{-3} mM olduğu ve kolonda % 90'ın üzerinde (% 94.6) bir tutunma sağlandığı görülmüştür. Ayırma işleminin az miktarda reçine kullanılarak gerçekleştirilmesi amaçlandığından 6.0 g yerine 5.0 g reçine miktarı esas alınmış ve sonraki optimizasyon işlemlerinde bu reçine miktarı kullanılmıştır. (Çizelge 5.14)

Katı faz ekstraksiyon işlemine analit derişiminin etkisini belirlemek amacıyla kloroform-diklorometan (1:1) karışımında 0.5×10^{-2} mM ile 10.0×10^{-2} mM derişim aralığında hazırlanmış olan vanadyum-porfirin kompleks çözeltisi kullanılmıştır. 5.0 g silika jel doldurulmuş kolondan geçirilen farklı başlangıç derişimlerine sahip kompleks çözeltilerinin süzüntüye geçen kısımlarındaki kompleks derişimleri UV/VIS tekniği ile tayin edilmiştir. Adsorban miktarı optimizasyonunda da kullanılan 1.0×10^{-2} mM başlangıç derişimine sahip çözelti kolondan geçirildikten sonra süzüntüdeki kompleks derişimi 0.54×10^{-3} mM olarak bulunmuştur. Bu ise % 94.6 oranında bir tutunmaya karşılık gelmektedir. Daha yüksek başlangıç derişimlerinde ise reçinenin adsorpsiyon kapasitesi aşıldığından tutunma oranı % 81.8'e kadar gerilemiştir. Bu nedenle en uygun örnek çözelti derişiminin 1.0×10^{-2} mM olduğu sonucuna varılmıştır. (Çizelge 5.15)

Örnek çözelti hacminin belirlenmesi amacıyla 5.0 g silika jel doldurulmuş kolondan 1.0, 2.0, 3.0, 3.5 ve 4.0 mL hacminde ve 1.0×10^{-2} mM derişimindeki vanadyum-porfirin çözeltisi geçirilmiştir. Elde edilen süzüntülerdeki kompleks derişimleri UV/VIS spektrometrisi tekniği ile tayin edilmiştir. 2.0 mL örnek hacminin kullanıldığı uygulamada süzüntüdeki vanadyum-porfirin kompleks derişiminin 0.31×10^{-3} mM olduğu ve bu değer ise kolonda % 96.9 oranında bir tutunmanın gerçekleştiğini göstermektedir. Örnek hacmi 4 mL'ye kadar artırıldığında kolondan daha uzun süreli örnek akışı olmasına bağlı olarak adsorbe olan türlerin bir bölümünün sürüklenerek kolonu terk etmesi sonucu kolonda tutunma oranı % 79.2'ye kadar düştüğü gözlenmiş ve en uygun çözelti hacminin 2.0 mL olduğu sonucuna varılmıştır. (Çizelge 5.16)

Örnek akış hızı optimizasyonu için ise; bir peristaltik pompa kullanılmıştır. 5.0 g silika jel doldurulmuş kolonlardan 2.0 mL hacminde ve 1.0×10^{-2} mM derişimdeki vanadyum-porfirin çözeltisi 0.5-1.0-2.0-3.0-3.5 mL/dk akış hızlarında geçirilmiştir. 1.0 mL/dk akış hızında geçirilen örneğe ait olan süzüntüde 0.20×10^{-3} mM derişiminde vanadyum-porfirin kompleksinin bulunduğu belirlenmiştir. Bu derişim değeri kolonda % 98.0 oranında tutunmanın meydana geldiğini göstermiştir. Akış hızı 3.5 mL/dk'ya kadar artırıldığında ise, kolonda hızlı bir akış gerçekleştiğinden reçine üzerinde adsorbe olmuş türlerin bir kısmı sürüklenerek süzüntüye geçmiş ve tutunma yüzdesi % 90.8'e kadar gerilemiş olup, ayırma işlemi için en uygun akış hızının 1.0 mL/dk olduğu sonucuna varılmıştır. (Çizelge 5.17)

Hidrokarbonca zengin yağ matriksinin tutunma üzerine nasıl bir etkisinin olduğunu açıklamak amacıyla 0.5×10^{-2} ile 10×10^{-2} mM derişim aralığında vanadyum-porfirin içeren benzin örnekleri hazırlanarak optimize ayırma koşullarında kolondan geçirilmiştir. 1.0×10^{-2} mM derişiminde vanadyum porfirin içeren benzin örneğine ait süzüntüdeki kompleks derişimi 0.51×10^{-3} mM olarak tayin edilmiş olup bu derişim değerinin ise % 94.9 oranında bir tutunmaya karşılık geldiği görülmüştür. Vanadyum-porfirin derişiminin 10×10^{-2} mM'a kadar (10 kat) artırılması ile birlikte süzüntüdeki kompleks derişimi 14.2×10^{-3} mM ve tutunma oranı % 85.8 olarak tayin edilmiştir. Sonuç olarak; başlangıç derişiminin 10 kat artırılması tutunma yüzdesinde % 9.1'lik bir azalmaya neden olmuştur ki bu değer, petrol yağı matriksinin ayırma işlemi üzerine yüksek derecede olumsuz bir etkisinin bulunmadığını göstermiştir. Ayrıca; vanadyum-porfirin model çözeltisi ile yapılan derişim optimizasyonu işlemlerinde ise 1.0×10^{-2} mM ve 10×10^{-2} mM çözelti derişimleri için aynı şartlardaki tutunma oranlarının sırasıyla % 94.6 ve % 81.8 olarak belirlendiği göz önüne alındığında buradada derişimin yaklaşık 10 katına kadar artırılmasının % 12.8'lik bir azalmaya neden olduğu görülmektedir. Buradan her iki matriksin, tutunma mekanizmasında benzer davranış sergilediği ve optimizasyon işlemlerinde petrol yağı matriksli bir çözelti yerine kloroform-diklorometan (1:1) karışımında hazırlanmış vanadyum-porfirin çözeltisinin kullanılmasının olumsuzluğa neden olmadığını ortaya koymaktadır. (Çizelge 5.18)

Şekil 4.30'da verilen optimize edilmiş koşullarda kloroform-diklorometan (1:1) ile 100 kat seyreltilen fuel-oil (F-1) örnekleri kolona verilmiştir. Elde edilen süzüntülerin UV/VIS spektrometrisi tekniği ile 421.9 nm dalga boyunda üç tekrar ölçümü ile

tainleri yapılmış olup sonuçlar Çizelge 5.20’de verilmiştir. Çizelge incelendiğinde fuel-oil örneklerindeki vanadyum-porfirin komplekslerinin tutunma oranlarının % 95.3 olduğu görülmektedir. Bu tutunma oranları ayırma ve tayin basamaklarının başarılı bir şekilde optimize edildiğini göstermektedir. Çizelge 5.20’deki porfirin-vanadyum kompleks derişimlerinden bu kompleksin yapısında yer alan eşdeğer vanadyum elementi derişimi ise kantitatif olarak Eşitlik 4.1’deki hesaplama sonucunda bulunan değer kullanılarak mg/L cinsinden hesaplanmıştır. Elde edilen vanadyum derişim değerleri ise Çizelge 5.21’de verilmiştir. Çizelge 5.21 incelendiğinde fuel-oil’deki porfirine bağlı vanadyum derişiminin 22.94 ± 0.51 mg/L olarak bulunduğu sonucuna varılmıştır. Çizelge 5.22’de ise fuel-oil (F-1) örneğindeki ICP/OES ile tayin edilen toplam vanadyum derişimi ile SPE-UV/VIS kombinasyonu ile tayin edilen porfirine bağlı vanadyum derişimleri karşılaştırılmış olup ve fuel-oil (F-1) örneğindeki toplam vanadyumun % 41.2’lik kısmını vanadyum-porfirin komplekslerinin oluşturduğu; kalan kısmı ise vanadyumun porfirin dışındaki çeşitli organik yapılarla yapmış olduğu kompleksler ve bazı katyonik vanadyum türleri (özellikle V^{5+}) gibi oldukça çeşitli yapıların oluşturacağı sonucuna varılmıştır. Elde edilen bu sonuçlar, çalışmanın çıkış noktası olan “ham petrol ve ağır petrol fraksiyonlarının yapısında bulunan vanadyum elementinin en sık karşılaşılan formunun genellikle porfirin kompleksleri olduğu” varsayımının doğruluğunu ortaya koymaktadır. Çalışmamızda, ham petrolden elde edilen bir fraksiyon olan fuel-oil’in en yüksek vanadyum içeriğine sahip olmasına rağmen bu içeriğin % 41.2’sinin porfirine bağlı vanadyum türü olduğu, literatürde verilen çalışmalara [134,135] benzer şekilde toplam vanadyum derişimi ile vanadyum-porfirin derişimi arasında belirgin bir korelasyonun bulunmadığı görülmüştür.

Sonuç olarak;

- Petrol kökenli yakıtlardaki toplam element içeriklerinin ve özellikle de toksik etkilere neden olan metalik türlerin tayininin insan ve çevre sağlığı açısından oldukça önemli olduğu bilinmesine rağmen, ülkemizde yoğun olarak kullanılan motorin, benzin, kerosen ve fuel-oil gibi petrol kaynaklı yakıtların toplam element profillerinin aynı bilimsel çalışma içerisinde etkili ve kolay uygulanabilir yöntemlerle tayin edildiği bu kapsamda bir çalışmanın yapılmamış olması;
- Literatür özetlerinde (Bölüm 3.1) verilen mikrodalga destekli çözünürleştirme programlarının, çalışmamızda kullanılan yakıt örneklerine ön deneme amaçlı olarak

uygulanması sonucunda bu çözünürleştirme programlarının etkin çözünürleştirme sağlamadıkları görülerek, çözünürleştirme parametrelerinin yeniden optimize edilmesi ile geliştirilen mikrodalga destekli çözünürleştirme işleminin, Petrol Analiz Laboratuvarları tarafından da ağır metal tayininde rutin olarak kullanılabilir bir örnek hazırlama basamağı haline getirilmiş olması;

- Benzin, motorin, kerosen ve fuel-oil türü petrol yakıtlarında bulunan ve henüz bir sınır derişim değeri belirlenmemiş olan ağır metaller için, ilgili otoritelerce ileride yapılması muhtemel olan sınırlayıcı yasal düzenlemelere kaynak oluşturabilecek verileri içeriyor olması gibi faktörlerden dolayı, yakıtlarda önemli ağır metallerin tayininin gerçekleştirilmiş olduğu çalışmanın birinci aşaması bu çalışmanın etki değerini artırmaktadır.
- Çalışmanın ikinci aşamasında; vanadyum derişimi yönünden oldukça zengin olan fuel-oil fraksiyonlarında vanadyum-porfirin bileşiklerinin SPE-UV/VIS tekniklerinin kombinasyonu ile ayrılması ve tayini gerçekleştirilmiştir.
- Literatür incelendiğinde, metaloporfirin komplekslerinin ayrılması ve tayinine dayanan çalışmaların sadece ham petrol örneklerinde yapılmış olması;
- Ham petrolden elde edilen ve üretiminden kullanımına kadar geçen süreçte insan ve çevre ile ham petrole göre daha fazla temasta bulunan diğer fraksiyonlarda ise böyle bir çalışmanın yapılmamış olması;
- Ham petrolde yapılan çalışmalarda; genellikle çözgen ekstraksiyonu, soxhlet ekstraksiyonu, SARA yöntemi, vakum süblimasyonu gibi fraksiyonlama teknikleri ile elektrotermal buharlaştırma teknikleri ile ayırma işlemlerinin gerçekleştirildiği, ancak petrol kökenli yakıtlarda ise SPE-UV/VIS tekniklerinin kombinasyonu ile vanadyum-porfirin komplekslerinin ayrılması ve tayininin konu edildiği benzer bir çalışmaya rastlanmamış olması gibi faktörler, sunulan çalışmanın ikinci aşamasının da farklılığını ve orjinalitesini ortaya koymaktadır.

7. KAYNAKLAR

- [1] M. Biesaga et al., *Porphyryns are in analytical chemistry. A review*, **Talanta** 51 (2000) 209-224.
- [2] A.M. del C. Batlle, *Porphyryns, porphyrias, cancer and photodynamic therapy - a model for carcinogenesis*, *journal of photochemistry and photobiology*, **Biology** 20 (1993) 5–22.
- [3] J.W. Albers, J.K. Fink, *Porphyric neuropathy*, **Muscle Nerve** 30 (2004) 410–422.
- [4] J.H. Garry, G.E. Handwerk, *Petroleum Refining Technology and Economics, 4th Ed.*, Marcel Deccer Inc., New York, 2001, 441.
- [5] B. Dudley, *World oil production report*, BP statistical review of world energy, London, 2011, 7-8.
- [6] Enerji Piyasası Düzenleme Kurumu, *Petrol ithalatı ilk dokuz aylık raporu*, Ankara, 2010.
- [7] Gümrük ve Ticaret Bakanlığı Gümrükler Genel Müdürlüğü, *Türk Gümrük Tarife İzahnamesi*, Fasıl:27, 2011.
- [8] M.G.A. Korn et al., *Atomic spectrometric methods for the determination of metals and metalloids in automotive fuels*, **Talanta** 73 (2007) 1–11.
- [9] L.K. Mahan, S. Stump, *S. Krause's food, nutrition and diet therapy*, Saunders Company, Philadelphia, 1996. 42-47.
- [10] Anonymous, *Food and Nutrition-Dietary Reference Intakes*, The National Academies Press, Washington, 2001.
- [11] S.J. Kumar, S. Gangadharan, *Determination of trace elements in naptha by inductively coupled plasma mass spectrometry using water-in-oil emulsions*, **J. Anal. Atom. Spectrometry** 14 (1999) 967-971.
- [12] P.D. Lima, *Genotoxic effect of aluminum chloride in cultured human lymphocytes treated in differebtphases of cell cycle*, **Food Chem Toxicol.** 45 (2007) 1154-1159.
- [13] M.N. Rashed, *Fruit stones from industrial waste for the removal of lead ions from polluted water*, **Environmental Monitoring Assess.** 119 (2006) 31-41.
- [14] C. Baird, F.M. Cann, *Environmental Chemistry, third ed.*, W.H. Freeman, New York, 2005.

- [15] G. Bertin, D. Averbeck, *Cadmium: Cellular effects, modifications of biomolecules, modulation of DNA repair and genotoxic consequences. A review*, **Biochimie**. 88 (2006) 1549-1559.
- [16] C.K. Jain, I. Ali, *Arsenic: Occurrence, toxicity and speciation techniques*, **Water Research**, 34 (2000) 4304-4312.
- [17] Mf. Hughes, *Biomarkers of exposure: A case study with inorganic arsenic*, **Environ. Health Perspect.** 114 (2006) 1790-1793.
- [18] J.F. Reichard et al., *Low-Dose arsenic exposure induces loss of DNA methylation*, **Biochem Biophys Res Commun.** 352 (2007) 188-192.
- [19] A. Gonzalvez et al., *A review of non-chromatographic methods for speciation analysis*, **Analytica Chimica Acta** 636 (2009) 129-157.
- [20] Anonim, *İnsan sağlığını etkileyen faktörler*, Türk Tabipler Birliği Raporu, Ankara, 2004.
- [21] H. Tapiero et al., *Trace elements in human physiology and pathology. Copper*, **Biomedicine&Pharmacotherapy** 57 (2003) 386-398.
- [22] D.S.S. dos Santos et al., *Determination of Mo and V in multiphase gasoline emulsions by electrothermal atomic absorption spectrometry*, **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy** 61 (2006) 592-595.
- [23] S.C. Anderson, *Clinical Chemistry, concepts and applications*, The McGraw Hill Company, USA, 2003, 600-611.
- [24] Anonymous, *Gasoline Additive MMT*, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C., 2007, 1-11.
- [25] D.J. Butcher, *Speciation of methylcyclopentadienyl manganese tricarbonyl and its derivatives: a review*, **Appl. Spectros. Rev.** 37 (2002) 1-17.
- [26] B.Hileman, *The environment and Parkinson's*, **Chem.&Engineer News** 79 (2001) 35-37.
- [27] M. Vale et al., *Method development for the determination of nickel in petroleum using line-source and high resolution continuum-source graphite furnace atomic absorption spectrometry*, **Microchemical Journal** 77 (2004) 131-140.
- [28] D. Schaumlöffel, *Nickel species: Analysis and toxic effects*, **Journal of Trace Elements in Medicine and Biology** 26 (2012) 1-6.
- [29] S. Puntarulo, *Iron, oxidative stress and human health*, **Molecular Aspects of Medicine** 26 (2005) 299-312.

- [30] L. Lopez, S. Lo Monaco, *Geochemical implications of trace elements and sulfur in the saturate, aromatic and resin fractions of crude oil from the Mara and Mara Oeste fields, Venezuela*, **Fuel** 83 (2004) 365-374.
- [31] D. Rehder, *Biological and medicinal aspects of vanadium*, **Inorganic Chemistry Communications** 6 (2003) 604–617.
- [32] B. Skrbic et al., *Mobility of heavy metals originating of bombing industrial sites*, **J. Environ. Sci Health** 37 (2002) 7-16.
- [33] B.F. Harland, *Is vanadium of human nutritional importance yet?* **J. American Diet Assoc.** (1994) 891-894.
- [34] E.J. Baran, *Model studies related to vanadium biochemistry: Recent advances and perspectives*, **J. Braz. Chem. Soc.** 14 (2003) 878-888.
- [35] J.P. Fawcett et al., *Oral Vanadyl sulphate does not affect blood cells, viscosity or biochemistry in humans*, **Pharmacol. Toxicol.** 80 (2007) 202-206.
- [36] M. Biswajit et al., *Vanadium-an element of atypical biological significance*, **Toxicology Letters** 150 (2004) 135-143.
- [37] J.O. Nriagu, *Vanadium in the environment*, Wiley, New York, 1998, 317-345.
- [38] E. Sabbioni et al., *Cellular retention cytotoxicity and morphological transformation by vanadium (IV) and vanadium (V) in balb/3t3 cell lines*, **Carcinogenesis** 12 (1991) 47-52.
- [39] E. de Oliveira, *Sample preparation for atomic spectroscopy*, **J. Braz. Chem. Soc.** 14 (2003) 171-177.
- [40] R.C. de Campos et al., *Determination of copper, iron, lead and nickel in gasoline by electrothermal atomic absorption spectrometry using three component solutions*, **Spectrochimica Acta Part B** 57 (2002) 15–28.
- [41] Z. Kowalewska et al., *Cu determination in crude oil distillation products by atomic absorption spectrometry after analyte transfer to aqueous solution*, **Spectrochimica Acta Part B:Atomic Spectroscopy** 60 (2005) 351-359.
- [42] G.P. Brandao et al., *Determination of mercury in gasoline by cold vapor atomic absorption spectrometry with direct reduction in microemulsion media*, **Spectrochimica Acta Part B:Atomic Spectroscopy** 60 (2005) 625-631.
- [43] M.A. Vieira et al., *Non-chromatographic atomic spectrometric methods in speciation analysis: A review*, **Spectrochimica Acta Part B** 64 (2009) 459-476.

- [44] J.L. Guzman et al., *Simultaneous Extraction of Arsenic and Selenium Species From Rice Products by Microwave-Assisted Enzymatic Extraction and Analysis by Ion Chromatography-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry*, **J. Agric. Food Chem.** 57 (2009) 3005-3013.
- [45] L.S.G. Teixeira et al., *Determination of copper, iron, nickel, and zinc in ethanol fuel by flame atomic absorption spectrometry using on-line preconcentration system*, **Separation Science and Technology** 40 (2005) 2555-2565.
- [46] M.G.A. Korn et al., *Separation and preconcentration procedures for the determination of lead using spectrometric techniques: A review*, **Talanta** 69 (2006) 16-24.
- [47] P.S. Roldan et al., *Determination of Cu, Ni, and Zn in fuel ethanol by FAAS after enrichment in column packed with 2-aminothiazole-modified silica gel*, **Anal. Bioanal. Chem.** 375 (2003) 574-577.
- [48] E.M.M. Flores et al., *Sample preparation techniques based on combustion reactions in closed vessels – A brief overview and recent applications*, **Spectrochimica Acta Part B** 62 (2007) 1051-1064.
- [49] G. Somer, A.N. Ünlü, *The effect of acid digestion on the recoveries of trace elements: Recommended policies for the elimination of losses*, **Turk. J. Chem.** 30 (2006) 745-753.
- [50] M. Wasilewska et al., *Efficiency of oxidation in wet digestion procedures and influence from the residual organic carbon content on selected techniques for determination of trace elements*, **J. Anal. At. Spectrom.** 17 (2002) 1121-1125.
- [51] J. M. Trindade et al., *Arsenic determination in gasoline by hydride generation atomic absorption spectroscopy combined with a factorial experimental design approach*, **Fuel** 85 (2006) 2155–2161.
- [52] P. Kulkarni et al., *Microwave assisted extraction of rare elements from petroleum refining catalysts and ambient fine aerosols prior to inductively coupled plasma-mass spectrometry*, **Analytica Chimica Acta** 581 (2007) 247-259.
- [53] M.Yaman, *The improvement of sensitivity in lead and cadmium determinations using flame atomic absorption spectrometry*, **Analytical Biochemistry** 339 (2005) 1-8.

- [54] J.L. Burguera et al., *Determination of aluminum by electrothermal atomic absorption spectroscopy in lubricating oils emulsified in a sequential injection analysis system*, **Talanta** 68 (2005) 179–186.
- [55] F.A. Settle, *Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry*, Prentice Hall, New Jersey, 1997, 481-500.
- [56] C.C. S Onyeso, Southwest Joint Regional Meeting of the American Chemical Society, Memphis, Nov. 1–4, (2005), pp57-61.
- [57] R.M. de Souza et al., *Determination of refractory elements in used lubricating oil by ICP-OES employing emulsified sample introduction and calibration with inorganic standards*, **Anal. Sci.** 20 (2004) 351–355.
- [58] J.L. Todoli, J.M. Mermet, *Sample introduction systems for the analysis of liquid microsamples by ICP-AES and ICP-MS*, **Spectrochimica Acta Part B** 61 (2006) 239-283.
- [59] G. Grindlay et al., *A microwave assisted desolvation system based on the use of a TM010 cavity for inductively coupled plasma based analytical techniques*, **J. Anal. At. Spectrom.** 20 (2005) 455–461.
- [60] A. Kot, J. Namiesnik, *The role of speciation in analytical chemistry*, **Trends in Analytical Chemistry** 19 (2000) 69-79.
- [61] D.M. Templeton et al., *IUPAC Guidelines for Terms Related to Speciation of Trace Elements*, **Pure and Applied Chemistry** 72 (2000) 1453-1470.
- [62] J.A. Caruso, M.M. Bayon, *Elemental speciation studies-new directions for trace metal analysis*, **Ecotoxicology And Environmental Safety** 56 (2003) 148-163.
- [63] J. A. Caruso et al., *Group assessment:Elemental speciation*, **Ecotoxicology And Environmental Safety** 56 (2003) 32-44.
- [64] S.Erdoğan, “Çeşitli kayısı örneklerinde bakır türleştirmesi”, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2008.
- [65] A. Gonzalez et al., *A review of non-chromatographic methods for speciation analysis*, **Analytica Chimica Acta** 636 (2009) 129-157.
- [66] P.L. Buldini et al., *Recent applications of sample preparation techniques in food*, **Journal of Chromatography A** 975 (2002) 47-70.
- [67] M.T. Wright et al., *Critical evaluation of ability of sequential extraction procedures to quantify discrete forms of selenium in sediments and soils*, **Environ. Sci. Technol.** 37 (2003) 4709-4716.

- [68] M.M. Silva et al., *Feasibility of using solid sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry for speciation analysis of volatile and non-volatile compounds of nickel and vanadium in crude oil*, **Talanta** 71 (2007) 1877–1885.
- [69] E.J.M. Temminghoff et al., *Determination of the chemical speciation of trace metals in aqueous systems by the Wageningen Donnan Membrane Technique*, **Analytica Chimica Acta** 417 (2000) 149-157.
- [70] H.P. van Leeuwen et al., *Dynamic Speciation Analysis and Bioavailability of Metals in Aquatic Systems*, **Environ. Sci. Technol.** 39 (2005) 8545-8556.
- [71] A.Karatepe, “*Chromosorb-105 reçinesi ve mebran filtre kullanılarak bazı eser elementlerin zenginleştirilmesi ve türlemesi*”, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 2006.
- [72] E. Pehlivan, D. Kara, *Iron speciation by solid phase extraction and flame atomic absorption spectrometry using N,N'-bis-(2-hydroxy-5-bromobenzyl)-2-hydroxy-1,3-diiminopropane*, **Microchimica Acta** 158 (2007) 137-144.
- [73] Z.L. Chen, G. Owens, *Trends in speciation analysis of vanadium in environmental samples and biological fluids—A review*, **Analytica Chimica Acta** 607 (2008) 1–14.
- [74] Anonymous, *Sample Preparation, Solid Phase Extraction*, Macherey-Nagel Catalogue, 2004, 184-241.
- [75] T. Rao et al., *Styrene-Divinyl Benzene Copolymers: Synthesis, Characterization and their role in inorganic trace analysis*, **Critical Reviews in Analytical Chemistry** 34 (2004) 177-193.
- [76] M. Moors et al., *Analyte isolation by solid-phase extraction (SPE) on silica-bonded phases - classification and recommended practices*, **Pure and Applied Chemistry** 66 (1994) 277-304.
- [77] M.D.K. Ingall et al., *Surface functionalization and imaging using monolayers and surface-grafted polymer layers*, **J.Am.Chem.Soc.** 121 (1999) 3607-3613.
- [78] J.R. Dean, *Extraction Methods For Environmental Analysis, Solid phase extraction (Chapter-4)*, Wiley, UK, 1998, 37-38.
- [79] M.A.A. Akl et al., *Organically modified silica gel and flame atomic absorption spectrometry: employment for separation and preconcentration of nine trace heavy metals for their determination in natural aqueous systems*, **Microchemical Journal** 78 (2004) 143-156.

- [80] T. Madrakian et al., *Solid-phase extraction method for preconcentration of trace amounts of some metal ions in environmental samples using silica gel modified by 2,4,6-trimorpholino-1,3,5-triazin*, **Journal of Hazardous Materials** 160 (2008) 468-472.
- [81] X. Huang et al., *Tris(2-aminoethyl) amine functionalized silica gel for solid-phase extraction and preconcentration of Cr(III), Cd(II) and Pb(II) from waters*, **Journal of Hazardous Materials** 157 (2008) 154-160.
- [82] E. Mladenova et al., *Column solid phase extraction and determination of ultra-trace Au, Pd and Pt in environmental and geological samples*, **Microchemical Journal** 101 (2012) 59-64.
- [83] L. Zaijun et al., *A sensitive and highly stable electrochemical impedance immunosensor based on the formation of silica gel–ionic liquid biocompatible film on the glassy carbon electrode for the determination of aflatoxin B₁ in bee pollen*, **Talanta** 80 (2010) 1632-1637.
- [84] S.A. Iqbal et al., *Aflatoxin contents of stored and artificially inoculated cereals and nuts*, **Food Chemistry** 998 (2006) 699-703.
- [85] N.W. Turner et al., *Analytical methods for determination of mycotoxins: A review*, **Analytica Chimica Acta** 632 (2009) 168-180.
- [86] M.P.G. Llasera, M.L. Reyes-Reyes, *A validated matrix solid-phase dispersion method for the extraction of organophosphorus pesticides from bovine samples*, **Food Chemistry** 114 (2009) 1510-1516.
- [87] F. An et al., *Adsorption of phenolic compounds from aqueous solution using salicylic acid type adsorbent*, **Journal of Hazardous Materials** 201 (2012) 74-81.
- [88] H. Liu et al., *Separation of polybrominated diphenyl ethers, polychlorinated biphenyls, polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzo-furans in environmental samples using silica gel and florisil fractionation chromatography*, **Analytica Chimica Acta** 557 (2006) 314-320.
- [89] P.P.S. Ambika, S.M.S. Chauhan, *Activity guided isolation of antioxidants from the leaves of Ricinus communis L.*, **Food Chemistry** 114 (2009) 1069-1072.
- [90] E.A. Melo et al., *Characterization of antioxidant compounds in aqueous coriander extract (Coriandrum sativum L.)*, **LWT - Food Science and Technology** 38 (2005) 15-19.

- [91] G.Topçu et al., *A new flavone from antioxidant extracts of Pistacia terebinthus*, **Food Chemistry**, 103 (2007) 816-822.
- [92] B.B. Prasad, S. Banerjee, *Preparation, characterization and performance of a silica gel bonded molecularly imprinted polymer for selective recognition and enrichment of β -lactam antibiotics*, **Reactive and Functional Polymers** 55 (2003) 159-169.
- [93] A.R. Cestari et al., *The removal of anionic dyes from aqueous solutions in the presence of anionic surfactant using aminopropylsilica—A kinetic study*, **Journal of Hazardous Materials** 138 (2006) 133-141.
- [94] A.R. Cestari et al., *The removal of reactive dyes from aqueous solutions using chemically modified mesoporous silica in the presence of anionic surfactant—The temperature dependence and a thermodynamic multivariate analysis*, **Journal of Hazardous Materials** 161 (2009) 307-316.
- [95] Z.L. Chen, R. Nadiu, *On-column complexation and simultaneous separation of vanadium(IV) and vanadium(V) by capillary electrophoresis with direct UV detection*, **Analytical and Bioanalytical Chemistry** 374 (2002) 520-525.
- [96] Z.L. Chen et al., *Confirmation of vanadium complex formation using electrospray mass spectrometry and determination of vanadium speciation by sample stacking capillary electrophoresis*, **Analytica Chimica Acta** 585 (2007) 32-37.
- [97] F.A. Settle, *Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry*, Prentice Hall, New Jersey, 1997, 481-500.
- [98] M. Feinberg, *Validation of analytical methods based on accuracy profiles*, **Journal of Chromatography A** 1158 (2007) 174-183.
- [99] R.M. Walton, *Validation of Laboratory tests and methods*, W.B. Saunders Company, Philadelphia, 2001, 59-65.
- [100] J.B. Stigter et al., *Determination of cadmium, zinc, copper, chromium and arsenic in crude oil cargoes*, **Environmental Pollution** 107 (2000) 451-464.
- [101] T. Wondimu et al., *Microwave digestion of “residual fuel-oil” (nist srm 1634b) for the determination of trace elements by inductively coupled plasma-mass spectrometry*, **Fresenius Journal of Analytical Chemistry** 367 (2000) 35-42.
- [102] A. Anselmi et al., *Determination of trace elements in automotive fuels by filter furnace atomic absorption spectrometry*, **Spectrochimica Acta Part B** 57 (2002) 403-411.

- [103] T.D. Saint Pierre et al., *Determination of Cu, Mn, Ni and Sn in gasoline by electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry, and emulsion sample introduction*, **Spectrochimica Acta Part B** 57 (2002) 1991-2001.
- [104] C. Duyck et al., *Trace element determination in crude oil and its fractions by inductively coupled plasma mass spectrometry using ultrasonic nebulization of toluene solutions*, **Spectrochimica Acta Part B** 57 (2002) 1979-1990.
- [105] T.D. Saint Pierre et al., *Determination of Cd, Cu, Fe, Pb and Tl in gasoline as emulsion by electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry with analyte addition and isotope dilution calibration techniques*, **Spectrochimica Acta Part B** 59 (2004) 551-558.
- [106] M. Özcan et al., *Determination of Cu, Co and Pb in gasoline by electrothermal atomic absorption spectrometry using aqueous standard addition in gasoline–ethanol–water three-component system*, **Spectrochimica Acta Part B** 60 (2005) 399-402.
- [107] M.N.M. Reyes and R.C. de Campos, *Graphite furnace atomic absorption spectrometric determination of Ni and Pb in diesel and gasoline samples stabilized as microemulsion using conventional and permanent modifiers*, **Spectrochimica Acta Part B** 60 (2005) 615-624.
- [108] R.M. de Souza et al., *Comparison between two sample emulsification procedures for the determination of Mo, Cr, V and Ti in diesel and fuel oil by ICP/OES along with factorial design*, **Microchimica Acta** 153 (2006) 219-225.
- [109] R.M. de Souza et al., *Determination of Mo, Zn, Cd, Ti, Ni, V, Fe, Mn, Cr and Co in crude oil using inductively coupled plasma optical emission spectrometry and sample introduction as detergentless microemulsions*, **Microchemical Journal** 82 (2006) 137-141.
- [110] F. W. Sant'ana et al., *Optimization of an open-focused microwave oven digestion procedure for determination of metals in diesel oil by inductively coupled plasma optical emission spectrometry*, **Journal of Hazardous Materials** 149 (2007) 67-74.

- [111] G.P. Brandão et al., *Determination of copper, iron and vanadium in petroleum by direct sampling electrothermal atomic absorption spectrometry*, **Spectrochimica Acta Part B** 62 (2007) 962-969.
- [112] R.M. de Souza et al., *Determination of Fe, Ni And V in asphaltene by ICP OES after extraction into aqueous solutions using sonication or vortex agitation*, **Microchemical Journal** 87 (2007) 99-103.
- [113] R.E. Santelli et al., *Total sulfur determination in gasoline, kerosene and diesel fuel using inductively coupled plasma optical emission spectrometry after direct sample introduction as detergent emulsions*, **Spectrochimica Acta Part B** 63 (2008) 800-804.
- [114] G.P. Brandão et al., *Determination of manganese in diesel, gasoline and naphtha by graphite furnace atomic absorption spectrometry using microemulsion medium for sample stabilizations*, **Spectrochimica Acta Part B** 63 (2008) 880-884.
- [115] A.N.S. Dantas et al., *Development of a microwave-assisted digestion method using ICP/OES to measure metals in gum deposits of internal combustion engines*, **Fuel Processing Technology** 91 (2010) 1422-1427.
- [116] J.S.F. Pereira et al., *Determination of metals and metalloids in light and heavy crude oil by ICP-MS after digestion by microwave-induced combustion*, **Microchemical Journal** 96 (2010) 4-11.
- [117] K. Pyrzyńska, T. Wierzbicki, *Determination of vanadium species in environmental samples*, **Talanta** 64 (2004) 823-829.
- [118] E. Magi et al., *Determination of porphyrins and metalloporphyrins using liquid chromatography–diode array detection and mass spectrometry*, **Journal of Chromatography A** 905 (2001) 141–149.
- [119] Anonymous, Agency for toxic substance and disease registry, *Vanadium and compounds*, **Toxic Subs. Portal**, 2011.
- [120] F.A.C. Amorim et al., *Determination of vanadium in petroleum and petroleum products using atomic spectrometric techniques*, **Talanta** 72 (2007) 349-359.
- [121] K.Okamura et al., *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 (2001) 143-151.

- [122] M.Y. Khuhawar et al., *High-performance liquid chromatographic determination of vanadium in crude petroleum oils using bis (salicylaldehyde) tetramethylethylenediimine*, **Journal of Chromatography A** 689 (1995) 39-43.
- [123] J.M. Bosque-Sendra et al., *Speciation of vanadium (IV) and vanadium (V) with "eriochrome cyanine R" in natural waters by solid phase spectrophotometry*, **Fresenius Journal of Anal. Chem.** 360 (1998) 31-37.
- [124] M.J. Ahmed, S. Bano, *Spectrophotometric method for determination of vanadium and its application to industrial, environmental, biological and soil samples*, **Talanta** 48 (1999) 1085-1094.
- [125] N. Marquez et al., *Three analytical methods to isolate and characterize vanadium and nickel porphyrins from heavy crude oil*, **Analytica Chimica Acta** 395 (1999) 343-349.
- [126] K. Gavazov et al., *Extraction spectrophotometric determination of vanadium in natural waters and aluminium alloys using pyridyl azo resorcinol (PAR) and iodo-nitro-tetrazolium chloride (INT)*, **Talanta** 52 (2000) 539-544.
- [127] H. Filik et al., *Selective determination of total vanadium in water samples by cloud point extraction of its ternary complex*, **Analytica Chimica Acta** 620 (2002) 27-33.
- [128] K.L. Mandiwana, N. Panichev, *Electrothermal atomic absorption spectrometric determination of vanadium (V) in soil after leaching with Na₂CO₃*, **Analytica Chimica Acta** 517 (2004) 201-206.
- [129] R.Q. Aucelio et al., *Electrothermal atomic absorption spectrometric method for the determination of vanadium in diesel and asphaltene prepared as detergentless microemulsions*, **Microchemical Journal** 78 (2004) 21-26.
- [130] Z. Fan et al., *Speciation analysis of vanadium in natural water samples by electrothermal vaporization inductively coupled plasma optical emission spectrometry after separation/preconcentration with thenoyltrifluoroacetone immobilized on microcrystalline naphthalene*, **Spectrochimica Acta Part B** 60 (2005) 65-71.
- [131] Y. Wu et al., *Speciation of vanadium in water with quinine modified resin micro-column separation/preconcentration and their determination by fluorination assisted electrothermal vaporization (FETV)–inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP/OES)*, **Talanta** 67 (2005) 854-861.

- [132] K. Pyrzynska, T. Wierzbicki, *Sorption behavior of vanadium on silica gel modified with Tetrakis(4-Carboxyphenyl) porphyrin*, **Analytical Sciences** (2005) 951-954.
- [133] K. Pyrzynska, T. Wierzbicki, *Pre-concentration and separation of vanadium on Amberlite IRA-904 resin functionalized with porphyrin ligands*, **Analytica Chimica Acta** 540 (2005) 91-94.
- [134] F.G. Lepri et al., *Speciation analysis of volatile and non-volatile vanadium compounds in Brazilian crude oils using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry*, **Analytica Chimica Acta** 558 (2006) 195-200.
- [135] M. Escobar, *Use of biomarkers, porphyrins, and trace elements to assess the origin, maturity, biodegradation, and migration of Alturitas oils in Venezuela*, **Fuel** 97 (2012) 186–196.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Serkan BAŞGEL
Doğum Tarihi : 25.08.1980
Doğum Yeri : Malatya
Adresi : Orta Akdeniz Gümrük ve Ticaret Bölge Müdürlüğü Laboratuvarı
Akdeniz/MERSİN

EĞİTİM DURUMU:

1998-2002: Lisans, İnönü Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü

2002-2005: Yüksek Lisans (Analitik Kimya), İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı (*Çeşitli Şifalı Bitkilerde Eser Element ve Bazı Önemli Polifenollerin Tayini*)

2005-2012: Doktora (Analitik Kimya), İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı (*Petrol Kökenli Yakıtlarda Önemli Ağır Metallerin ve Porfirine Bağlı Vanadyum Türünün Tayini*)

YAPTIĞI GÖREVLER:

2004-2007: Araştırma Görevlisi (İnönü Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü)

2007-... : Kimyager (Orta Akdeniz Gümrük ve Ticaret Bölge Müdürlüğü Laboratuvarı)

YAYINLAR:

S.Başgel, S.B. Erdemoğlu, *Determination of mineral and trace elements in some medicinal herbs and their infusions consumed in Turkey, The Science of The Total Environment*, 359 (2006) 82-89.