

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ESER DÜZEYDEKİ Pd(II) İYONLARININ POLİAMİN
SİLİKA JEL DOLGULU KOLONDA HAT ÜSTÜNDE
ZENGİNLEŞTİRİLEREK FAAS İLE TAYİNİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Bülent KARSLI

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Mustafa İMAMOĞLU

Kasım 2017

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

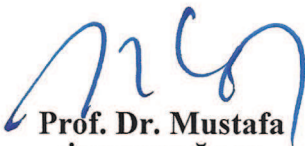
**ESER DÜZEYDEKİ Pd(II) İYONLARININ POLİAMİN
SİLİKA JEL DOLGULU KOLONDA HAT ÜSTÜNDE
ZENGİNLEŞTİRİLEREK FAAS İLE TAYİNİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

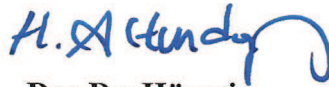
Bülent KARSLI

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Bu tez 27/11/2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği ile kabul edilmiştir.



**Prof. Dr. Mustafa
İMAMOĞLU
Jüri Başkanı**



**Doç. Dr. Hüseyin
ALTUNDAĞ
Üye**



**Doç. Dr. Cennet
KARADAŞ
Üye**

BEYAN

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.



Bülent KARSLI

04.11.2017

TEŐEKKÖR

Yüksek lisans eğitiminin boyunca ilminden faydalandığım, yanında çalışmaktan onur duyduğum değerli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Mustafa İMAMOĞLU'na,

Deneysel çalışmalarım boyunca bilgi ve emeğini esirgemeyen değerli hocam Sayın Yrd. Doç.Dr. Sezen SİVRİKAYA'ya,

Yüksek lisans eğitiminin boyunca bilgi ve tecrübelerini paylaşan Sakarya Üniversitesi Kimya Bölümünün tüm öğretim üyelerine ve çalışanlarına,

Bu tezi 2017-50-01-027 nolu proje ile destekleyen SAÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonuna,

Hayatım boyunca yanımda olan, desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen ve bugünlere gelmemi sağlayan aileme ve dostlarıma sonsuz teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	iv
ŞEKİLLER LİSTESİ	vi
TABLolar LİSTESİ.....	vii
ÖZET.....	ix
SUMMARY.....	x
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2.	
LİTERATÜR ÖZETİ.....	4
BÖLÜM 3.	
MATERYAL VE METOT.....	15
3.1. Kullanılan Cihazlar.....	15
3.2. Kimyasallar ve Çözeltiler.....	16
3.3. Kesikli Yöntem Prosedürü.....	17
3.4. Hat Üstü Önderiştirme Prosedürü.....	18
3.5. Örnek Hazırlama.....	18
BÖLÜM 4.	
SONUÇLAR.....	20
4.1. Poliamin Silika Jelle Pd(II) İyonlarının Adsorpsiyonu.....	20

4.1.1. Pd(II) iyonlarının adsorpsiyonuna çözeltinin asidik durumunun ve klorür derişiminin etkisi.....	20
4.1.2. Poliamin silika jel ile Pd(II) iyonlarının adsorpsiyonuna karıştırma süresinin etkisi.....	23
4.1.3. Poliamin silika jel ile Pd(II) iyonlarının adsorpsiyonuna başlangıç derişiminin etkisi.....	24
4.1.4. Poliamin silika jel ile Pd(II) iyonlarının adsorpsiyon kinetiği.....	24
4.1.5. Poliamin silika jel ile Pd(II) iyonlarının adsorpsiyon izotermi.....	27
4.2. Poliamin Silika Jel Ile Pd(II) İyonlarının Hat Üstünde Zenginleştirilmesi	29
4.2.1. Elüent türü etkisi.....	29
4.2.2. Elüent akış hızı etkisi.....	29
4.2.3. Elüent hacmi etkisi.....	30
4.2.4. Numune akış hızının ve hacminin etkisi.....	32
4.2.5. Matriks iyonlarının etkisi.....	34
4.2.6. Poliamin silika jel ile Pd(II) iyonlarının hat üstünde zenginleştirilmesi yöntemin analitik özellikleri.....	35
4.2.7. Poliamin silika jel ile Pd(II) iyonlarının hat üstünde zenginleştirilmesi yönteminin doğruluğunun incelenmesi.....	37
4.2.8. Uygulama.....	38
4.2.8.1. Oto katalizörlerinde Pd(II) tayini.....	38
4.2.8.2. Çevresel sularda Pd(II) tayini.....	38
BÖLÜM 5.	
TARTIŞMA VE ÖNERİLER.....	40
KAYNAKLAR.....	43
ÖZGEÇMİŞ.....	50

SİMGELER VE KISALTMALAR

AAS	: Atomik absorpsiyon spektrometresi
APSG	: Aminopropil silika jel
APDC	: Amonyum pirolidin ditiyokarbamat
ATuSG	: Amidinotiyoureido silika jel
CPE	: Bulutlanma noktası ekstraksiyonu
CV	: Siklik voltammetre
C_e	: Denge anında sulu çözeltilerde adsorplanmadan kalan adsorbat derişimi (mg L^{-1})
C_o	: Adsorbatın başlangıç konsantrasyonu
cm	: Santimetre
$^{\circ}\text{C}$: Santigrad derece
dk	: Dakika
EDA	: Etilien diamin
FAAS	: Alevli atomik absorpsiyon spektrometresi
FI	: Akış enjeksiyonu
FT-IR	: Fourier dönüşümlü infrared spektrometresi
FIA	: Akış enjeksiyon analizi
FI-FAAS	: Akış enjeksiyonlu alevli atomik absorpsiyon spektrometresi
g	: Gram
ΔG^0	: Gibss serbest enerjisi
ΔH^0	: Entalpi
ICP-OES	: İndüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi
K_f	: Freundlich izotermine ait bağıl adsorpsiyon kapasitesi
K_L	: Adsorpsiyon enerjisi ile ilişkili Langmuir sabiti (L mg^{-1})
Kg	: Kilogram
L	: Litre

LLE	: Sıvı sıvı ekstraksiyonu
LOD	: Gözlenebilme sınırı
LOQ	: Tayin sınırı
MA	: Metil akrilat
mg	: Miligram
mL	: Mililitre
μL	: Mikrolitre
M	: Molarite
n	: Freundlich izotermine ait heterojenlik faktörü
ng	: Nanaogram
PA-SG	: Poliamin bağlı silika jel
PAMAM	: Poliamido amin
PF	: Zenginleştirme faktörü
ppb	: Milyarda bir kısım
ppm	: Milyonda bir kısım
RSD	: Bağlı standart sapma
SEM	: Taramalı elektron mikroskopu
SPE	: Katı faz ekstraksiyonu
ΔS^0	: Entropi
q_{max}	: Adsorbanın maksimum adsorpsiyon kapasitesi
q_t	: Herhangi bir t anında gram başına düşen adsorplanmış madde miktarı (mg g^{-1})
q_e	: Denge anında adsorbanın gramı başına adsorplanan adsorbat miktarı (mg g^{-1})

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 3.1. Hat üstü zenginleştirme yönteminde kullanılan sistem.....	16
Şekil 3.2. Pentaetilenheksamin bağlı silika jelin önerilen yapısı.....	17
Şekil 4.1. Poliamin silika jel ile Pd(II) iyonlarının adsorpsiyonunun çözeltinin asidik durumu ile değişimi	21
Şekil 4.2. Poliamin silika jel ile Pd(II) iyonlarının adsorpsiyonunun çözeltideki klorür derişimi ile değişimi.....	22
Şekil 4.3. Poliamin silika jel ile Pd(II) iyonlarının adsorpsiyonunun karıştırma süresi ile değişimi.....	24
Şekil 4.4. Poliamin silika jel ile Pd(II) iyonlarının adsorpsiyonunun başlangıç derişimi ile değişimi.....	25
Şekil 4.5. Poliamin silika jel ile Pd(II) iyonlarının adsorpsiyonu için Pseudo birinci derece kinetik model grafiği.....	26
Şekil 4.6. Poliamin silika jel ile Pd(II) iyonlarının adsorpsiyonu için Pseudo ikinci derece kinetik model grafiği.....	27
Şekil 4.7. Poliamin silika jel ile Pd(II) iyonlarının adsorpsiyonu için deneysel, Langmuir ve Freundlich izoterm eğrileri.....	28
Şekil 4.8. Poliamin silika jel ile Pd(II) iyonlarının hatüstünde zenginleştirilmesinde elüent akış hızı ile Pd(II) absorbansının değişimi.....	31
Şekil 4.9. Poliamin silika jel ile Pd(II) iyonlarının hatüstünde zenginleştirilmesinde elüent hacmi ile Pd(II) absorbansının değişimi.....	32
Şekil 4.10. Poliamin silika jelle Pd(II) iyonlarının hatüstünde zenginleştirilmesinde numune akış hızı ile Pd(II) absorbansının değişimi.....	33
Şekil 4.11. Poliamin silika jel ile Pd(II) iyonlarının hatüstünde zenginleştirilmesinde numune hacmi ile Pd(II) absorbansının değişimi...	34

TABLolar LİSTESİ

Tablo 4.1. Poliamin silika jel ile Pd(II) iyonlarının adsorpsiyonuna çözeltilerin asidik durumunun etkisi.....	20
Tablo 4.2. Poliamin silika jel ile Pd(II) iyonlarının adsorpsiyonuna çözeltideki klorür derişiminin etkisi.....	22
Tablo 4.3. Poliamin silika jel ile Pd(II) iyonlarının adsorpsiyonuna karıştırma süresinin etkisi.....	23
Tablo 4.4. Poliamin silika jel ile Pd(II) iyonlarının adsorpsiyonuna başlangıç derişiminin etkisi.....	25
Tablo 4.5. Poliamin silika jel ile Pd(II) iyonlarının adsorpsiyonu için Pseudo birinci derece ve Pseudo ikinci derece kinetik modeli sabitleri.....	27
Tablo 4.6. Poliamin silika jel ile Pd(II) adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich sabitleri.....	28
Tablo 4.7. Poliamin silika jel ile Pd(II) iyonlarının hat üstünde zenginleştirilmesinde elüent türünün Pd(II) absorbansına etkisi.....	30
Tablo 4.8. Poliamin silika jel ile Pd(II) iyonlarının hat üstünde zenginleştirilmesinde elüent akış hızının Pd(II) absorbansına etkisi.....	30
Tablo 4.9. Poliamin silika jel ile Pd(II) iyonlarının hat üstünde zenginleştirilmesinde elüent hacminin Pd(II) absorbansına etkisi.....	31
Tablo 4.10. Poliamin silika jel ile Pd(II) iyonlarının hat üstünde zenginleştirilmesinde numune akış hızının Pd(II) absorbansına etkisi..	32
Tablo 4.11. Poliamin silika jel ile Pd(II) iyonlarının hat üstünde zenginleştirilmesinde numune hacminin Pd(II) absorbansına etkisi.....	33
Tablo 4.12. Poliamin silika jel ile Pd(II) iyonlarının hat üstünde zenginleştirilmesinde numunedeki matriks iyonlarının Pd(II) absorbansına etkisi.....	35

Tablo 4.13. Poliamin silika jel ile Pd(II) iyonlarının hat üstünde zenginleştirilmesi yönteminin analitik özellikleri.....	37
Tablo 4.14. Geliştirilen yöntem ile SARM 7B kodlu platin cevherinde Pd(II) tayini	37
Tablo 4.15. Geliştirilen yöntem ile çevresel sularda Pd(II) iyonlarının tayini.....	39
Tablo 6.1. Pd(II) 'nin hat üstü ön deriştirilmesi için geliştirilen yöntemin diğer yöntemlerle mukayesesi.....	41
Tablo 6.2. PA-SG ile literatürde rapor edilmiş adsorbanların Pd(II) adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması.....	42

ÖZET

Anahtar kelimeler: Hat üstü zenginleştirme, katı faz ekstraksiyonu, alevli atomik absorpsiyon spektrometresi, şelat reçenesi, akış enjeksiyonu, silika jel, modifikasyon, poliamin, pentaetilen heksamin.

Bu çalışmada, alev atomik absorpsiyon spektrometresi ile eser seviyedeki Pd(II) iyonlarının tayini için poliamin grubu bağlı silika jel (PA-SG) kullanılarak yeni bir hat üstü zenginleştirme yöntemi geliştirildi. Kesikli adsorpsiyon yöntemiyle sulu fazın asitliği, klorür derişimi, temas süresi ve Pd(II) iyonlarının başlangıç derişimi gibi faktörlerin etkileri incelenerek PA-SG ile Pd(II) adsorpsiyon dinamiği araştırıldı. PA-SG'nin Pd(II) adsorpsiyon kapasitesi, 0,1 M HCl içeren sulu fazdan 158.7 mg g⁻¹ olduğu bulundu. Pd(II) hat üstü zenginleştirme prosedürü, numune ve eluent akış hızı, eluent tipi ve hacmi ve matris iyonları dahil olmak üzere ana analitik parametrelerle optimize edildi. Optimum elüent ile optimum numune ve elüent akış hızları; sırasıyla 1,0 mol L⁻¹ HCl içinde % 1,0 tiyoüre ve 7,5 mL dk⁻¹ olarak bulundu. Zenginleştirme faktörü ve örnekleme frekansı sırasıyla 23,9 ve 20 sa.⁻¹ olarak hesaplandı. Kalibrasyon grafiği, 10-200 µg L⁻¹ aralığında lineer olarak çizildi. Gözlenebilme (3σ) ve tayin (10σ) limitleri sırasıyla 3 µg L⁻¹ ve 10 µg L⁻¹ olarak hesaplandı. 25 µg L⁻¹ Pd(II) iyonunun beş ölçümü için % BSS 4,6 olarak bulundu. Geliştirilen yöntemin doğruluğu, sertifikalı referans malzeme olan platin cevherinde (SARM 7B) Pd(II) derişiminin tayin edilmesiyle gösterildi. Önerilen yöntem, nehir, göl, deniz ve musluk suyu gibi çeşitli çevresel su örneklerinde ve kullanılmış oto katalizöründe Pd(II) tayini için başarılı bir şekilde uygulandı.

FAAS DETERMINATION OF Pd(II) IONS AT TRACE LEVEL BY ON-LINE PRECONCENTRATION USING POLYAMINE SILICA GEL FILLED COLUMN

SUMMARY

Keywords: On-line preconcentration, solid phase extraction, flame atomic absorption spectrometry, chelating resin, flow injection, silica gel, modification, polyamine, pentaethylene hexamine.

In this study, a novel method for determination of Pd(II) ions at trace level was developed using on-line preconcentration onto polyamine group bonded silica (PA-SG) with flame atomic absorption spectrometric determination. Pd(II) uptake dynamics of PA-SG was studied batchwise by investigating acidity and chloride concentration of aqueous phase, contact time and initial concentration of Pd(II) ions. The Pd(II) adsorption capacity of PA-SG was found to be 158.7 mg g^{-1} from aqueous phase containing 0.1 M HCl . The on-line preconcentration procedure of Pd(II) was optimized with main analytical parameters including sample and eluent flow rate, eluent type and volume and matrix ions. The optimum eluent type and flow rate of sample and eluent were found to be 1.0% thiourea in $1.0 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$ and 7.5 mL min^{-1} , respectively. The preconcentration factor and sampling frequency were calculated to be 23.9 and 20 h^{-1} , respectively. The calibration graph was linear over the range $10\text{--}200 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$. The limits of detection (3σ) and quantification (10σ) values were computed to be $3 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ and $10 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, respectively. The RSD, % was found to be 4.6% for five measurement of $25 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ of Pd(II) ions. The accuracy of the developed method was successfully checked by determination of Pd(II) level of certified reference material platinum ore (SARM 7B). The proposed method was successfully applied for Pd(II) determination in various environmental water samples such as river, lake, sea and tap water, and spent auto catalyst.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Son yıllarda platin grup elementleri (PGE), ilaç endüstrisinde (özellikle birçok kanser ilaçlarını üretiminde) ve katalizör üretimindeki yeni uygulamalardan dolayı otomotiv endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Muzikar ve ark., 2006). Bu grup metallere birisi olan paladyum, elektrik endüstrisinde telefon rölesindeki temaslar için ve elektronik boru ve yüksek kaliteli ses yükselticiler için elektrot devrelerinde geniş kullanım alanı bulmaktadır. Aktif paladyum metali içeren katalizörlerin kullanılmasıyla paladyum, önemli bir kirletici madde olarak çevreye salınmaktadır (Jamali ve ark., 2007). Paladyum iyonlarının salınmasının otoyollar yakınlarındaki toprak, bitki ve yol sedimetlerde metal kirliliğinin artmasına neden olduğu rapor edilmiştir (Muzikar ve ark., 2006).

Pd(II) iyonlarının doğru ve kesin olarak tayinine yönelik analitik yöntemlerin geliştirilmesi, paladyumun çevresel etkilerin izlenmesinde, endüstriyel ürünlerin kalite kontrolünde ve atık maddelerden paladyum iyonlarının geri kazanılmasına yönelik prosedürün geliştirilmesi bakımından önemlidir (Nakajima ve ark., 2009; Zhou ve ark., 2014). Alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS) (Hassanien 2009), indüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi (ICP-OES) (Niemelä ve ark. 2012, Zheng ve ark. 2007), indüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometresi (ICP-MS) (Krishna ve ark., 2009), enstrümantal nötron aktivasyon analizi (INAA) (Avino ve ark., 2011), siklik voltammetre (CV) (Velmurugan ve ark., 2017) ve X-ışını floresans spektrometresi (Messerschmidt ve ark., 2000) gibi birçok hassas ve seçici teknik Pd(II) iyonlarının tayini için kullanılmaktadır.

Matriks iyonlarından kaynaklanan girişimler ve/veya cihazın yetersiz tayin limiti nedeniyle, düşük konsantrasyondaki Pd(II) iyonlarının yüksek matriks iyonu içeren numunelerde doğrudan tayini zor, hatta imkansız olabilmektedir. Bu nedenle, çevresel numunelerdeki Pd(II) iyonlarının tayin basamağından önce genellikle

önderiştirme ve ayırma prosedürü gereklidir (Bruzzoniti ve ark., 2003). Birlikte çöktürme (Soylak ve Tuzen 2008), çözücü ekstraksiyonu (Kondo ve ark., 2015), sıvı-sıvı ekstraksiyonu (LLE) (Anthemidis ve ark., 2001), iyon değişimi (Schoeman ve ark.), katı faz ekstraksiyonu (SPE) (Sharma et al. 2012), elektrodepozisyon (Booth ve ark., 2017) ve bulutlanma noktası ekstraksiyonu (CPE) gibi teknikler Pd(II) iyonlarının ayrılması ve önderiştirilmesi için kullanılmıştır.

Yukarıda belirtilen yöntemlerin arasında, katı faz ekstraksiyon yöntemi, yüksek önderiştirme faktörü (PF), düşük maliyet, düşük çözücü tüketimi, yüksek geri kazanım, hızlı faz ayrımı ve farklı hat üstü (on-line) veya kesikli (off-line) tayin teknikleri ile uyumluluğu nedeniyle yaygın olarak kullanılır. Aktif karbon (Tavakkoli ve ark., 2014), modifiye alümina (Golshaei ve ark., 2015), çok duvarlı karbon nanotüp (Ghaedi ve ark., 2013), Amberlite XAD reçineleri (Kovalev ve ark., 2000), polistiren esaslı sorbentler (Saitoh ve ark., 2005), modifiye edilmiş silika jel (Mladenova ve ark., 2012) ve polimerik reçineler (Godlewska-Żyłkiewicz ve ark., 2012) Pd(II) iyonlarının kesikli katı faz ekstraksiyonu için bir sorbent olarak kullanılmıştır. Kesikli kolon SPE'nin çok miktarda numune ve uzun analiz süresi gerektirmesi başlıca dezavantajları arasında sayılabilir. Hat üstü SPE yöntemleri, bu problemleri ortadan kaldırır. Ayrıca numune ve elüent tüketimini azaltması, laboratuvar ortamından kaynaklanan kirliliği düşürmesi ve hızlı bir çalışmaya imkan sağlaması gibi avantajlar sunmaktadır (Nakajima ve ark., 2009). Ancak, hat üstü SPE yönteminde de sorunlar bulunmaktadır. Öncelikle, bu yöntemde kullanılan sorbentler, yüksek matriks iyonları içeren çözeltiden metal iyonlarını hızlı tutma kabiliyetine sahip olmalı ve tutulan metal iyonları sorbent üzerinden hızlı ve kolay bir şekilde elüe edilebilmelidir. Bu amaçla, son yıllarda bu özelliklere sahip yeni sorbentlerin sentezi ve bu sorbentlerin hat üstü katı faz ekstraksiyonunda kullanımlarının araştırılması üzerine yoğunlaşmıştır (Antonio ve ark., 2016, Bosch Ojeda ve ark., 2007; Zolfonoun ve ark., 2016; Jia ve ark. 2016; Rojas ve ark., 2006; Rossi ve ark., 2017; Tarley ve ark., 2017; Tarley, Diniz ve Cajamarca 2017; Sivrikaya ve ark., 2016; Karadaş ve Kara 2013; Karadaş ve ark., 2013).

Bu çalışmada, çevresel numunelerde, kullanılmış oto katalizöründe ve sertifikalı referans materyali olan platin cevherinde paladyum derişimlerinin tayini için

FAAS'a doğrudan bağlanmış poliamin silika jel dolgulu kolonun kullanıldığı yeni hat üstü önderiştirme yöntemi geliştirildi. Poliamin bağı silika jelin Pd(II) adsorpsiyon performansı araştırıldıktan sonra numune ve eluent akış hızı, eluent tipi ve hacmi ve matriks iyonları gibi faktörlerin yöntem üzerine etkileri incelenerek yöntem optimize edilmiş ve geliştirilen yöntemin analitik özellikleri incelenmiştir.

BÖLÜM 2. LİTERATÜR ÖZETİ

Iglesias ve arkadaşları, kompleks matrislerdeki paladyumun alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS) ile taini için hat üstü zenginleştirme yöntemi geliştirmişlerdir. Bu sistemde Pt(IV), Au(III) ve Pd(II) için oldukça seçici olan poliamin Metalfix/Chelamine reçinesi ile dolu mini bir kolon kullanılmıştır. Optimum zenginleştirme koşulları, farklı reçine miktarları, numune ve eluent solüsyon hacimleri ve adsorpsiyonun/elüsyonun akış hızlarının test edilmesiyle oluşturulmuştur. Numune hacmi 4,7 mL olan çözelti kullanıldığında optimum koşullar altında zenginleştirme faktörü 20 olarak bulunmuştur. Bu değer, daha büyük hacimlerde numune çözeltisi geçirildiğinde zenginleştirme faktörünün artırılabilirdiği görülmüştür. Kullanılan bu yöntem duyarlı ve kullanımı kolaydır. Yöntemin gözlenebilirlik sınırı 0,009 mg/L olarak bulunmuştur ki bu değer mg/L'nin altında bulunan paladyumun derişimlerinin belirlenmesinde bu yöntemin kullanılabilirdiğini göstermektedir. Reçine, ardışık tutma-elüsyon döngülerinde, performansında herhangi bir bozulma olmaksızın 60 kez kullanılmıştır. Bu yöntemin uygulanabilirliği, sentetik jeolojik örneklerin yanı sıra pelet tipi araba katalizörü referans materyalinde paladyum derişimi belirlenerek test edilmiştir (Iglesias ve ark., 2003).

Nakajima ve arkadaşları, paladyum iyonlarının ICP-OES ile tayini için yeni bir metal boncuk olan QuadraSil™ TA ile on-line ayırma ve zenginleştirme yapılan akışa enjeksiyon analizi (FIA) yöntemi geliştirmişlerdir. QuadraSil TA, küresel silika boncuklar üzerinde fonksiyonel bir grup olarak dietilentriamin içerir ve pH 1'de (0,1 mol L⁻¹ hidroklorik asit) Pd(II) için en yüksek seçiciliği göstermiştir. 0,1 mol L⁻¹ hidroklorik asit içinde hazırlanan numune çözeltisi QuadraSil TA dolu kolondan geçirilmiştir. Kolonda tutulan Pd(II) iyonları, 0,05 mol L⁻¹ tiyüre çözeltisi ile elüe edildi ve elde edilen elüat direk olarak ICP-OES'e verildi. Önerilen yöntem, JSd-2

kodlu akarsu tortusu sertifikalı referans materyaline başarıyla uygulanmıştır. Sertifikalı değer $0,0212 \mu\text{g g}^{-1}$ iken, deneysel değer $0,019 \pm 0.001 \mu\text{g g}^{-1}$ ($n = 3$) olarak bulunmuştur. Diğer bir sertifikalı referans madde olan SRM 2556 kodlu oto katalizör sertifikalı referans malzeme kullanılmıştır. Sertifikalı değer $326 \mu\text{g g}^{-1}$ iken deneysel değer $315 \pm 4 \mu\text{g g}^{-1}$ ($n = 4$) olarak bulunmuştur. Elde edilen bu değerler, sertifikalı değerler ile uyumluluk göstermiştir. Gözlenebilme sınırı 5 ml numune hacmi kullanıldığında $0,28 \text{ ng ml}^{-1}$ (3σ) olarak elde edilmiştir. Numune çözeltilerinin 5 ml ve 100 μl 'si için örnekleme frekansları sırasıyla saatte 10 ve 15 olarak bulunmuştur (Nakajima ve ark., 2009).

Sharma ve arkadaşları tarafından katalitik konvertörde ve musluk suyu numunelerinde Pd(II) iyonlarının on-line ayrıştırılması ve zenginleştirilmesi için son derece seçici, verimli ve tekrar kullanılabilir bir şelat reçinesi olan difenildiketonemonotiyozimarkarbazon modifiye edilmiş silika jel hazırlanmış ve uygulanmıştır. Eser seviyelerdeki paladyumun etkili adsorpsiyonu için pH, numune hacmi, akış hızı, eluent tipi ve iyonik girişimlerin etkisi gibi çeşitli parametreler değerlendirilmiştir. Reçinenin pH 4-5 aralığında Pd(II) iyonları için sorpsiyon kapasitesi $0,73 \text{ mmol/g}$ ve zenginleştirme faktörü 335 olarak bulunmuştur. Bu çevre dostu metot, online ayırma ve Pd(II)'nin zenginleştirilmesinin kısa sürede kolayca ve verimli bir şekilde gerçekleştirilebildiği yeni tasarlanmış reaktör kullanılarak ekstraksiyon için de uygulanmıştır (Sharma ve ark., 2012).

Bosch Ojeda ve arkadaşları, Pd(II) iyonları otomatik örnekleyiciye yerleştirilen bir anyon değiştirme reçinesi (Dowex 1 X8-200) üzerine immobilize edilmiş bir şelatlama reçinesi [1,5-Bis (2-piridil) -3-sülfofenil metilen tiokarbonhidrazid üzerinde zenginleştirilmiştir ve bunu takiben tutunan Pd(II) iyonları nitrik asit ile elüe edilmiş ve daha sonra grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayini gerçekleştirilmiştir. Bu yöntem, farklı numunelerden Pd(II) iyonlarının geri kazanılması için uygulanmıştır. Paladyumun sorpsiyonu üzerine numune yükleme süresinin etkisi, $2,8 \text{ mL/dak'lık}$ bir numune akış hızında test edilmiştir. Zenginleştirme faktörü 8,7 olarak bulunmuştur. Önerilen yöntemin gerçek örneklerin analizi için doğruluğunu ve uygulanabilirliğini test etmek için bir referans materyal

(SRM 2557) analiz edilmiştir. Sonuçlardan önerilen yöntemle belirlenen paladyum konsantrasyonunun sertifikalı değer ile uyumlu olduğu görülmüştür. Metodun diğer numunelerde paladyum tayini için uygulanması göz önüne alındığında, paladyum ilave edilmiş su, bitki, toprak ve gıda numunelerinden paladyumun kantitatif olarak geri kazanılabildiği bulunmuştur (Bosch Ojeda ve ark., 2007).

Zhang ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, eser miktardaki gümüş, altın ve paladyum miktarlarının tespiti için basit ve son derece seçici alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile birleştirilmiş hat üsütü zenginleştirme yöntemi geliştirilmiştir. Değerli metallere seçimli zenginleştirilmesi, amidinotiourreido-silika jel (ATuSG) ile dolu mini bir kolon üzerinde geniş bir numune asitliği aralığında (0,1- 6 M HNO₃ veya HCl) elde edilmiştir. Kolon üzerinde tutulan analitler % 5,0 tiyoüre çözeltisi ile etkili bir şekilde elüe edilmiştir. Analitik prosedür, örnek asitliği, elüent tipi, girişim yapan iyonlar, numune ve elüent akış hızı ve örnek konsantrasyonu için optimize edilmiştir. Ortama eklenen mevcut katyonlar ve anyonlar, üç metalin konsantrasyonunun belirlenmesinde herhangi bir girişime neden olmamıştır. 60 saniye zenginleştirme zamanında 4,5 ml dk⁻¹lik bir numune akış hızında, gözlenebilme limitleri (3σ) 1,1 ng ml⁻¹ Ag, 13 ng ml⁻¹ Au ve 17 ng ml⁻¹ Pd olarak bulunmuştur. Kesinlikler (R.S.D., n = 11) sırasıyla Ag için % 1,2, Au için % 1,2 ve Pd için % 1,7 olarak tespit edilmiştir. Numune hacminin artırılmasıyla gözlenebilme limitlerinin iyileştirilebileceği görülmüştür. Önerilen yöntemle sertifikalı referans materyali için elde edilen analitik sonuçların sertifikalı değerlerle uyum içinde olduğu görülmüştür (Zhang ve ark., 2002).

Wu ve arkadaşları, bir amino grup ile tamamlanmış G4.0 dendrimer benzeri poliamidoamin (PAMAM) immobilize edilmiş silika jeli (PAMAMSG), iki prosesin birleşmesiyle farklı yöntemle hazırlanmıştır: (1) yüzey amino gruplarına metil akrilat (MA) katılması ve (2) elde edilen esterlerin etilendiamin (EDA) ile γ-aminopropil silika jel (APSG) çekirdeğinden amidleşmesinden oluşmuştur. Hazırlanan modifiye silika jel eser veya ultra eser düzeydeki Pd(II) iyonlarının FAAS ile hat üstünde zenginleştirilerek taini için kolon dolgusu olarak kullanılmıştır. 0,2 mol L⁻¹ HCl içerisinde 0,200 µg mL⁻¹ Pd(II) çözeltisi, 60 saniye ve 6,0 ml dk⁻¹ örnek akış hızı ile

zenginleştirilmiştir ve yüzde bağıl standart sapma (RSD) % 1,7 olarak bulunmuştur. Önerilen yöntem, iki metalürjik numunede Pd'nin tayini için başarıyla kullanılmıştır (Wu ve ark., 2004).

Dimitrova ve arkadaşları tarafından, elektrotermal atomik absorpsiyon spektrometresi (ETAAS) ile birleştirilmiş akışa enjeksiyon (FI) yöntemi, paladyumun zenginleştirilmesi/ayrılması için sunulmuştur. Zenginleştirme, 1,4,7,10,13,16-heksaoksasiklooktadesan (K118-crown-6) pozitif yüklü potasyum kompleksi ile paladyum tiyosiyanat anyonu (Pd (SCN) arasında bir iyon çifti oluşturması ve PTFE düğümlü reaktörün (KR) iç duvarlarındaki sorpsiyonu ile gerçekleştirilmiştir. Elüsyonu, % 1 (h/h) HNO₃ ile asitlendirilmiş metanol ile gerçekleştirilmiştir. 90 saniyelik bir zenginleştirme zamanı ve 4,4 ml/dk'lık bir örnek akış hızı için zenginleştirme faktörü 29 ve örnekleme frekansı saatte 14 olarak elde edilmiştir. Gözlenebilme sınırı (3s) 16 ng/L ve 0,4 mg/L Pd için kesinlik (RSD) % 2,3'tür. Yöntem, kan ve yol tozu örneklerine bilinen miktar analit eklenerek geri kazanım çalışmaları ile doğrulanmıştır (Dimitrova ve ark., 2000).

Krishna ve arkadaşları, çeşitli su numunelerinden paladyumun hat üsü zenginleştirilmesi ve paladyumun geri kazanımı için polianilin (PANI) uygulanabilirliğini araştırmışlardır. Yüksek ($\mu\text{g ml}^{-1}$) ve düşük seviyelerde (ng ml^{-1}) ilave edilmiş Pd(II) iyonlarının kantitatif ayrımının gerçekleştirilmesi için pH ve temas süresi gibi koşulları optimize etmek için kesikli deneyler gerçekleştirilmiştir. Ayırma işleminin tüm aşamaları sırasında, Pd iyonu çeşitli iyonların varlığında bile PANI tarafından seçici olarak ayrıldığı bulunmuştur. Pd'nin kantitatif olarak ayrılması incelenen tüm pH aralığında (1-12) meydana geldiği ve K_d değerinin 10⁶'nın üstünde olduğu bulunmuştur. Kinetik çalışmalar 4 dakikadan kısa bir temas süresinin dengeye erişmek için yeterli olduğunu göstermektedir. Tutunan Pd(II) iyonları, HCl ile tiyoüre karışımı kullanılarak elüe edilmiştir. Pd'nin mikro düzeydeki tayinleri için ICP-OES, ppb'nin alt seviyelerinde Pd'nin tayini için ICP-MS kullanılmıştır. Zenginleştirme faktörü 250 mL su geçirildiğinde Pd için yaklaşık 125 olarak elde edilmiştir. Hazırlanan PANI kolonları, performanslarında kayda değer bir bozulma olmaksızın ardışık tutunma-elüsyon döngülerinde 10 kez kadar

kullanılmıştır. Bu yöntem, yeraltı suyu, sızıntı suyu, deniz suyu ve atık su numunelerinde Pd tayini için başarıyla uygulanmıştır. Her durumda geri kazanım % 95'in üzerinde bulunmuştur. Bu çalışmalar, PANI'nin, çeşitli sularda Pd'yi zenginleştirilmesi yeteneğine sahip olduğunu ve bu yöntemin Pd tayininde umut verici olduğunu ortaya koymuştur (Krishna ve ark., 2009).

Ye ve arkadaşları, grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile birleştirilmiş akışa enjeksiyon kolon adsorpsiyon zenginleştirilmesi kullanarak, maden örneklerinde Au, Pd ve Pt'nin eser seviyelerinin belirlenmesi için basit ve oldukça seçici bir prosedür geliştirmişlerdir. Değerli metaller, bir mikro kolonda 4'-aminobenzo-15-krown-5-eter ile fonksiyonellenmiş manyetik nanopartiküller üzerine adsorbe edilmiş ve daha sonra tutunan metaller 0,1 mol L⁻¹ HCl içinde % 2 tiyoüre çözeltisi ile mikro kolon üzerinden elüe edilmiş ve GFAAS ile tayin edilmiştir. Manyetik adsorbentlerin özellikleri taramalı elektron mikroskopu (SEM), X-ışını kırınımı (XRD) ve titreşimli numune manyetometresi (VSM) ile araştırılmıştır. Au, Pd ve Pt'nin zenginleştirilmesini etkileyen çeşitli deneysel parametreler araştırılmış ve optimize edilmiştir. Optimal deney koşulları altında, geliştirilen yöntemin gözlenebilir limitleri, Au için 0,16 ng mL⁻¹, Pd için 0,28 ng mL⁻¹ ve Pt için 1,01 ng mL⁻¹, zenginleştirme faktörleri Au için 24,3, Pd için 13,9 ve Pt için 17,8 olarak tespit edilmiştir. Kesinlikler, Au, Pd ve Pt için sırasıyla % 1,1, % 3,9 ve % 4,4 bulunmuştur. Geliştirilen metot, sertifikalı referans materyallerde Au, Pd ve Pt analizlerinde elde edilen tatmin edici sonuçlara ile doğrulanmıştır (Ye ve ark., 2014).

Liu ve arkadaşları fonksiyonel bir grup olarak tiyoüreye sahip yeni bir silika jel esaslı şelatlama sorbentini, akışa enjeksiyonu tekniği ile zenginleştirme yaparak eser seviyedeki gümüş, altın ve paladyumun ayrılması için kullanmıştır. Adsorbantın sorpsiyon özellikleri FI-FAAS ile değerlendirilmiştir. Seçilen metal iyonları, dakikada 5,0 mL numune akış hızı ile tiyoüre modifiye edilmiş silika jel (TuSG) ile doldurulmuş kolondan geçirildikten sonra, dakikada 2,5 mL akış hızında geçirilen %5 tiyoüre ile elüe edilmiş ve FAAS ile belirlenmiştir. Girişim yapan iyonlar, seçilen metal iyonlarının zenginleştirmesinde ve tayinlerde herhangi bir girişime sebep olmadığı. Ag, Au ve Pd'nin (3s) standart sapmasının üç katı olarak tanımlanan

gözlenebilme sınırları, 1 dakika örnek yükleme yapılarak sırasıyla 1,3, 14 ve 21 ng mL⁻¹ olarak bulunmuştur. 0,040 mg mL⁻¹ Ag için, 0,20 mg mL⁻¹ Au için ve 0,30 mg mL⁻¹ Pd için % RSD değerlerinin 3,0'dan fazla olmadığı bulunmuştur. 1,0 ng mL⁻¹ Ag, 5,0 ng mL⁻¹ Au ve 7,5 ng mL⁻¹ Pd çözeltileri kolondan 40 dakika süreyle geçirildiğinde, TuSG'nin toplam dinamik kapasitesi Ag, Au ve Pd için sırasıyla 24,5, 50,9 ve 30,3 mg g⁻¹ bulunmuştur. Sorbentin mükemmel stabilite sergilediği bulunmuştur. Sorbentin 1000 defa kullanımdan sonra sorpsiyon özelliklerinin değişmediği görülmüştür. Seçilen metaller, nikel alaşımı, anot çamuru, elektrolitik çözeltisi ve üç ulusal sertifikalı cevher numunesinde, önerilen yöntem kullanılarak başarılı bir şekilde tayin edilmiştir (Liu ve ark., 2000).

Zhou ve arkadaşları eser seviyedeki altın (Au) ve paladyumun (Pd) ayrılması ve zenginleştirilmesi için bir cam mikro kolonuna doldurulmuş, adsorban olarak on karboksi grubu taşıyan, suda çözünmeyen pillar [5] aren türevi kullanmışlardır. Yöntem, örnek pH'ı, numune yükleme süresi, numune akış hızı, eluent konsantrasyonu ve eluent akış hızı parametreleri ile optimize edilmiştir. Sık karşılaşılan potansiyel olarak girişim yapabilen metal iyonlarının etkileri de incelenmiştir. Optimize edilmiş koşullar altında, Au ve Pd için zenginleştirme faktörleri sırasıyla 12 ve 16'dır. Alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile birleştirilmiş akışa enjeksiyon yöntemi Au ve Pd tayini için uygulanmıştır. Analitik aralığı hem Au hem de Pd için 0,05 ile 1 µg mL⁻¹ arasında doğrusaldır. Gözlenebilme sınırları Au için 15,9 µg L⁻¹ ve Pd için 16,0 µg L⁻¹'dir ve yüzde bağıl standart sapma değerleri sırasıyla Au için % 0,7 ve Pd için % 0,4 (n=11) olduğu bulunmuştur. Yöntemin doğruluğu sertifikalı referans malzemeler (kömür ve kül) ve jeolojik örnekler kullanılarak doğrulanmıştır (Zhou ve ark., 2014).

Lesniewska ve arkadaşları tarafından geliştirilen yöntemde, amonyum pirolidin ditiyokarbamat (APDC) ile kaplanmış fuleren C60 üzerinde Pd(II)'nin kesikli kolon SPE zenginleştirilmesi ve bunu takiben oluşan Pd-şelatın etanol ile elüsyonu ve daha sonra da grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometresi ile eluattaki Pd'nin tayini çalışılmıştır. Bu yöntemde % 0,1 APDC yüklü fulleren kullanarak, analitik sistem basitleştirilmiştir ve numune doğrudan kolonda zenginleştirilmiştir. C60 üzerindeki

Pd'nin zenginleştirilmesini etkileyen fullerenin kaplanması için kullanılan ligand miktarı, numune pH'sı, eluent türü, numune ve eluent akış hızı, kullanılan eluent fraksiyonlarının hacmi ve sayısı gibi parametreler incelenerek optimize edilmiştir. Kaplanmış fulleren ile Pd için sorpsiyon verimliliği % 99,2±1,1 bulunmuştur. Kolondan Pd'nin en iyi elüsyon verimi 0,6 ml etanol ile 0,2 ml/dk'lık bir akış hızında elde edilmiştir. Gözlenebilme sınırı 0,044 ng/mL olarak bulunmuştur. Önerilen yöntemle yol tozundaki bulunan Pd derişimi (179,2±17,4 g/L), referans yöntemle elde edilen sonuçla uyumludur (Lesniewska ve ark., 2005).

Fujiwara ve arkadaşları sulu çözeltilerden Pt(IV), Pd(II) ve Au(III)'ün adsorpsiyonunu araştırmak için l-lisin ile kimyasal olarak ile modifiye edilmiş çapraz bağlı kitosan reçinesi kullanmışlardır. Kesikli adsorpsiyon çalışmaları ile başlangıç metal iyonu konsantrasyonu, temas süresi, pH ve sıcaklık gibi çeşitli parametreler incelenmiştir. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi, Pt(IV) için pH 1,0'de, Au(III) ve Pd(II) için pH 2,0'de bulunmuştur. Deneysel verileri analiz etmek için Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri uygulanmıştır. Deneysel veriler için en iyi benzerlik Langmuir izotermi ile elde edilmiştir ve maksimum adsorpsiyon kapasitesi Pt(IV) için 129,26 mg/g, Pd(II) için 109,47 mg/g ve Au için 70,34 mg/g olarak bulunmuştur. Kinetik veriler Pseudo birinci mertebeden ve Pseudo ikinci dereceden kinetik modeller kullanılarak test edilmiştir. Kinetik veriler, Pseudo ikinci dereceden kinetik model ile iyi korelasyon gösterdiği ve kimyasal sorpsiyonun hız sınırlayıcı adım olduğu bulunmuştur. Gibbs serbest enerjisi (ΔG°), entalpi (ΔH°) ve entropi (ΔS°), Van't Hoff denklemi uygulanarak değerlendirilmiştir. Termodinamik çalışmalar, adsorpsiyon prosesinin ekzotermik ve spontane olduğunu göstermiştir. Desorpsiyon çalışmaları çeşitli reaktifler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Değerli metal iyonlarının yüzde desorpsiyonu, reaktif olarak 2 M HCl içinde 0,7 M tiyüüre çözeltisi ile elde edilmiştir (Fujiwara ve ark., 2007).

Zalupski ve arkadaşları tarafından mezo gözenekli karbon (CMK-3) ve kükürt emdirilmiş mezo gözenekli karbon (CMK-3/S) üzerinde altın, paladyum ve platinin adsorpsiyon özellikleri üzerine yapılan araştırmalarda, mezo gözenekli karbon içerisinde elementel kükürt tabakasının varlığının faydalarını/dezavantajlarını

değerlendirilmiştir. Bu maddeler üzerinde Au(III), Pd(II) ve Pt(IV) için elde edilen adsorpsiyon izotermeleri, kükürdün hafif asitli ortamda (pH 3) bu metal iyonlarının adsorpsiyonunu arttırdığını göstermiştir. Mezo gözenekli karbon yüzeylerindeki metal iyonlarının iyon değiştirme mekanizmasındaki klorür iyonlarının yüksek konsantrasyonu ile rekabeti nedeniyle, 1 M HCl'de elde edilen izotermeler, kükürdün faydasının kaybolduğunu göstermiştir (Zalupski ve ark., 2014).

Wang ve arkadaşları tarafından 3'-nitro-4-amino azobenzen ile modifiye edilmiş kitosan hazırlanmış ve FT-IR ile karakterize etmişlerdir. Pd(II) ve Pt(IV)'ün adsorpsiyon verimlerine, pH, başlangıç konsantrasyonu ve temas süresinin etkileri kesikli yöntemle araştırılmıştır. Pd(II) ve Pt(IV) 'ün adsorpsiyonu, Pd(II) için pH 4,0–6,0 ve Pt(IV) için pH 3,0'da en iyi olduğu görülmüştür. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi, Pd(II) için $29,33 \text{ mg g}^{-1}$ ve Pt(IV) için $43,10 \text{ mg g}^{-1}$ olduğu görülmüştür. Pd(II) ve Pt(IV)'ün adsorpsiyonu Langmuir denklemine uymaktadır. Adsorpsiyon kinetik verileri Pseudo ikinci mertebeye kinetik modeli ve intrapartikül difüzyon modellerine uygulanmıştır. Sonuçlar, Pd(II) ve Pt(IV) 'ün adsorpsiyonunun Pseudo ikinci mertebeye modelini izlediğini göstermiştir. Adsorbanlar, her değerli metal iyonu ve diğer temel metal iyonlarını içeren ikili sistemlerde Pd(II) ve Pt(IV) için yüksek afinite göstermiştir. Optimum desorpsiyon reaktifi, hem Pd(II) hem de Pt(IV) için $0,20 \text{ mol L}^{-1}$ tiyoüre+ $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ HCl çözeltisi olduğu tespit edilmiştir. Yöntem, cevher örneklerinde Pd(II) ve Pt(IV)'ün ayrılması ve tayini için başarıyla uygulanmıştır (Wang ve ark., 2014).

Gurung ve arkadaşları, kenetleme ligandı olan N-aminoguanidini (AG), persimmon tanin ekstraktı üzerine ardışık reaksiyonlar vasıtasıyla immobilize ederek yeni bir adsorban geliştirmişlerdir. Jelin adsorpsiyon davranışı, değişen konsantrasyonda HCl ortamından değerli metal iyonlarının ayrılması ve geri kazanılması ile incelenmiştir. Değerli metal iyonlarının jel üzerindeki adsorpsiyon izotermeleri, tipik tek tabaka tipi Langmuir modeli ile tanımlanmış ve maksimum adsorpsiyon kapasiteleri, Au(III) için $8,90 \text{ mol kg}^{-1}$, Pd(II) için $2,01 \text{ mol kg}^{-1}$ ve Pt(IV) için $1,01 \text{ mol kg}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Jelin gerçek numunelere uygulanabilirliği, elektronik atıkların liç çözeltilerinden değerli metallerin geri kazanımı ile incelenmiştir. Jelin, çeşitli metal

iyonlarının varlığında hedeflenen metal iyonlarının alınması için oldukça verimli ve seçici olduğu ve ayrıca piyasada mevcut olan anyon değişim reçinelerine göre üstün seçicilik sergilediği bulunmuştur (Gurung ve ark., 2013).

Liu ve arkadaşları tarafından grafen oksit (GO) hazırlanmış ve Fourier transform infrared spektrometresi (FT-IR) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile karakterize edilmiştir. Kesikli adsorpsiyon çalışmaları; başlangıç konsantrasyonu, pH, temas süresi ve sıcaklığın etkilerini araştırmak için yürütülmüştür. Au(III), Pd(II) ve Pt(IV)'ün adsorpsiyonu pH 6,0'da optimum olduğu bulunmuştur. Au(III), Pd(II) ve Pt(IV) iyonlarının adsorpsiyon izotermi Langmuir denklemine uymuştur ve maksimum adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 108,342 mg g⁻¹, 80,775 mg g⁻¹ ve 71,378 mg g⁻¹ olarak bulunmuştur. Au(III), Pd(II) ve Pt(IV) 'ün GO üzerindeki adsorpsiyon kinetiği, kimyasal adsorpsiyonun hız sınırlayıcı adım olduğunu belirten bir Pseudo ikinci dereceden kinetik modeli izlemiştir. Gibbs enerjisi (ΔG^0), entalpi (ΔH^0) ve entropi (ΔS^0) gibi termodinamik parametreler hesaplanmış ve adsorpsiyonun endotermik, uygulanabilir ve spontane olduğu belirlenmiştir. En iyi desorpsiyon reaktiflerinin, Au (III) için 0,5 mol dm⁻³ içinde HCl 0,5 mol dm⁻³ tiyoüre; Pd(II) ve Pt(IV) için ise 0,5 mol dm⁻³ içinde HCl 1,0 mol dm⁻³ tiyoüre olduğu bulunmuştur (Liu ve ark., 2013).

Sayın ve arkadaşları tarafından yüksek asit direnci gösteren, soy metallere iyi afinitesi olan ve yüksek yoğunlukta amin ve triazin fonksiyonel grupları içeren bir triazin-hekzamin (TAPEHA) polimeri tasarlanmış ve sentezlenmiştir. Elde edilen polimer, klorür içeren çözeltilerden paladyum (II) iyonlarının adsorpsiyonu için bir adsorban olarak kullanılmıştır. pH, pCl, temas süresi, Pd(II) başlangıç konsantrasyonu ve sıcaklığın adsorpsiyon üzerindeki etkileri kesikli adsorpsiyon deneyleriyle araştırılmış ve optimize edilmiştir. Pseudo ikinci dereceden kinetik denklemi Pd(II) adsorpsiyon verileri ile en iyi korelasyonunu sağlamıştır. Beş izoterm kullanılmış iken Langmuir izoterm denkleminin doğrusal olmayan çözümü, Pd(II) denge verilerine en yakın uyum sağladığı bulunmuştur. Literatürde en yüksek tek katmanlı adsorpsiyon kapasitesi olan 517,2 mg/g elde edilmiştir. Tüm termodinamik parametreler TAPEHA parçacıklarına Pd(II) adsorpsiyonunun

spontane, fizisorptif ve ekzotermik bir süreç olduğunu göstermiştir. TAPEHA ve Pd adsorplanmış TAPEHA'nın yapısı, FE-SEM, EDAX, XRD ve FTIR cihazları ile karakterize edilmiştir. Negatif yüklü kloropalladyum(II) türlerinin adsorpsiyonu çoğunlukla ligand değişim mekanizması yoluyla gerçekleşmiştir. Kolayca sentez ve düşük maliyet, Pd(II) iyonlarının yüksek verimli ve hızlı bir şekilde giderilmesi ile birleşince TAPEHA oldukça etkili bir adsorban haline gelmiş olduğu ileri sürülmüştür (Sayın ve ark., 2015).

Zhou ve arkadaşları sulu çözeltilerden Pt(IV) ve Pd(II)'nin etilendiamin ile modifiye manyetik kitosan nanopartikülleri (EMCN) ile adsorpsiyon özelliklerini araştırmışlardır. Taramalı elektron mikroskobu, EMCN çapının 15 ila 40 nm arasında olduğunu göstermiştir. Adsorpsiyon deneyleri, Pt(IV) ve Pd(II) için maksimum adsorpsiyon kapasitesinin pH 2,0 civarında oluştuğunu göstermiştir. Küçük çap ve yüksek yüzey reaktivitesi nedeniyle Pt(IV) ve Pd(II)'nin EMCN ile adsorpsiyonu çok hızlı bir şekilde dengeye ulaştığı bulunmuştur. Pt(IV) ve Pd(II) için EMCN'nin maksimum adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla 171 ve 138 mg/g olarak belirlenmiştir. Sorpsiyon izotermi hem saf metal çözeltileri ile tek bileşenli hem de farklı Pd/Pt kütle oranlarına sahip iki bileşenli sistemler üzerinde belirlenmiştir. Sonuçlardan sorbentin Pt(IV) için Pd(II)'den daha fazla afiniteye sahip olduğunu gösterdiği bulunmuştur (Zhou ve ark., 2010).

Ramakul ve arkadaşları Pd(II) ve Pt(IV) iyonlarını biyosorpsiyon ile sulu çözeltiden uzaklaştırmak için Hint badem yaprak biyokütle (*Terminalia catappa* L.) kullanımı üzerine bir çalışma gerçekleştirmişlerdir. Pd(II) ve Pt(IV) iyonlarının biyosorpsiyon özellikleri denge, kinetik ve termodinamik açıdan incelenmiştir. Optimum biyosorpsiyon koşulları pH, biyokütle dozajı, temas süresi ve sıcaklık fonksiyonu olarak araştırılmıştır. Langmuir, Freundlich ve Dubinin-Radushkevich (D-R) modelleri biyosorpsiyon izotermi tanımlamak için uygulanmıştır. Langmuir modeli denge verilerini Freundlich izoterminden daha iyi uyduğu görülmüştür. Paladyumun platine göre *T. catappa* L. ile daha fazla tercihli adsorbe edildiği görülmüştür. Pd(II) ve Pt(IV) iyonları için *T. catappa* L. biyokütlenin maksimum biyosorpsiyon kapasitesi (q_{max}) sırasıyla 41,86 ve 22,50 mg/g olarak bulunmuştur. D-R modelinden

hesaplanan ortalama serbest enerji değerleri, Pd(II) ve Pt(IV) 'ün T. catappa L. biyokütle üzerine biyosorpsiyonunun kimyasal iyon değişimiyle gerçekleştiğini göstermiştir. Hesaplanan termodinamik parametreler, Pt(II) ve Pd(II) iyonlarının T. catappa L. biyokütle üzerine sorpsiyonunun mümkün olduğunu, spontane ve ekzotermik olduğunu göstermiştir. Pseudo birinci mertebede ve Pseudo ikinci derecede kinetik modeller kullanılarak biyosorpsiyon kinetiği de incelenmiştir. Deneysel verilerin Pseudo ikinci derece kinetik modeli ile iyi uyum içinde olduğu bulunmuştur (Ramakul ve ark., 2012).

BÖLÜM 3. MATERYAL VE METOT

3.1. Kullanılan Cihazlar

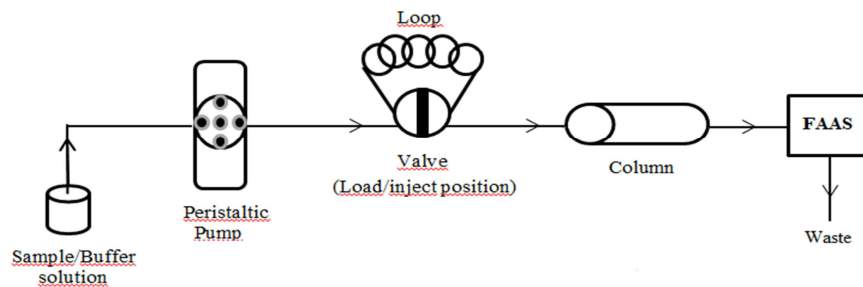
Bu çalışmada Pd(II) derişimlerinin ölçümü için Shimadzu marka AA6701F model (Shimadzu Corporation, Kyoto, Japonya) alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS) kullanıldı. FAAS'ın çalışma koşulları, cihazın kullanma kılavuzuna göre ayarlandı. FAAS ile Pd(II) ölçümü hava asetilen alevinde asetilen akış hızı 1,8 mL/dk., slit aralığı 0,5 nm, lamba akımı 10 mA, dalga boyu 244,8 nm ve döteryum zemin düzeltmesi kullanılarak yapıldı. Absorbanslar pik yüksekliği olarak ölçüldü ve kaydedildi. Her bir deney aksi belirtilmedikçe üç kez tekrar edildi ve bu denemelerin ortalamaları sonuç olarak verildi.

Poliamin silika jelin elemental analizi ECO elemental analyzer (LECO Corporation, St. Joseph, MI, ABD) ile yapıldı. Poliamin silika jelin FT-IR spektrumları ise KBr pelletleri hazırlanarak Perkin Elmer FT-IR spectrometer (Perkin Elmer, Shelton, CT, ABD) cihazı ile alındı.

Çözeltilerin pH değerlerinin ölçümü için Schott marka CG 840 model pH metre (Schott AG, Mainz, Germany) kullanıldı.

Poliamin silika jelin sentezinde Heidolph marka RZR 2020 model mekanik karıştırıcı (Heidolph Instruments GmbH & Co. KG, Schwabach, Germany) ile IKA Yellow Line marka MSH Basic model ısıtıcılı manyetik karıştırıcı (IKA Werke GmbH, Staufen, Germany) kullanıldı. Kesikli yöntemle Pd(II) adsorpsiyon deneylerinde IKA marka 4000i model sıcaklık kontrollü orbital çalkalayıcı (IKA Werke GmbH, Staufen, Germany) kullanıldı.

On-line zenginleştirme yönteminde numune çözeltisini mini kolondan geçirip FAAS'a göndermek için Ismatec marka (Cole-Parmer GmbH, Wertheim, Almanya) peristaltik pompa kullanıldı. Poliamin silika jel, 0.4 mm x 6.0 cm boyutundaki mini cam kolona (Omnifit, Cambridge, UK) dolduruldu. Peristaltik pompaya Tygon® marka tubingler takıldı. Diğer parçaların birbirine bağlanması için polietilen borular kullanıldı. Peristaltik pompa ile kolon arasına 2 yollu valf yerleştirildi. Valfin üzerinde bulunan değiştirilebilir looplara elüent dolduruldu. Valfin pozisyonu numune yükleme aşamasında yükleme (load) konumuna, adsorplanan Pd(II) iyonlarının elüsyon aşamasında ise enjeksiyon (inject) pozisyonuna getirildi. Hat üstü zenginleştirme yöntemi Şekil 3.1.'de gösterildi.

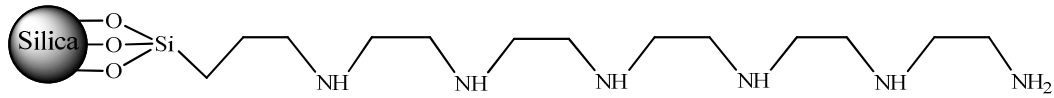


Şekil 3.1. Hat üstü zenginleştirme yönteminde kullanılan sistem

3.2. Kimyasallar ve Çözeltiler

Bu çalışmada analitik saflıkta kimyasallar kullanıldı. Tüm analizlerde damıtılmış-deiyonize su (18 MΩ.cm) kullanıldı. Damıtılmış su Nüve ND 12 su destilasyon cihazı (Nüve A.Ş., Ankara, Türkiye) kullanılarak musluk suyundan hazırlanmıştır. Deiyonize su, damıtılmış sudan Milli-Q® entegre su arıtma sistemi (Millipore, Bedford, MA, ABD) kullanılarak hazırlandı. Çalışma ve standart çözeltiler, spektroskopik derecedeki Pd (II) standart çözeltisinin (1000 mg L⁻¹ Pd (II), Merck KGaA, Darmstadt, Almanya) kademeli olarak seyreltilmesi ile hazırlandı. Silika jel, 3-kloropropiltrimetoksisilan, trietilamin (Merck KGaA, Darmstadt, Almanya), ve pentaetilenheksamin (Fluka, Steinheim, Almanya) herhangi bir saflaştırma yapılmaksızın kullanıldı. Pd (II) çözeltilerinin asitliği, seyreltik HCl, HNO₃ veya NaOH çözeltisi (Merck KGaA, Darmstadt, Almanya) eklenerek ayarlandı ve pH metre ile kontrol edildi. Geliştirilen yöntemin doğruluğunun test edilmesinde Güney

Afrika Standartlar Bürosu'ndan temin edilen sertifikalı referans materyal olan platin cevheri SARM 7B kullanıldı. Poliamin grubunun kovalent bağlanması ile modifiye edilmiş silika jelin sentezi ve karakterizasyonu önceki çalışmada (Sivrikaya ve ark., 2014) verilmiştir. Bu yöntemle göre sentezlenen pentaetilenhekzamin bağlı silika jelin önerilen yapısı Şekil 3.2.'de gösterilmektedir. Modifiye edilmiş silika jel üzerindeki pentaetilenhekzamin içeriği, 0.53 mmol g^{-1} (Sivrikaya ve ark., 2014) olarak bulunmuştur.



Şekil 3.2. Pentaetilenhekzamin bağlı silika jelin önerilen yapısı

3.3. Kesikli Yöntem Prosedürü

PA-SG ile Pd (II) iyonlarının adsorpsiyon dinamiği kesikli adsorpsiyon yöntemi ile araştırıldı. Çözelti asiditesi ve klorür konsantrasyonu, Pd (II) başlangıç konsantrasyonu ve temas süresinin Pd (II) iyonlarının adsorpsiyonu üzerindeki etkileri araştırıldı. Farklı konsantrasyonlardaki (50 veya 100 mg L^{-1}) ve 50 mL hacmindeki Pd (II) çözeltilerinin üzerine 50 mg PA-SG katıldıktan sonra elde edilen süspansiyonlar orbital çalkalayıcı kullanılarak ortam sıcaklığında değişik sürelerde çalkalandı. Daha sonra karışım süzüldü ve çözeltide kalan Pd (II) iyonlarının konsantrasyonları FAAS ile ölçüldü ve PA-SG'ye adsorbe edilen Pd (II) miktarları, (4.1) eşitliği ile hesaplandı.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (4.1)$$

Burada; q_e , PA-SG üzerinde adsorplanan Pd (II) miktarı (mg g^{-1}); C_0 , çözeltideki Pd(II) iyonlarının başlangıç derişimi (mg L^{-1}); C_e , denge zamanında çözeltide kalan Pd (II) derişimi (mg L^{-1}); V , Pd (II) çözeltisinin hacmi (L); m , ise PA-SG miktarıdır (g) (Karaçetin ve ark., 2014).

3.4. Hat Üstü Önderiştirme Prosedürü

Mini kolon yaklaşık 120 mg PA-SG ile dolduruldu ve daha sonra uygun asit çözeltisi (optimum koşulda 0.1 M HCl ile) kullanılarak 30 saniye süreyle 5 mL dk.⁻¹ akış hızında istenilen asidik koşullara şartlandırıldı. Numune, 60 saniye süreyle 5 veya 7,5 mL dk.⁻¹ akış hızında kolondan geçirildi. Elüent, loop'a dolduruldu. Kolon matriks iyonlarını gidermek için 0.1 M HCl çözeltisi ile 20 saniye süreyle yıkandı. Numune yükleme ve yıkama aşamasından sonra, valf enjeksiyon pozisyonuna kaydırıldı ve elüent kolondan 7.5 mL dk.⁻¹ akış hızında geçirildi. Pd (II) ihtiva eden eluat, doğrudan FAAS'a ulaştırıldı ve elde edilen pik yüksekliği kaydedildi. Bu döngüden sonra kolon, 0.1 M HCl çözeltisi ile 45 saniye boyunca temizlenerek sistem bir sonraki işlem için hazır hale getirildi. Tüm deneyler üç kez gerçekleştirilerek bulunan verilerin ortalaması sonuç olarak sunuldu.

3.5. Örnek Hazırlama

Sakarya'daki bir otomobil servisinden temin edilen kullanılmış oto katalizörü, agat havan kullanarak dikkatlice öğütüldü. Sertifikalı platin cevheri SARM 7B ve kullanılmış oto katalizörü, literatüre göre konsantre HCl-HNO₃ çözeltileri kullanılarak çözüldü. Kısaca, 2,00 g platin cevheri veya katalizör, 40 mL ters kral suyu ile karıştırıldı ve süspansiyon kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Ardından kalıntı üzerine 20 mL 1/1 (h/h) konsantre HCl-HNO₃ çözeltisi ilave edildi. Kuruyana kadar buharlaştırıldıktan sonra; beherdeki kalıntı üzerine 30 mL % 10 HCl çözeltisi ilave edildi. Ardından süspansiyon filtrelendi ve filtrat 100 mL'ye tamamlandı (Sivrikaya ve ark., 2011; Imamoglu ve ark., 2005). Numunenin pH değerini 1.0'a ayarladıktan sonra, geliştirilen on-line SPE prosedürü örneklerdeki Pd (II) seviyesinin tayini için kullanıldı.

Önerilen yöntem, Sakarya Nehri, laboratuvar musluk suyu, Sapanca gölü ve Marmara deniz suyu gibi bazı çevresel su örneklerinde Pd (II) seviyelerinin tayininde kullanıldı. Su numuneleri HNO₃ ile derhal pH değeri 2.0 olacak şekilde asitlendirildi ve daha sonra 0.45 µm selüloz asetat membranları kullanılarak süzüldü. Nihai

numunelerde 0,1 M klorür eklendikten sonra bu numunelerdeki Pd (II) derişiminin belirlenmesi için geliştirilmiş yöntem kullanıldı. Geliştirilen yöntemin doğruluğunu test etmek için ilave etme ve geri kazanma deneyleri yapıldı.

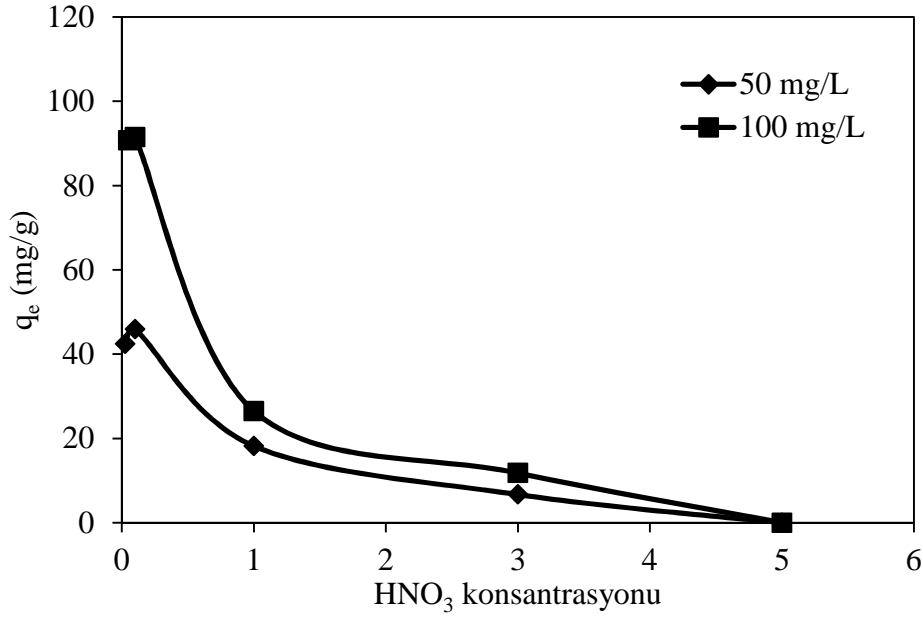
BÖLÜM 4. SONUÇLAR

4.1. Poliamin Silika Jelle Pd(II) İyonlarının Adsorpsiyonu

4.1.1. Pd(II) iyonlarının adsorpsiyonuna çözeltinin asidik durumunun ve klorür derişiminin etkisi

Poliamin silika jel ile Pd(II) iyonlarının adsorpsiyonuna çözeltinin asidik durumunun etkisi, 50 mL hacmindeki 0,1 M klorür içeren Pd(II) çözeltilerinin (50 veya 100 mg/L Pd(II) içeren) asit derişimi 0,025 ile 5,0 M arasında HNO₃ çözeltisi ilavesiyle değiştirilerek incelendi. Pd(II) çözeltilerine 50 mg poliamin silika jel ilave edildi ve elde edilen süspansiyon 240 dk. oda sıcaklığında orbital çalkalayıcı ile karıştırıldı. Ardından karışım süzöldü ve süzöntüde kalan Pd(II) iyonlarının derişimi alevli AAS ile ölçöldü. Bulunan sonuçlar Tablo 4.1.'de verildi. Pd(II) iyonlarının adsorpsiyonunun çözeltinin asidik durumu ile değişimi Şekil 4.1.'de gösterildi.

Çözeltinin HNO ₃ Derişimi (M)	50 mg/L Pd(II)		100 mg/L Pd(II)	
	C _e (mg/L)	q _e (mg/g)	C _e (mg/L)	q _e (mg/g)
0,025	7,6	42,4	-	-
0,05	-	-	9,3	90,7
0,1	4,1	45,9	8,5	91,5
1,0	31,8	18,2	73,5	26,5
3,0	43,3	6,7	88,2	11,8
5,0	50	0	100	0



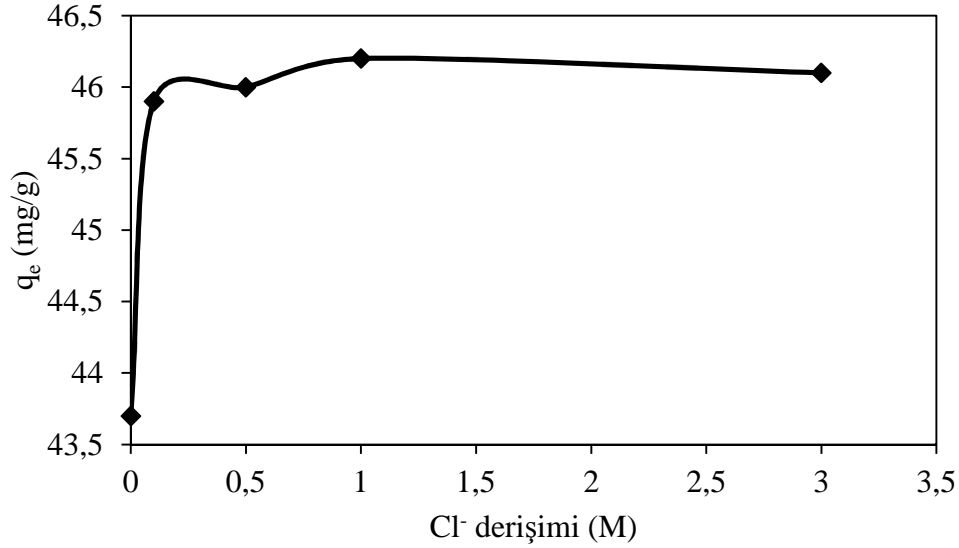
Şekil. 4.1. Poliamin silika jel ile Pd(II) iyonlarının adsorpsiyonunun çözeltinin asidik durumu ile değişimi

Pd(II) adsorpsiyonu, çözeltinin asidik durumunun 0,025 M HNO₃'dan 0,1 M HNO₃'a çıkarılmasıyla artmakta olduğu bulunmuştur. Çözeltinin asidik durumunun daha fazla artırılması ise Pd(II) adsorpsiyonunu azaltmakta ve hatta 5,0 M HNO₃ içeren çözeltide Pd(II) adsorpsiyonu meydana gelmediği görülmektedir. Diğer taraftan, daha düşük nitrik asit derişimlerinde (pH 2 ve üzeri değerlerde) poliamin silika ile diğer temel metal iyonlarının (Fe(III), Cu(II), Ni(II) vb.) adsorpsiyonu da oluştuğu bilinmektedir (Fan ve ark., 2012; Radi ve ark., 2013; Wang ve ark., 2014). Bu metallerin adsorpsiyonlarını elimine etmek için 0,025 M'dan daha düşük nitrik asit derişimlerinde, Pd(II) adsorpsiyonu incelenmedi. Bu nedenle Pd(II) iyonlarının adsorpsiyonu için numune çözeltisinin asidik durumunun en uygun değeri olarak 0,1 M HNO₃ içeren ortam olduğuna karar verildi.

Poliamin silika jel ile Pd(II) iyonlarının adsorpsiyonuna Pd(II) çözeltisindeki klorür derişiminin de etkisi incelendi. Bu amaçla 50 mL hacmindeki 50 mg/L derişimdeki Pd(II) çözeltilerine değişik derişimlerde klorür iyonu (3 M'a kadar) ilave edildi. Hazırlanan çözeltilere 50 mg poliamin silika jel katıldıktan sonra 360 dk. boyunca karıştırıldı ve ardından süspansiyon süzüldü. Elde edilen süzüntüde Pd(II) derişimleri alevli AAS ile ölçüldü. Bulunan sonuçlar Tablo 4.2.'de verildi. Pd(II) iyonlarının adsorpsiyonunun çözeltideki klorür derişimi ile değişimi ise Şekil 4.2.'de gösterildi.

Tablo 4.2. Poliamin silika jel ile Pd(II) iyonlarının adsorpsiyonuna çözeltideki klorür derişiminin etkisi

Klorür derişimi (M)	C _e (mg/L)	q _e (mg/g)
0	6,3	43,7
0,1	4,1	45,9
0,5	4,0	46,0
1,0	3,8	46,2
3,0	3,9	46,1



Şekil 4.2. Poliamin silika jel ile Pd(II) iyonlarının adsorpsiyonunun çözeltideki klorür derişimi ile değişimi

Çözeltinin 0,1 M klorür içermesi Pd(II) adsorpsiyonunu, klorür ilave edilmeyen duruma göre yaklaşık %5 arttırmıştır. Klorür derişiminin 3,0 M'a kadar artırılması ise Pd(II) adsorpsiyonunda pratikte önemli bir değişikliğe sebep olmamıştır. Bu nedenle poliamin silika jel ile en verimli Pd(II) adsorpsiyonu elde etmek için Pd(II) çözeltilerinin 0,1 M klorür iyonu içermesi gerektiği sonucuna varıldı. Diğer taraftan poliamin silika jel ile 3,0 M klorür iyonu içeren çözeltiden Pd(II) adsorpsiyonu yapabilmesi Pd(II) ile poliamin silika jel arasındaki etkileşimin iyon değişim mekanizmasından ziyade kompleks oluşum mekanizması olduğunu da göstermektedir. Bununla birlikte, klorür iyonlarının varlığı ile Pd(II) iyonlarının adsorpsiyonunun artması, adsorpsiyonda aynı zamanda iyon değişiminin de katkısının olduğunu gösterdiği söylenebilir.

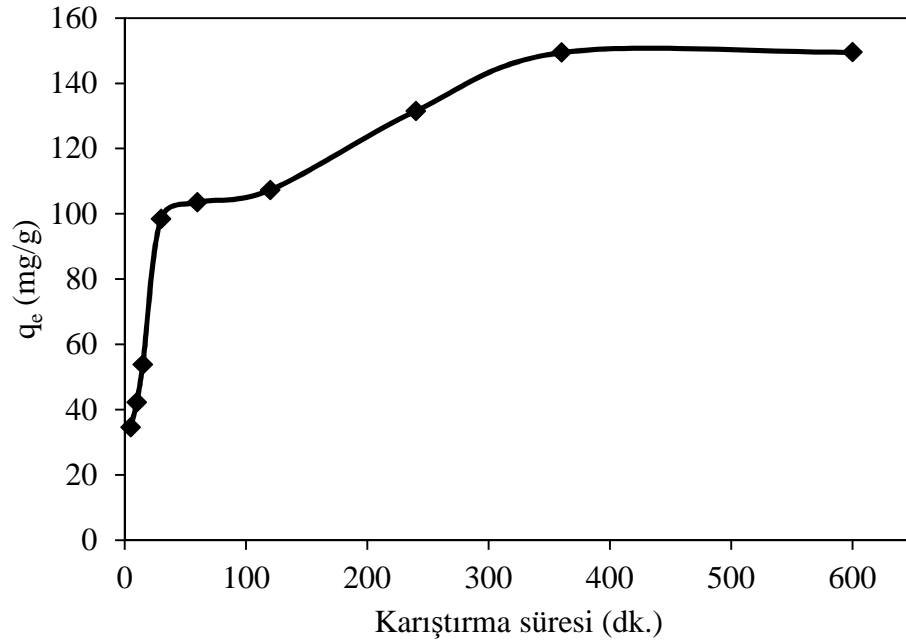
4.1.2. Poliamin silika jel ile Pd(II) iyonlarının adsorpsiyonuna karıştırma süresinin etkisi

Poliamin silika jel ile Pd(II) iyonlarının adsorpsiyonun kinetiğini incelemek ve adsorpsiyonun dengeye eriştiği süreyi bulmak için 0,1 M klorür iyonu içeren 200 mg/L derişimdeki 50 mL'lik Pd(II) çözeltilerine 20 mg poliamin silika jel ilave edilerek oda sıcaklığında değişik sürelerde karıştırıldı. Ardından elde edilen süzüntülerde Pd(II) derişimleri ölçüldü. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.3.'te verildi. Poliamin silika jel ile Pd(II) iyonlarının adsorpsiyonunun karıştırma süresi ile değişimi Şekil 4.3.'te gösterildi.

Tablo 4.3. Poliamin silika jel ile Pd(II) iyonlarının adsorpsiyonuna karıştırma süresinin etkisi

Karıştırma süresi (dk.)	C _e (mg/L)	q _e (mg/g)
5	186,2	34,6
10	183,1	42,2
15	178,5	53,8
30	160,6	98,4
60	158,6	103,5
120	157,1	107,3
240	147,4	131,5
360	140,2	149,4
600	140,2	149,5

Elde edilen sonuçlardan Pd(II) adsorpsiyonunun ilk 30 dk. çok hızlı olduğu, ardından 30 ile 360 dk. arasında ise yavaş arttığı görülmektedir. Poliamin silika jel ile Pd(II) iyonlarının adsorpsiyonun 360 dk.'da dengeye eriştiği bulunmuştur. PA-SG üzerindeki Pd(II) adsorpsiyonu uzun görünse de, PA-SG, ilk 5 dakikada 34,60 mg Pd(II) iyonunu adsorbe ettiği görülmektedir ve bu kapasite eser seviyedeki Pd(II) iyonlarını tutmak için oldukça yeterlidir ve neticede PA-SG sorbenti hat üstü önderiştirme amacıyla kullanılabileceği söylenebilir.



Şekil 4.3. Poliamin silika jel ile Pd(II) iyonlarının adsorpsiyonunun karıştırma süresi ile değişimi

4.1.3. Poliamin silika jel ile Pd(II) iyonlarının adsorpsiyonuna başlangıç derişiminin etkisi

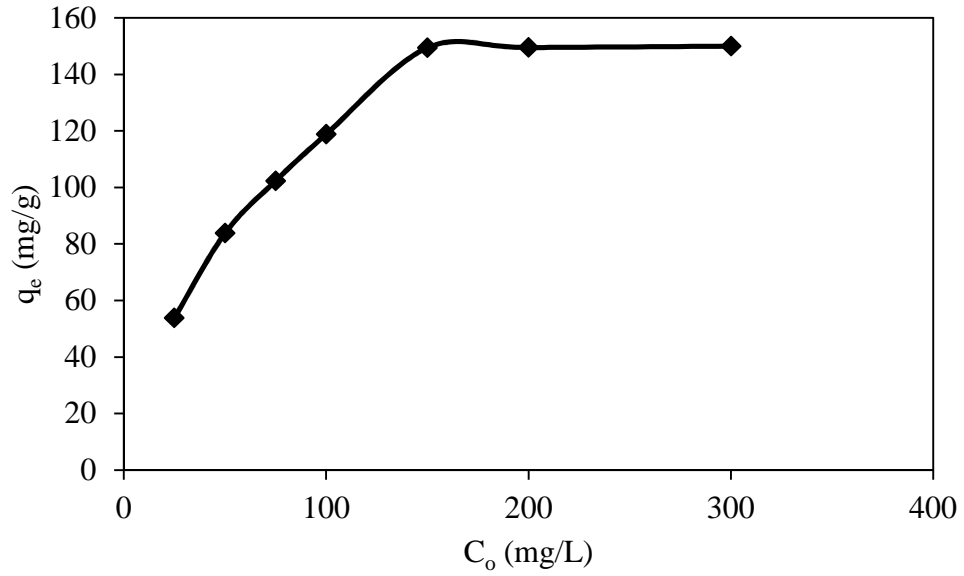
Poliamin silika jel ile Pd(II) iyonlarının adsorpsiyon dengesini incelemek için 0,1 M klorür iyonu içeren 50 mL'lik Pd(II) çözeltilerine (Pd(II) derişimi 25 ile 300 mg/L arasında) 20 mg poliamin silika jel ilave edilerek oda sıcaklığında 360 dk. süreyle karıştırıldı. Ardından elde edilen süzüntülerde Pd(II) derişimleri ölçüldü. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.4.'te verildi. Poliamin silika jel ile Pd(II) iyonlarının adsorpsiyonuna başlangıç derişimi ile değişimi Şekil 4.4.'te gösterildi.

4.1.4. Poliamin silika jel ile Pd(II) iyonlarının adsorpsiyon kinetiği

Poliamin silika jel ile Pd(II) iyonlarının adsorpsiyon kinetiği, pseudo birinci derece kinetik model ve pseudo ikinci derece kinetik modeli ile incelendi.

Tablo 4.4. Poliamin silika jel ile Pd(II) iyonlarının adsorpsiyonuna başlangıç derişiminin etkisi

C_o (mg/L)	C_e (mg/L)	q_e (mg/g)
25	3,5	53,8
50	16,5	83,8
75	34,1	102,3
100	52,5	118,8
150	90,2	149,4
200	140,2	149,5
300	240,0	150,0



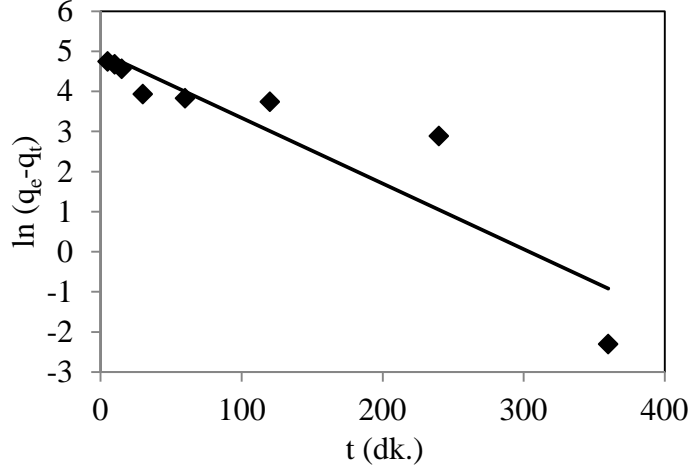
Şekil 4.4. Poliamin silika jel ile Pd(II) iyonlarının adsorpsiyonunun başlangıç derişimi ile değışimi

Pseudo birinci derece kinetik model,

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (4.1)$$

eşitliği ile verilir. Burada, q_e (mg g^{-1}) ve q_t (mg g^{-1}) PA-SG üzerinde denge ve t anında adsorbe edilen Pd(II) miktarını göstermektedir. k_1 (dk^{-1}) ise pseudo birinci derece hız sabitidir. $\ln(q_e - q_t)$ karşı t arasında çizilen doğrunun kesişme değeriinden ve eğiminden sırasıyla q_e ve k_1 hesaplanır (Lagergren 1898).

Pseudo birinci derece kinetik modeli için t'ye karşı $\ln (q_e - q_t)$ grafiği Şekil 4.5.'te gösterilmektedir.



Şekil 4.5. Poliamin silika jel ile Pd(II) iyonlarının adsorpsiyonu için Pseudo birinci derece kinetik model grafiği

Pseudo ikinci derece kinetik model,

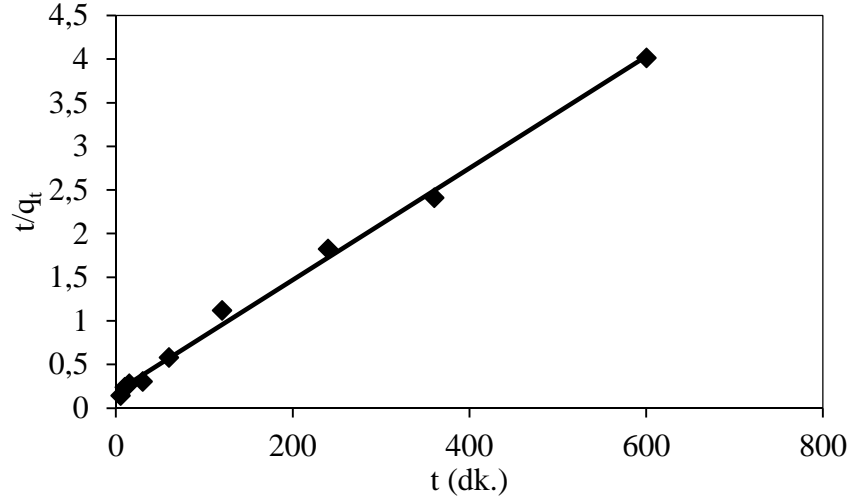
$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4.2)$$

eşitliği ile verilir. Burada, k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) pseudo ikinci derece hız sabitidir. t'ye karşı t/q_t arasında çizilen doğrunun eğim ve kesim noktasından sırasıyla q_e ve k_2 hesaplanır (Ho ve McKay 1998).

PA-SG ile Pd(II) adsorpsiyonunun Pseudo ikinci derece kinetik modele uygunluğunu araştırmak üzere elde edilen veriler kullanılarak çizilen t'ye karşı t/q_t grafiği Şekil 4.6.'da gösterilmiştir.

Pseudo birinci ve ikinci derece eşitliklerinin hız sabitleri sırasıyla k_1 ve k_2 'nin değerleri, her iki model ile hesaplanan q_e değerleri Tablo 4.5.'te verildi. Tablodaki veriler incelendiğinde, Pseudo birinci ve ikinci derece kinetik modeli için hesaplanan q_e değerleri, deneysel olarak bulunan q_e değerine yakın olarak bulunmuştur. Fakat, her iki kinetik modelin korelasyon katsayıları mukayese edildiğinde Pseudo ikinci

derece kinetik modelin korelasyon katsayısı bire daha yakın olduğu görülmektedir. Bu nedenle poliamin silika jel ile Pd(II) adsorpsiyonunun Pseudo ikinci derece kinetik model ile daha uyum gösterdiği söylenebilir.



Şekil 4.6. Poliamin silika jel ile Pd(II) iyonlarının adsorpsiyonu için Pseudo ikinci derece kinetik model grafiği

Tablo 4.5. Poliamin silika jel ile Pd(II) iyonlarının adsorpsiyonu için Pseudo birinci derece ve Pseudo ikinci derece kinetik modeli sabitleri

q_e	Pseudo birinci derece			Pseudo ikinci derece		
	q_e	$k_1 \times 10^2$	r^2	q_e	$k_2 \times 10^4$	r^2
deneySEL (mg/g)	hesaplanan (mg/g)	(dk. ⁻¹)		hesaplanan (mg/g)	(g/mg dk.)	
149,5	145,4	1,6	0,8354	156,3	2,2	0,9960

4.1.5. Poliamin silika jel ile Pd(II) iyonlarının adsorpsiyon izotermi

Langmuir (Langmuir, 1918) ve Freundlich (Freundlich, 1906) izotermi, Pd(II) adsorpsiyon verilerinin incelenmesinde kullanıldı. Langmuir ve Freundlich izotermi, sırasıyla 4.3 ve 4.4 denklemleri ile ifade edilir.

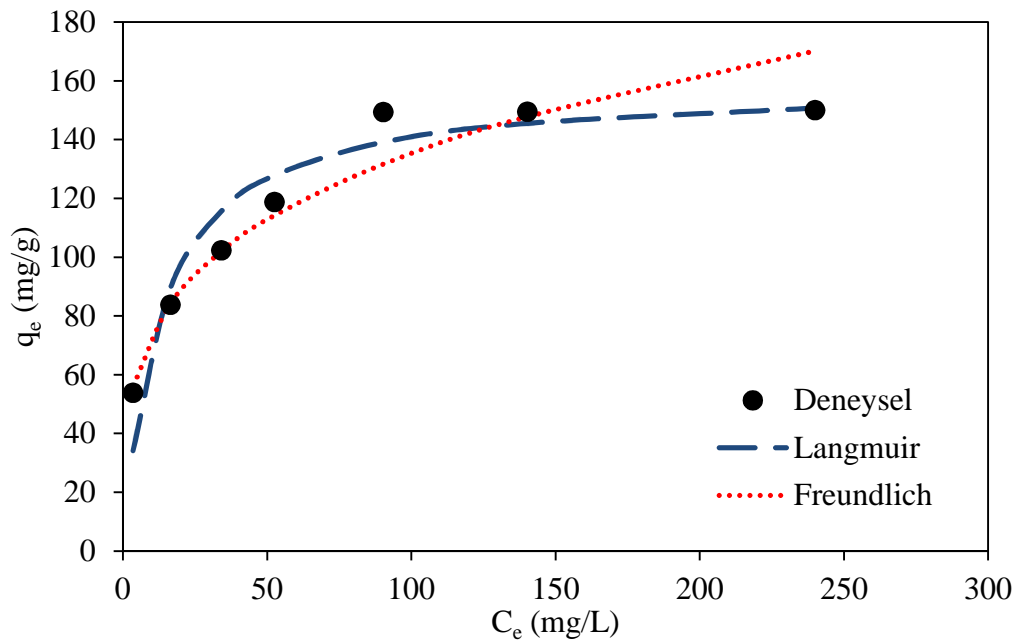
$$q_e = \frac{q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (4.3)$$

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (4.4)$$

Bu eşitliklerde; K_L serbest enerji veya adsorpsiyon entalpisi ($L\ mg^{-1}$) ve q_{max} maksimum tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi ($mg\ g^{-1}$) ile ilgili Langmuir sabitleridir. Freundlich katsayıları n ve K_F sırasıyla adsorpsiyon yoğunluğu ve adsorpsiyon kapasitesiyle ilişkilidir (Ghasemi ve Asadpour 2007; Moazezi ve Moosavian 2016). Poliamin silika jel ile Pd(II) iyonlarının adsorpsiyonu için C_e 'ye karşı C_e/q_e değerlerine çizilen Langmuir izotermi ile $\ln q_e$ 'nin $\ln C_e$ değerlerine karşı çizilen Freundlich izotermilerinden her iki izotermin sabitleri hesaplandı ve Tablo 4.6.'ta verildi. Poliamin silika jel ile Pd(II) iyonlarının adsorpsiyonu için deneysel, Langmuir ve Freundlich izoterm eğrileri Şekil 4.7'te gösterildi.

Tablo 4.6. Poliamin silika jel ile Pd(II) adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich sabitleri

Langmuir izoterm sabitleri			Freundlich izoterm sabitleri		
q_{max} ($mg\ g^{-1}$)	K_L ($L\ mg^{-1}$)	r^2	K_F	n	r^2
158,73	0,0787	0,9960	40,38	3,81	0,9599



Şekil 4.7. Poliamin silika jel ile Pd(II) iyonlarının adsorpsiyonu için deneysel, Langmuir ve Freundlich izoterm eğrileri

Poliamin silika jel ile Pd(II) iyonlarının adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich izotermelerinin korelasyon katsayıları göz önüne alındığında Langmuir izoterminin korelasyon katsayısının daha yüksek ve bire daha yakın olduğu görülmektedir. Ayrıca deneysel olarak bulunan maksimum adsorpsiyon kapasitesi Langmuir izotermi tarafından daha doğru tahmin edilmiştir. Bunlardan dolayı poliamin silika jel ile Pd(II) iyonlarının adsorpsiyonu Langmuir izoterm eşitliği ile daha uyumlu olduğu sonucuna varıldı.

4.2. Poliamin Silika Jel ile Pd(II) İyonlarının Hat Üstünde Zenginleştirilmesi

4.2.1. Elüent türü etkisi

Poliamin silika jel ile Pd(II) iyonlarının hat üstünde zenginleştirilmesi için en uygun elüenti tespit etmek amacıyla farklı konsantrasyonlarda HCl içerisinde değişen konsantrasyonlarda tiyoüre çözeltileri 5 mL/dk. elüent akış hızı kullanılarak denendi. Bu etkinin incelenmesinde pH'sı 1 olan ve 0,1 M Cl⁻ iyonu ve 0,1 mg/L Pd(II) iyonu içeren 5 mL numune çözeltisi 5 mL/dk. numune akış hızında 1 dk. süreyle sistemden geçirildi. Elde edilen veriler Tablo 4.7' de verildi. Elde edilen veriler incelendiğinde % 3 tiyoüre içeren her iki çözeltinin de aynı absorbanı verdiği görülmektedir. % 1 tiyoüre içeren çözeltilerden ise 1 M HCl içinde hazırlanan çözeltinin absorbanının daha yüksek ve % 3 tiyoüre içeren çözeltiler ile aynı olduğu bulunmuştur. 0,1 M HCl içinde % 1 Tiyoüre çözeltisinin kolonda adsorplanmış Pd(II) iyonlarını tamamen elüe edemediği görülmektedir. En iyi elüentin daha az katı madde içeren 1 M HCl içerisinde % 1 tiyoüre çözeltisi olmasına karar verildi.

4.2.2. Elüent akış hızı etkisi

Poliamin silika jel üzerinde tutunan Pd(II) iyonlarının elüe edilmesi için pH'sı 1 olan ve 0,1 M Cl⁻ iyonu ve 0,1 mg/L Pd(II) iyonu içeren 5 mL hacmindeki numune çözeltileri, 5 mL/dk. numune akış hızında 1 dakika boyunca hat üstü zenginleştirme düzeneğinden geçirildi.

Tablo 4.7. Poliamin silika jel ile Pd(II) iyonlarının hat üstünde zenginleştirilmesinde elüent türünün Pd(II) absorbandsına etkisi

Elüent	Absorbans
1 M HCl içinde % 3 Tiyöüre	0,0378 ± 0,0015
0,1 M HCl içinde % 3 Tiyöüre	0,0378 ± 0,0006
1 M HCl içinde % 1 Tiyöüre	0,0378 ± 0,0005
0,1 M HCl içinde % 1 Tiyöüre	0,0362 ± 0,0010

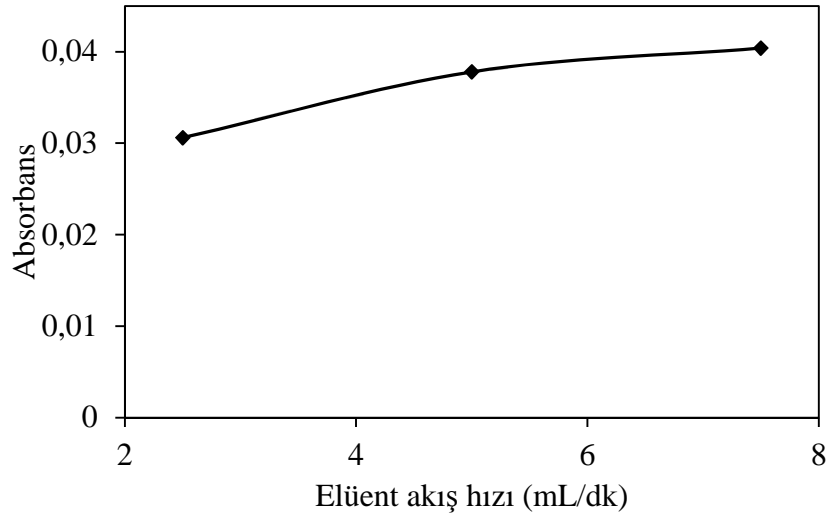
Elüsyon işlemi için 250 µL hacmindeki 1 M HCl içerisinde % 1 tiyöüre çözeltisi kullanılarak farklı akış hızları denenerek optimum absorbandsın elde edildiği elüent akış hızı tespit edildi. Tablo 4.8.'de değişik elüent akış hızlarında alevli AAS'de kaydedilen absorbandslar verilmiştir. Poliamin silika jel ile Pd(II) iyonlarının hat üstünde zenginleştirilmesinde elüent akış hızı ile Pd(II) absorbandsının değişimi Şekil 4.8.'de gösterildi. Elde edilen değerler incelendiğinde 7,5 ml/dk.'lık hızın optimum elüent akış hızı olduğu tespit edildi.

Tablo 4.8. Poliamin silika jel ile Pd(II) iyonlarının hat üstünde zenginleştirilmesinde elüent akış hızının Pd(II) absorbandsına etkisi

Elüent Akış hızı (mL/dk.)	Absorbans
2,5	0,0306 ± 0,0010
5	0,0378 ± 0,0005
7,5	0,0404 ± 0,0005

4.2.3. Elüent hacmi etkisi

Elüent hacmi etkisini incelemek amacıyla pH'sı 1 olan 0,1 mg/L Pd(II) içeren 5 mL numune çözeltisi 5 mL/dk. numune akış hızında 1 dk. süresince hat üstü zenginleştirme sisteminden geçirildi.

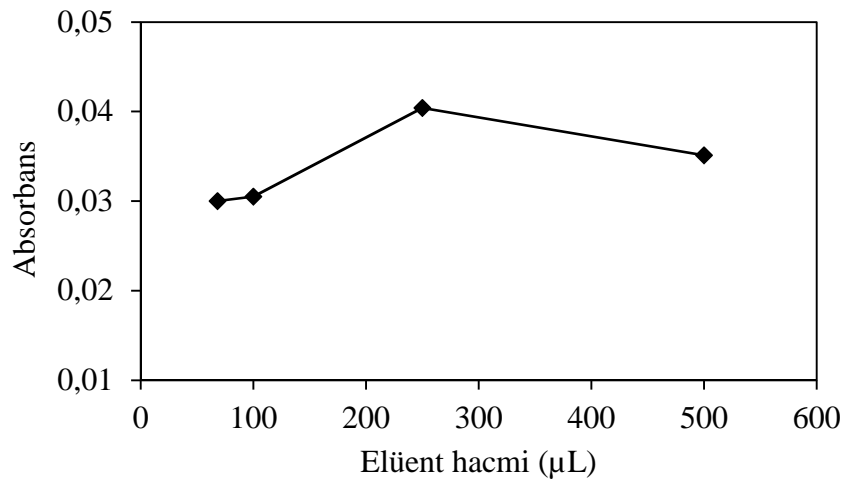


Şekil 4.8. Poliamin silika jel ile Pd(II) iyonlarının hat üstünde zenginleştirilmesinde elüent akış hızı ile Pd(II) absorbansının değişimi

Poliamin silika jel üzerine tutunmuş Pd(II) iyonlarını elüe etmek için hacimleri 68-500 μL arasında değişen 1 M HCl içerisinde % 1 tiyoüre çözeltisi 7,5 ml/dk.'lık akış hızıyla elüent olarak denendi ve elde edilen absorbanslar Tablo 4.9.'da verildi. Poliamin silika jel ile Pd(II) iyonlarının hat üstünde zenginleştirilmesinde elüent hacmi ile Pd(II) absorbansının değişimi ise Şekil 4.9.'da gösterildi. Maksimum absorbans değeri 250 μL 'de görüldüğü için çalışmanın diğer kısımlarında optimum elüent hacmi olarak 250 μL kullanıldı. 68 ve 100 μL elüent hacmi kullanıldığında elüsyonun tam olarak gerçekleşmediği, alınan ikinci bir elüsyonda Pd(II) absorbansının gözlenmesi sonucundan anlaşıldı.

Tablo 4.9. Poliamin silika jel ile Pd(II) iyonlarının hat üstünde zenginleştirilmesinde elüent hacminin Pd(II) absorbansına etkisi

Elüent hacmi (μL)	Absorbans
68	0,0300 \pm 0,0010
100	0,0305 \pm 0,0005
250	0,0404 \pm 0,0005
500	0,0351 \pm 0,0007



Şekil 4.9. Poliamin silika jel ile Pd(II) iyonlarının hat üstünde zenginleştirilmesinde elüent hacmi ile Pd(II) absorbansının değişimi

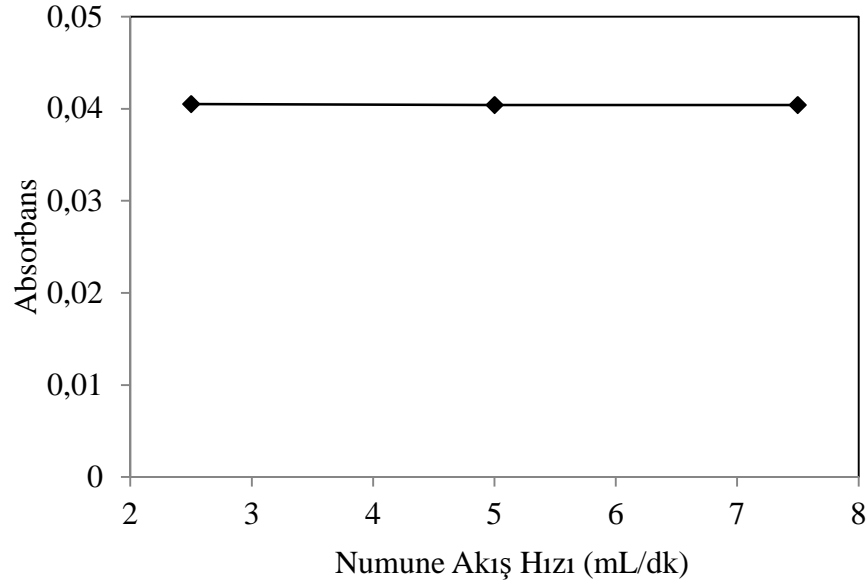
4.2.4. Numune akış hızının ve hacminin etkisi

pH'sı 1 olan ve 0,1 M Cl⁻ içeren 0,1 mg/L Pd(II) içeren 5 mL hacmindeki numuneler değişik akış hızlarında kolondan geçirildi. Kolonda tutunan Pd(II) iyonları, 250 µL 1 M HCl içerisinde % 1 tiyoüre ile 7,5 mL/dk. akış hızında elüe edilerek alevli AAS'ye gönderildi ve elde edilen absorbans değerleri kaydedildi ve sonuçlar Tablo 4.10.'de verildi. Poliamin silika jel ile Pd(II) iyonlarının hat üstünde zenginleştirilmesinde numune akış hızı ile Pd(II) absorbansının değişimi ise Şekil 4.10.'da gösterildi.

Numune akış hızı çalışmasında yüksek akış hızında absorbans değerlerinde azalma görülmediği için en yüksek akış hızı olan dakikada 7,5 mL akış hızı, optimum numune akış hızı olarak belirlendi.

Tablo 4.10. Poliamin silika jel ile Pd(II) iyonlarının hat üstünde zenginleştirilmesinde numune akış hızının Pd(II) absorbansına etkisi

Numune akış hızı (mL/dk.)	Absorbans
2,5	0,0405±0,0009
5	0,0404±0,0005
7,5	0,0404±0,0006

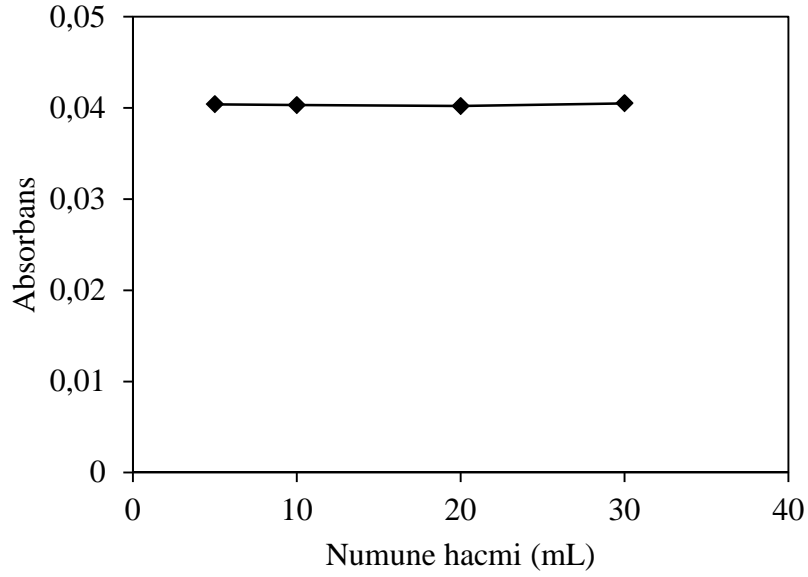


Şekil 4.10. Poliamin silika jelle Pd(II) iyonlarının hat üstünde zenginleştirilmesinde numune akış hızı ile Pd(II) absorpsiyonunun değişimi

0,5 μg Pd(II) ve 0,1 M Cl^- içeren pH'sı 1 olan değişik hacimlerdeki numune çözeltileri poliamin silika jel ile doldurulmuş kolondan geçirildi. Kolonda alıkonulan Pd(II) iyonları 7,5 mL/dk. elüent akış hızında 250 μL 1 M HCl içerisinde % 1 tiyoüre ile elüe edildi ve elde edilen absorpsiyon değerleri Tablo 4.11'de verildi. Poliamin silika jel ile Pd(II) iyonlarının hat üstünde zenginleştirilmesinde numune hacmi ile Pd(II) absorpsiyonunun değişimi Şekil 4.11.'de gösterildi.

Tablo 4.11. Poliamin silika jel ile Pd(II) iyonlarının hat üstünde zenginleştirilmesinde numune hacminin Pd(II) absorpsiyonuna etkisi

Numune hacmi (mL)	Absorbans
5	0,0404±0,0005
10	0,0403±0,0010
20	0,0402±0,0009
30	0,0405±0,0006



Şekil 4.11. Poliamin silika jel ile Pd(II) iyonlarının hat üstünde zenginleştirilmesinde numune hacmi ile Pd(II) absorbansının değişimi

Poliamin silika jel ile Pd(II) iyonlarının hat üstünde zenginleştirilmesinde numune hacmi ile Pd(II) absorbansının değişimi sonuçları incelendiğinde, 30 mL'ye kadar numune yükleme yapıldığı ve 30 mL numune geçirildiğinde kolonun tutma performansının azalmadığı, çözeltideki Pd(II) iyonlarını kantitatif olarak tuttuğu ve neticede düşük numune hacimleri ile aynı absorbansın elde edildiği görülmüştür. Neticede geliştirilen poliamin dolgulu kolon ile gerekli olduğu durumlarda örneğin yüksek zenginleştirme faktörü gerekli olduğunda 30 mL numune çözeltisi kullanılabilceği sonucuna varıldı.

4.2.5. Matriks iyonlarının etkisi

Çalışmanın optimum koşulları belirlendikten sonra, pH'sı 1,0 olan 7,5 mL hacminde 0,1 mg/L Pd(II) ve 0,1 M klorür iyonu içeren numunlerin içerisine farklı konsantrasyonlarda çeşitli anyon ve katyonlar ilave edildi ve 7,5 mL/dk. numune akış hızında kolondan geçirildi. Ardından 250 µL hacminde 1 M HCl içerisinde % 1 tiyoüre çözeltisi ile 7,5 mL/dk. elüsyon akış hızında elüe edildi. Elde edilen Pd(II) absorbans değerleri kaydedildi. Bulunan absorbans değerleri ve absorbanstaki % değişim Tablo 4.12'de verildi. Tablodan da görüldüğü üzere Pd(II) iyonlarının absorbansı, numuneye ilave edilen iyonlardan önemli ölçüde etkilenmediği ve absorbans değerlerinde % 5'in altında bir bağıl hataya neden olduğu bulundu.

Neticede Pd(II) iyonlarının hat üstünde zenginleştirilmesi için geliştirilen yöntemin incelenen derişimlere kadar matris içeriğine sahip numunelerde kullanılabileceği sonucuna varıldı.

Tablo 4.12. Poliamin silika jel ile Pd(II) iyonlarının hat üstünde zenginleştirilmesinde numunedeki matris iyonlarının Pd(II) absorbansına etkisi

Matriks iyonları	Bileşik	Konsantrasyon (mg L ⁻¹)	Pd(II) Absorbansı	Absorbanstaki % değişim
Cu(II)	Cu(NO ₃) ₂	40	0,0643	+ 2,0
Fe(III)	Fe(NO ₃) ₃	40	0,0615	-2,5
Ni(II)	Ni(NO ₃) ₂	40	0,0653	+3,7
Cd(II)	Cd(NO ₃) ₂	40	0,0665	+1,4
Cr(III)	Cr(NO ₃) ₃	40	0,0626	-0,6
K ⁺	KNO ₃	1000	0,0622	-1,1
Na ⁺	NaNO ₃	20000	0,0604	-4,2
Ca ²⁺	Ca(NO ₃) ₂	1000	0,0625	-0,8
Mg ²⁺	MgCl ₂	1000	0,0611	-3,1
SO ₄ ²⁻	Na ₂ SO ₄	1000	0,0618	-1,8
PO ₄ ³⁻	KH ₂ PO ₄	1000	0,0602	-4,5
Cl ⁻	NaCl	20000	0,0620	-1,5

4.2.6. Poliamin silika jel ile Pd(II) iyonlarının hat üstünde zenginleştirilmesi yöntemin analitik özellikleri

Poliamin silika jel ile Pd(II) iyonlarının hat üstünde zenginleştirilmesinde optimal koşullar şöyledir;

Numune pH'sı: 1,0

Numune akış hızı: 7,5 mL/dk.

Uygulanabilir maksimum numune hacmi: 30 mL

Elüent: 1,0 M HCl içinde % 1 tiyoüre

Elüent Hacmi: 250 µL

Elüent akış hızı: 7,5 mL/dk.

Poliamin silika jel ile Pd(II) iyonlarının hat üstünde zenginleştirilmesi yöntemi ile önce kalibrasyon eğrisi oluşturuldu. Bu amaçla 10 ile 200 $\mu\text{g L}^{-1}$ arasındaki Pd(II) çözeltileri optimal şartlarda geliştirilen hat üstünde zenginleştirme sistemi kullanılarak FAAS ile ölçüldü ve elde edilen absorbanlar ile kalibrasyon eğrisi oluşturuldu.

Geliştirilen hat üstünde zenginleştirme yönteminin performansını mukayese etmek amacıyla, Pd(II) iyonları için FAAS kullanılarak direk aspirasyonla kalibrasyon eğrisi çizildi. Bu amaç için 0,5 ile 5,0 mg L^{-1} arasındaki Pd(II) çözeltileri kullanıldı.

Poliamin silika jel ile Pd(II) iyonlarının hat üstü zenginleştirme sistemi ile önderleştirme yönteminin analitik özellikleri Tablo 4.13'de özetlendi. Bu tabloda, kalibrasyon eğrisi denklemi, lineer çalışma aralığı, gözlenebilme limiti (LOD), tayin limiti (LOQ), bağıl standart sapma (RSD) ve zenginleştirme faktörü (ZF) değerleri verildi.

Gözlenebilme sınırı ve tayin sınırının belirlenmesi için 10 adet kör numune çözeltilerinin hat üstü zenginleştirme sistemi ile analizi yapıldı ve 10 ölçümün standart sapması (SS) hesaplandı. Gözlenebilme ve tayin sınırları sırasıyla standart sapmanın üç ve on katının kalibrasyon eğrisinin eğimine oranından hesaplandı.

Zenginleştirme faktörü, hat üstü zenginleştirme sistemi ve FAAS ile doğrudan tayin sistemi ile elde edilen kalibrasyon eğrilerinin eğim oranlarından elde edilmiştir.

Yöntemin kesinliğini belirlemek amacıyla 25 $\mu\text{g L}^{-1}$ Pd(II) içeren çözeltiler 5 kez hat üstü zenginleştirme sistemi ile Pd(II) tayini yapılarak elde edildi. Elde edilen sonuçların yüzde bağıl standart sapması hesaplandı ve % 4,63 olarak bulundu.

Tablo 4.13. Poliamin silika jel ile Pd(II) iyonlarının hat üstünde zenginleştirilmesi yönteminin analitik özellikleri

Lineer çalışma aralığı, $\mu\text{g L}^{-1}$	10-200
Hat üstü SPE kalibrasyon denklemi (C, $\mu\text{g L}^{-1}$) (10-200 $\mu\text{g L}^{-1}$)	$A = 6 \times 10^{-4}C - 3 \times 10^{-4}$
Direk aspirasyon kalibrasyon denklemi (C, mg L^{-1}) (0,5- 5 mg L^{-1})	$A = 2.5 \times 10^{-2}C + 4 \times 10^{-4}$
Zenginleştirme Faktörü	23,9
Korelasyon Katsayısı	0,9916
LOD, $\mu\text{g L}^{-1}$ (3S, n = 10)	3,0
LOQ, $\mu\text{g L}^{-1}$ (10S, n = 10)	10,0
RSD, %	4,6
Numune frekansı	20 /saat

4.2.7. Poliamin silika jel ile Pd(II) iyonlarının hat üstünde zenginleştirilmesi yönteminin doğruluğunun incelenmesi

Geliştirilen yöntemin doğruluğu sertifikalı referans madde olan SARM 7B kodlu platin cevherinde Pd(II) tayini yapılarak test edildi. Sertifikalı referans malzemesinin çözüldürülmesi ile elde edilen çözelti sistemden geçirildi ve alevli AAS'de okunan absorbanslar kaydedildi ve kalibrasyon eşitliğinden Pd(II) derişimleri hesaplandı. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.14'te verildi. Geliştirilen hat üstü zenginleştirme yöntemi ile tayin edilen Pd(II) iyonlarının konsantrasyonunun sertifikalı referans değerine göre % -8,4 bağıl hata ile tayin edilebildiği görüldü.

Tablo 4.14. Geliştirilen yöntem ile SARM 7B kodlu platin cevherinde Pd(II) tayini

Standart referans malzeme	Elde edilen değer	Sertifikalı değer	% Bağıl Hata
SARM-7B	1,41±0,08	1,54±0,032	- 8,4

Elde edilen değer ile sertifikalı referans değerini uygunluğunu incelemek için % 95 güven düzeyinde öğrenci testi (t-testi) yapıldı. Deneysel t değeri (t_{exp}) 2,81 bulundu ve bu değer kritik t değeri (t_{kritik}) olan 4,30'dan daha düşüktür. Dolayısıyla, bu çalışmada elde edilen değer ile sertifikalı değer arasında % 95 güven seviyesinde önemli bir fark bulunmamaktadır.

4.2.8. Uygulama

4.2.8.1. Oto katalizörlerinde Pd(II) tayini

Oto katalizörlerinin çözündürme işlemi sonunda elde edilen çözeltiler geliştirilen hat üstü zenginleştirme yöntemi ile Pd(II) iyonlarının tayini yapıldı. Oto katalizöründeki Pd(II) konsantrasyonunun 3530 ± 70 $\mu\text{g/g}$ olduğu bulundu. Tespit edilen bu sonucun literatürdeki benzer çalışmalar ile bulunmuş Pd(II) konsantrasyonuna benzer olduğu görüldü (Saçmacı ve ark., 2013).

4.2.8.2. Çevresel sularda Pd(II) tayini

Geliştirilen hat üstü zenginleştirme yöntemi Sakarya'daki çeşitli su numunelerine, örneğin Sakarya Nehri, Sapanca gölü ve laboratuvardan alınan musluk suyuna uygulandı. Ayrıca Kocaelinden Marmara denizinden alınan deniz suyunda da Pd(II) konsantrasyonu tayin edildi. Hat üstü zenginleştirme yöntemi ile analizi yapılan sularda Pd(II) derişimi gözlenebilme sınırının altında bulunmuştur. Bu nedenle, yöntemin doğruluğunu ve tekrarlanabilirliğini tespit etmek için 25 ve 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ konsantrasyonlarında Pd(II) ilave edilip geliştirilen yöntem ile tayin edildi. İlave edilen konsantrasyonlar, elde edilen sonuçlar ve geri kazanım değerleri Tablo 4.15'te verilmiştir.

Tablo 4.15'te görüldüğü üzere, ilave edilen numunelerin geri kazanım değerleri % 98 ile % 108 aralığındadır. Bu sonuçlar, geliştirilen yöntemin çeşitli numunelerde farklı matrislerin varlığında Pd(II) tayini için kullanılabileceğini göstermektedir.

Tablo 4.15. Geliştirilen yöntem ile çevresel sularda Pd(II) iyonlarının tayini

Numune	İlave Edilen ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Tayin edilen ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Geri kazanım (%)
Sakarya Nehri	-	<LOD	-
	25	27 \pm 1	108
	50	51 \pm 1	102
Çeşme suyu	-	<LOD	-
	25	26 \pm 2	104
	50	53 \pm 1	106
Sapanca Gölü	-	<LOD	-
	25	25 \pm 1	100
	50	52 \pm 2	104
Marmara Denizi	-	<LOD	-
	25	24 \pm 1	98
	50	51 \pm 1	102

BÖLÜM 5. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Bu çalışmada elde edilen sonuçlar literatürdeki veriler ile mukayese edilmiştir.

Pd(II) iyonlarının hat üstünde önderiştirilmesi için literatürde rapor edilen farklı analitik yöntemlerin avantajları Tablo 6.1.'de özetlenmiştir. Literatürde iki yöntemin zenginleştirme faktörü 125 (Krishna ve ark. 2009) ve 335 (Sharma et al. 2012) iken diğer tüm yöntemlerinkiler 8,7 ile 29 arasında değişmektedir.

Bu çalışmada geliştirilen yöntemin zenginleştirme faktörü ise 23,9'dur ve literatürdeki birçok yönteminkinden daha büyüktür. FAAS ile birleştirilmiş hat üstü önderiştirme yöntemlerinin LOD değerleri 3.0 ve 16 $\mu\text{g L}^{-1}$ aralığındadır. Ayrıca GFAAS ve ICP-MS kullanılan yöntemlerin LOD değerleri FAAS'dan daha düşüktür. Bu çalışmada geliştirilen yöntemin sağladığı LOD değeri, FAAS tabanlı yöntemler arasında en düşüktür.

Diğer taraftan PA-SG nin Pd(II) adsorpsiyon kapasitesi de mukayese edildi ve Tablo 6.2.'de verildi. Literatürdeki adsorbanların adsorpsiyon kapasiteleri 29,33 ile 517,20 mg g^{-1} aralığındadır. En düşük adsorpsiyon kapasitesi 29,33 mg g^{-1} olarak 3'-nitro-4-amino azobenzen bağlı kitosan için rapor edilmişken en yüksek adsorpsiyon kapasitesi 517,20 mg g^{-1} olarak 1,3,5-triazin-pentaetilenhekzamin polimeri için verilmiştir. PA-SG'nin Pd(II) adsorpsiyon kapasitesi (158,7 mg g^{-1}) için ise orta derecede bir adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğu söylenebilir.

Tablo 6.1. Pd(II) 'nin hat üstü ön deriştirilmesi için geliştirilen yöntemin diğer yöntemlerle mukayesesi

Kolon materyali	Cihaz	LOD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Zenginleştirmeye faktörü	Uygulama	Kaynak
Poliamin Metalfix/Şelamin reçenesi	FAAS	9.0	20	Sentetik jeolojik numuneler ve sertifikalı referans materyali	Iglesias ve ark., 2003
Dietilentriamin grupları bağlı silika boncuklar, QuadraSil™ TA	ICP-OES	1.4	12.9	Sediment ve otomatik kullanılmış katalizör sertifikalı referans malzemeleri	Nakajima ve ark., 2009
Difenildiketon-monotiyosemikarbazon ile modifiye edilmiş silika jel	AAS	5	335	Musluk suyu ve katalitik konvertör numuneleri	Sharma ve ark., 2012
Dowex-1X8-200	GF-AAS	2	8.7	Sertifikalı referans malzemeler	Bosch Ojeda ve ark., 2007
Amidinotiyüreido bağlı silika jel	FAAS	17	-	Metalürjik örnekler	Zhang ve ark., 2002
Poliamidoamin bağlı silika jel	FAAS	3.9	-	İki metalürjik örnek	Wu ve ark., 2004
K ⁺ 18-Crown-6	GFAAS	0.016	29	Kan ve yol kenarı toz örnekleri	Limbeck ve ark., 2004
Polianilin (PANI)	ICP-MS ICP-OES	0.0004 0.22	125	Endüstriyel atık su	Krishna ve ark., 2009
Manyetik nanopartikül	GFAAS	0.28	13.9	Onaylı referans malzemeler ve maden örnekleri	Ye ve ark., 2014
Tiyüre bağlı silika jel	FAAS	21	15-20	Nikel alaşımı, anotlu bir sümük, elektrolitik bir çözelti	Liu ve ark., 2000
Karboksillenmiş pillar[5]arene	FAAS	16.0	16	Onaylı referans materyalleri ve jeolojik örnekler	Zhou SY ve ark., 2014
APDC kaplı C60	ICP-MS	0.044	-	Sertifikalı referans malzeme SARM-7 (platin cevheri)	Leśniewska ve ark., 2005
Poliamin bağlı silika jel	FAAS	3	23.9	Sertifikalı referans materyal, kullanılmış oto katalizörü ve su numuneleri	Bu çalışma

Tablo 6.2. PA-SG ile literatürde rapor edilmiş adsorbanların Pd(II) adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması

Adsorban	Adsorpsiyon	
	Kapasitesi (mg g ⁻¹)	Kaynak
L-lisin modifiye edilmiş çapraz bağlı kitosan	109,47	Fujiwara ve ark., 2007
Mezo gözenekli karbon, CMK-3	63,85	Zalupski ve ark., 2014
3'-Nitro-4-amino azobenzen bağlı kitosan	29,33	Wang ve ark., 2011
N-aminoguanidin bağlı tanen	213,90	Gurung ve ark., 2013
Grafen oksit	80,78	Liu ve ark., 2013
1,3,5-Triazin-pentaetilenheksamin polimeri	517,20	Sayın ve ark., 2015
Etilendiamin bağlı manyetik kitosan	138,00	Zhou ve ark. 2010
Hint badem taneni	41,86	Ramakul ve ark., 2012
Poliamin bağlı silika jel	158,7	Bu çalışma

Neticede bu tezde, poliamin bağlı silika jel ile sere düzeydeki Pd(II) tayini için yeni bir yöntem geliştirildi. Ayrıca poliamin bağlı silika jel ile Pd(II) adsorpsiyonu da incelendi. PA-SG, Pd(II) iyonlarını 0,1 M H₃O⁺ ve 0,1 M Cl⁻ içeren çözeltilerden verimli bir şekilde adsorpladığı bulundu. Pd(II)'nin adsorpsiyonunun 360 dakikada dengeye ulaştığı ve PA-SG'nin Pd(II) adsorpsiyon kapasitesinin 158,7 mg g⁻¹ olduğu bulundu. PA-SG'yi kullanarak Pd(II) nin hat üstü önderiştirilmesi için optimum numune ve elüent akış hızınının 7,5 mL dk.⁻¹ olarak bulundu. Geliştirilen yöntemin Pd(II) gözlenebilme sınırı 3 µg L⁻¹ olarak hesaplandı. Pd(II) iyonlarının hat üstü önderiştirilerek ile belirlenmesi için gerekli süre 3 dk, örnekleme frekansı 20 saat⁻¹ olarak bulundu. Bu geliştirilen yöntemin hassasiyeti ve doğruluğu tatmin edicidir. Ayrıca bu yöntem basitlik, kullanılabilirlik, hızlı numune yükleme, hızlı elüsyon ve çevre dostu olma gibi pek çok avantaj sunmaktadır.

KAYNAKLAR

- Anthemidis A.N., Themelis D.G., Stratis J.A. 2001. Stopped-flow injection liquid-liquid extraction spectrophotometric determination of palladium in airborne particulate matter and automobile catalysts. *Talanta*, 54:37–43.
- Antonio, F., Cajamarca S., Zanetti M., Caroline M., Douglas P., Dragunski C., Rocker C. 2016. Investigation on the performance of chemically modified aquatic macrophytes-salvinia molesta for the micro-solid phase preconcentration of Cd (II) on-line coupled to FAAS. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 97:863–869.
- Avino, P., Santoro E., Sarto F., Violante V., Rosada A. 2011. Neutron activation analysis for investigating purity grade of copper, nickel and palladium thin films used in cold fusion experiments. *J. Radioanal. Nucl. Ch.*, 290:427–436.
- Booth S.G., Chang S.Y., Uehara A., La Fontaine C., Cibin G., Schroeder S.L.M., Dryfe R.A.W. 2017. In situ XAFS study of palladium electrodeposition at the liquid/liquid interface. *Electrochim. Acta*, 235:251–261.
- Bosch Ojeda, C., Sánchez Rojas F., Manuel Cano Pavón J. 2007. On-line preconcentration of palladium(II) using a microcolumn packed with a chelating resin, and its subsequent determination by graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Microchim. Acta*, 158:103–110.
- Bruzzoniti, M.C., Mucchino C., Tarasco E., Sarzanini C. 2003. On-line preconcentration, ion chromatographic separation and spectrophotometric determination of palladium at trace level. *J. Chromatogr. A*, 1007:93–100.
- Fan, Z., Shen J., Li R., Li S. 2012. Synthesis and adsorption behavior of surface Cu(II) ion-imprinted poly(allylamine)-silica gel material. *Polym-Plast. Technol.*, 51:1289–1295.
- Freundlich, H.M.F. 1906. Über die adsorption in losungen. *Z. Phys. Chem.*, 57:385–470.
- Fujiwara, K., Ramesh A., Maki T., Hasegawa H., Ueda K. 2007. Adsorption of platinum (IV), palladium (II) and gold (III) from aqueous solutions onto L - lysine modified crosslinked chitosan resin. *J. Hazard. Mater.*, 146:39–50.

- Ghaedi, M. Montazerzohori M., Nazari E., Nejabat R. 2013. Functionalization of multiwalled carbon nanotubes for the solid-phase extraction of silver, cadmium, palladium, zinc, manganese and copper by flame atomic absorption spectrometry. *Hum. Exp. Toxicol.*, 32:687–697.
- Ghasemi, J. Asadpour S. 2007. Thermodynamics' study of the adsorption process of methylene blue on activated carbon at different ionic strengths, *J. Chem. Thermodyn.*, 39:967–971.
- Godlewska-Żyłkiewicz, B. Leśniewska B., Wilczewska A.Z. 2012. Evaluation of ion imprinted polymers for the solid phase extraction and electrothermal atomic absorption spectrometric determination of palladium in environmental samples. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 7319:1–16.
- Golshaei, R. Shemirani F., Davudabadi Farahani M. 2015. Combination of solid phase extraction based on nano alumina and liquid-liquid extraction for selective determination of palladium in food samples. *J. Anal. Chem.*, 70:310–315.
- Gurung, M. Babu B., Morisada S., Kawakita H., Ohto K. 2013. N -aminoguanidine modified persimmon tannin : A new sustainable material for selective adsorption , preconcentration and recovery of precious metals from acidic chloride solution. *Bioresource Technol.*, 129:108–117.
- Hassanien, M.M. 2009. FAAS determination of palladium after its selective recovery by silica modified with hydrazone derivative. *Microchim. Acta*, 167:81–89.
- Ho, Y.S. McKay G. 1998. Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood, *J Environ Sci Health Part B: Process Saf Environ Prot* 76:183–191.
- Iglesias, M. Anticó E., Salvadó V. 2003. On-line determination of trace levels of palladium by flame atomic absorption spectrometry. *Talanta*, 59:651–657.
- Imamoglu, M. Aydin A.O., Dundar M.S. 2005. Determination of gold, palladium and copper by flame atomic absorption spectrometry after preconcentration on silica gel modified with 3-(2-aminoethylamino) propyl group. *Cent. Eur. J. Chem.*, 3:252-262.
- Jamali, M.R. Assadi Y., Shemirani F., Salavati-Niasari M. 2007. Application of thiophene-2-carbaldehyde-modified mesoporous silica as a new sorbent for separation and preconcentration of palladium prior to inductively coupled plasma atomic emission spectrometric determination. *Talanta*, 71:1524–1529.
- Jia, X. Gong D., Wang J., Huang F., Duan T., Zhang X. 2016. Arsenic speciation in environmental waters by a new specific phosphine modified polymer microsphere preconcentration and HPLC–ICP-MS determination. *Talanta*, 160:437–443.
- Karaçetin, G. Sivrikaya S., Imamoglu M. 2014. Adsorption of methylene blue from aqueous solutions by activated carbon prepared from hazelnut husk using zinc chloride. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 110:270–276.

- Karadaş, C. Kara D. 2013. On-line preconcentration and determination of trace elements in waters and reference cereal materials by flow injection–FAAS using newly synthesized 8-hydroxy-2-quinoline carboxaldehyde functionalized Amberlite XAD-4. *J. Food Compos. Anal.*, 32:90-98.
- Karadaş, C. Turhan O., Kara D. 2013. Synthesis and application of a new functionalized resin for use in an on-line, solid phase extraction system for the determination of trace elements in waters and reference cereal materials by flame atomic absorption spectrometry. *Food Chem.*, 141:655-661.
- Kondo, K. Kanazawa Y., Matsumoto M. 2015. Adsorption of noble metals using silica gel modified with surfactant molecular assembly containing an extractant. *Separ. Sci. Technol.*, 50:1453–1460.
- Kovalev, I.A. Bogacheva L.V., Tsyisin G.I., Formanovsky A.A., Zolotov Y.A. 2000. FIA-FAAS system including on-line solid phase extraction for the determination of palladium, platinum and rhodium in alloys and ores. *Talanta*, 52:39–50.
- Krishna, M.V.B. Ranjit M., Chandrasekaran K., Venkateswarlu G., Karunasagar D. 2009. On-line preconcentration and recovery of palladium from waters using polyaniline (PANI) loaded in mini-column and determination by ICP-MS; elimination of spectral interferences. *Talanta*, 79:1454–1463.
- Lagergren, S. 1898. About the theory of so-called adsorption of soluble substances, *K. Sven. Vetensk. Handl.*, 24:1–39.
- Langmuir, I. 1918 The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Am. Chem. Soc.*, 40:1361–1403.
- Leśniewska, B.A. Godlewska I., Godlewska—Żyłkiewicz B. 2005. The study of applicability of dithiocarbamate-coated fullerene C60 for preconcentration of palladium for graphite furnace atomic absorption spectrometric determination in environmental samples. *Spectrochim. Acta B*, 60:377–384.
- Limbeck, A. Rudolph E., Hann S., Koellensperger G., Stinger G., Rendl J. 2004. Flow injection on-line pre-concentration of platinum coupled with electrothermal atomic absorption spectrometry. *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 19:1474.
- Liu, L. Liu S., Zhang Q., Li C., Bao C., Liu X., Xiao P. 2013. Adsorption of Au(III), Pd(II), and Pt(IV) from Aqueous Solution onto Graphene Oxide. *J. Chem. Eng. Data*, 58:209–216.
- Liu, P. Pu Q., Su Z. 2000. Synthesis of silica gel immobilized thiourea and its application to the on-line preconcentration and separation of silver, gold and palladium. *Analyst*, 125:147–150.
- Messerschmidt, J. von Bohlen A., Alt F., Klockenkamper R. 2000. Separation and enrichment of palladium and gold in biological and environmental samples, adapted to the determination by total reflection X-ray fluorescence. *Analyst*, 125:397–399.

- Mladenova, E. Dakova I., Karadjova I., Karadjov M. 2012. Column solid phase extraction and determination of ultra-trace Au, Pd and Pt in environmental and geological samples. *Microchem. J.*, 101:59–64.
- Moazezi, N. Moosavian M.A. 2016. Removal of rubidium ions by polyaniline nanocomposites modified with cobalt-Prussian blue analogues. *J. Environ. Chem. Eng.*, 4:2440–2449.
- Muzikar, M. Fontàs C., Hidalgo M., Havel J., Salvadó V. 2006. A preconcentration system using polyamine Metalfix-Chelamine resin for the on-line determination of palladium(II) and platinum(IV) by inductively coupled plasma optical emission spectrometry. *Talanta*, 70:1081–1086.
- Nakajima, J. Ohno M., Chikama K., Seki T., Oguma K. 2009. Determination of traces of palladium in stream sediment and auto catalyst by FI-ICP-OES using on-line separation and preconcentration with QuadraSil TA. *Talanta*, 79:1050–1054.
- Niemela, M. Pitkäaho S., Ojala S., Keiski R.L., Perämäki P. 2012. Microwave-assisted aqua regia digestion for determining platinum, palladium, rhodium and lead in catalyst materials. *Microchem. J.*, 101:75–79.
- Radi, S. Toubi Y., Bacquet M., Degoutin S., Cazier F. 2013. 1-(Pyridin-2-yl) imine functionalized silica gel: synthesis, characterization, and preliminary use in metal ion extraction. *Separ. Sci. Technol.*, 48:1349–1355.
- Ramakul, P. Yanachawakul Y., Leepipatpiboon N., Sunsandee N. 2012. Biosorption of palladium (II) and platinum (IV) from aqueous solution using tannin from Indian almond (*Terminalia catappa* L.) leaf biomass: Kinetic and equilibrium studies. *Chem. Eng. J.*, 193:102–111.
- Rojas, F.S. Ojeda C.B., Pavón J.M.C. 2006. Automated on-line separation preconcentration system for palladium determination by graphite furnace atomic absorption spectrometry and its application to palladium determination in environmental and food samples. *Talanta*, 70(5):979–983.
- Rossi, E. Errea M.I., de Cortalezzi M.M.F., Stripeikis J. 2017. Selective determination of Cr (VI) by on-line solid phase extraction FI-SPE-FAAS using an ion exchanger resin as sorbent: An improvement treatment of the analytical signal. *Microchem. J.*, 130:88–92.
- Saçmacı, Ş. Şahan S., Saçmacı M., Şahin U., Ülgen A., Kartal Ş. 2013. On-line determination of palladium by flame atomic absorption spectrometry coupled with a separation/preconcentration minicolumn containing a new sorbent. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 93:1223–1235.
- Saitoh, T. Suzuki S., Hiraide M. 2005. Solid phase extraction of some precious metals from hydrochloric acid to polystyrene-divinylbenzene porous resin impregnated with polyoxyethylene-type nonionic surfactant. *J. Chromatogr. A*, 1097:179–182.

- Sayın, M. Can M., Imamoglu M., Arslan M. 2015. 1,3,5-Triazine-pentaethylenehexamine polymer for the adsorption of palladium (II) from chloride-containing solutions. *React. Funct. Polym.*, 88:31–38.
- Schoeman, E. Bradshaw S.M., Akdogan G.A., Snyders C.A.J.J. 2017. Extraction of platinum and palladium from a heap leach cyanide solution using strong base anion exchange resins. *Int. J. Miner. Process.*, 162:27–35.
- Sharma, R.K. Pandey A., Gulati S., Adholeya A. 2012. An optimized procedure for preconcentration, determination and on-line recovery of palladium using highly selective diphenyldiketone-monothiosemicarbazone modified silica gel. *J. Hazard. Mater.*, 209–210:285–292.
- Sivrikaya, S., Altundag H., Zengin M., Imamoglu M. 2011. Separation, preconcentration, and recovery of Pd(II) ions using newly modified silica gel with bis(3-aminopropyl)amine. *Sep. Sci. Technol.*, 46:2032–2040.
- Sivrikaya, S. Imamoglu M., Kara D. 2014. On-line solid phase extraction of nickel, copper, and cadmium using a newly synthesized polyamine silica gel-loaded mini-column for flame atomic absorption spectrometric determination. *Atomic Spectrosc.*, 35:168–176.
- Sivrikaya, S. Imamoglu M., Yıldız S.Z., Kara D. 2016. Novel functionalized silica gel for on-line preconcentration of cadmium (II), copper (II), and cobalt (II) with determination by flame atomic absorption spectrometry. *Anal. Lett.*, 49:943–957.
- Soylak, M. Tuzen M. 2008. Coprecipitation of gold(III), palladium(II) and lead(II) for their flame atomic absorption spectrometric determinations. *J. Hazard. Mater.*, 152: 656–661.
- Tarley, C.R.T. Corazza M.Z., de Oliveira F.M., Somera B.F., Nascentes C.C., Segatelli M.G. 2017. On-line micro-solid phase preconcentration of Cd²⁺ coupled to TS-FF-AAS using a novel ion-selective bifunctional hybrid imprinted adsorbent. *Microchem. J.*, 131:57–69.
- Tarley T, Diniz K.M., Cajamarca F.A. 2017. Study on the performance of micro-flow injection preconcentration method on-line coupled to thermospray flame furnace AAS using MWCNTs wrapped with polyvinylpyridine nanocomposites as adsorbent. *RSC Adv.*, 7:19296–19304.
- Tavakkoli, N. Habibollahi S., Keshavarzianpour M. 2014. Solid phase extraction of trace amounts of palladium in environmental water samples on multi-walled carbon nanotubes as a new sorbent: comparison with activated carbon. *Desalin. Water Treat.*, 52: 350–356.
- Tavakoli, L. Yamini Y., Ebrahimzadeh H., Nezhadali A., Shariati S., Nourmohammadian F. 2008. Development of cloud point extraction for simultaneous extraction and determination of gold and palladium using ICP-OES. *J. Hazard. Mater.*, 152:737–743.

- Velmurugan, M. Thirumalraj B., Chen SM., Al-Hemaid F.M.A., Ajmal Ali M., Elshikh M.S. 2017. Development of electrochemical sensor for the determination of palladium ions (Pd^{2+}) using flexible screen printed un-modified carbon electrode. *J. Colloid Interf. Sci.*, 485:123–128.
- Wang, H. Li C., Bao C., Liu L., Liu X. 2011. Adsorption and determination of Pd (II) and Pt (IV) onto 3'-Nitro-4- amino azobenzene modified chitosan, *J. Chem. Eng. Data*, 56:4203–4207.
- Wang, Q. Gao W., Liu Y., Yuan J., Xu Z., Zeng Q., Schröder M. 2014. Simultaneous adsorption of Cu(II) and SO_4^{2-} ions by a novel silica gel functionalized with a ditopic zwitterionic Schiff base ligand. *Chem. Eng. J.*, 250:55–65.
- Wu, X.Z. Liu P., Pu Q.S., Sun Q.Y., Su Z.X. 2004. Preparation of dendrimer-like polyamidoamine immobilized silica gel and its application to online preconcentration and separation palladium prior to FAAS determination. *Talanta*, 62:918–923.
- Ye, J. Liu S.X., Tian M., Li W., Hu B., Zhou W., Jia Q. 2014. Preparation and characterization of magnetic nanoparticles for the on-line determination of gold, palladium, and platinum in mine samples based on flow injection micro-column preconcentration coupled with graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Talanta*, 118: 231–237.
- Zalupski, P.R. Mcdowell R., Dutech G., Zalupski P.R., Mcdowell R., Dutech G. 2014. The adsorption of gold, palladium, and platinum from acidic chloride solutions on mesoporous carbons. *Solvent Extr. Ion Exc.*, 32:737–748.
- Zhang, S. P.u. Q., Liu P., Sun Q., Su Z. 2002. Synthesis of amidinothioureido-silica gel and its application to flame atomic absorption spectrometric determination of silver, gold and palladium with on-line preconcentration and separation. *Anal Chim Acta*, 452:223–230.
- Zheng, H. Zhang D., Wang W.Y., Fan Y.Q., Li J., Han H.P. 2007. Highly selective determination of palladium(II) after preconcentration using Pd(II)-imprinted functionalized silica gel sorbent prepared by a surface imprinting technique. *Microchim Acta*, 157:7–11.
- Zhou, F. Qian, L., Li, G., Zhu, K., Peng, J., Li, C. 2014. On-line flow injection preconcentration of palladium in environmental waters using a microcolumn packed with silica nanoparticles modified by γ -aminopropyltriethoxysilane and determination by flame atomic absorption spectrometry. *Anal. Lett.*, 47:543–555.
- Zhou, L. Xu, J., Liang, X., Liu, Z. 2010. Adsorption of platinum (IV) and palladium (II) from aqueous solution by magnetic cross-linking chitosan nanoparticles modified with ethylenediamine. *J. Hazard. Mater.*, 182:518–524.

Zhou, S.Y. Song, N., Liu, S.X., Chen, D.X., Jia, Q., Yang, Y.W. 2014. Separation and preconcentration of gold and palladium ions with a carboxylated pillar[5]arene derived sorbent prior to their determination by flow injection FAAS. *Microchim. Acta*, 181:1551–1556.

Zolfonoun, E. Yousefi, S.R. 2016. Simultaneous determination of rare earth elements by icp oes after on-line enrichment using multi-walled carbon nanotubes coated cellulose acetate membrane. *J. Braz. Chem. Soc.*, 27:2348–2353.

ÖZGEÇMİŞ

Bülent KARSLI, 20.10.1980'de Sakarya'da doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Sakarya'da tamamladı. 1996 yılında Marmara Üniversitesi Fen Ed. Fakültesi Kimya Bölümünde lisans eğitimine başladı ve 2000 yılında bölüm ikincisi olarak mezun oldu. 2013 yılında Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Ana Bilim Dalında Yüksek Lisans eğitimine başladı. Evli ve iki çocuk babasıdır.