

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**[6-(TİYOFEN-2-İL)PİRİDİN-2-İL]METİLAMİN BAĞLI
SİLİKA JEL İLE Au(III) VE Pd(II) İYONLARININ
ZENGİNLEŞTİRİLEREK FAAS İLE TAYİNİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ayşe BOZSEKİ

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA
Enstitü Bilim Dalı : ANALİTİK KİMYA
Tez Danışmanı : Prof. Dr. Mustafa İMAMOĞLU

Haziran 2019

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

[6-(TİYOFEN-2-İL)PİRİDİN-2-İL]METİLAMİN BAĞLI
SİLİKA JEL İLE Au(III) VE Pd(II) İYONLARININ
ZENGİNLEŞTİRİLEREK FAAS İLE TAYİNİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ


Ayşe BOZSEKİ

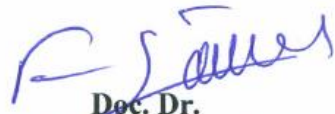
Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Enstitü Bilim Dalı : ANALİTİK KİMYA

Bu tez 17.06.2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği / oyçokluğu ile kabul edilmiştir.


Prof. Dr.
Mustafa GÜLFEN
Jüri Başkanı


Prof. Dr.
Mustafa İMAMOĞLU
Üye


Doç. Dr.
Fatih SÖNMEZ
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 bulunduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.



Ayşe BOZSEKİ

14.05.2019

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim ve tez sürecim boyunca benden değerli bilgilerini esirgemeyen, bana her zaman destek olan değerli danışman hocam Prof.Dr. Mustafa İMAMOĞLU'na, yüksek lisans eğitimim boyunca bilgi ve tecrübelerini paylaşan Sakarya Üniversitesi Kimya Bölümünün tüm öğretim üyelerine, tüm hayatım boyunca yanımda olan, maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen ve bugünlere gelmemi sağlayan babama ve anneme, eğitim konusunda hep arkamda duran, maddi ve manevi anlamda desteğini esirgemeyen sevgili eşim Emre BOZSEKİ'ye sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	iv
ŞEKİLLER LİSTESİ	vi
TABLolar LİSTESİ	vii
ÖZET.....	viii
SUMMARY	ix
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2.	
LİTERATÜR ÖZETİ	4
BÖLÜM 3.	
MATERYAL VE METOD	16
3.1. Kullanılan Cihazlar	16
3.2. Kullanılan Kimyasallar	17
3.3. Deneysel Yöntem	17
3.3.1. 3-Amino propil grubu bağlı silika jel sentezi	17
3.3.2. [6-(tiyofen-2-il)piridin-2-il]metilamin bağlı silika jelin sentezlenmesi	18
3.3.3. Kolon katı faz ekstraksiyonu ile zenginleştirme prosedürü	19
3.3.4. Kesikli adsorpsiyon işlemi.....	21

BÖLÜM 4.

SONUÇLAR	22
4.1. Saf ve Modifiye Silika Jellerde Elementel Analiz	22
4.2. Saf ve Modifiye Silika Jelin İnfrared Spektrumları	23
4.3. Kolon Katı Faz Ekstraksiyonu Yöntemiyle Zenginleştirme Çalışmaları	24
4.3.1. Numune pH'sının etkisi	24
4.3.2. Elüent çözeltisi türü, hacmi ve akış hızı etkisi.....	25
4.3.3. Numune akış hızı etkisi.....	26
4.3.4. Numune hacmi etkisi	27
4.3.5. Matriks iyonu etkisi	28
4.3.6. Geliştirilen yöntemin analitik performansı	29
4.4. Kesikli Adsorpsiyon Çalışması	29
4.5. Geliştirilen Yöntemin Uygulaması	30

BÖLÜM 5.

TARTIŞMA VE ÖNERİLER	31
KAYNAKLAR.....	34
ÖZGEÇMİŞ	40

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

% R	: % Geri kazanım
% T	: % Geçirgenlik
μg	: Mikrogram
AP-SG	: Amino propil grubu bağlı silika jel
BSS	: Bağıl standart sapma
C_e	: Dengede adsorbatın çözeltide kalan derişimi (mg/L)
C_{el}	: Elüatta bulunan eser element derişimi (mg/L)
C_o	: Çözeltideki analit iyonlarının başlangıç derişimi (mg/L)
C_s	: Numunede bulunan eser element derişimi (mg/L)
dk	: Dakika
EDA-SG	: Etilendiamin grubu bağlı silika jel
FAAS	: Alevli atomik absorpsiyon spektrometresi
FT-IR	: Fourier dönüşümlü infrared spektrometresi
GFAAS	: Grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometresi
GS	: Gözlenebilme sınırı
HA	: Hibrit adsorban
ICP-MS	: İndüktif eşleşmiş plazma kütle spektroskopisi
ICP-OES	: İndüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektroskopisi
L	: Litre
M	: Molarite
m	: Modifiye silika jelin miktarı (g)
MCM	: Mobil kompozit materyal
MGO	: Manyetik grafen oksit
mL	: Mililitre
MNPS@NIP	: Baskısız polimer kaplı manyetik nano partiküller
MNPs@IIP	: İyon baskılı manyetik nano partiküller

MSPE	: Magnetik katı faz ekstraksiyonu
ng	: Nanogram
°C	: Santigrad derece
PA-SG	: Poliamin grubu bağlı silika jel
PMs	: Değerli metallere
PTFE	: Politetrafloroetilen
q_e	: Adsorban üzerinde adsorplanan analit miktarı (mg/g)
SPE	: Katı faz ekstraksiyonu
V	: Au(III) veya Pd(II) içeren numune çözeltisinin hacmi (L)
V_{el}	: Elüat hacmi (L)
V_s	: Numune çözeltisinin hacmi
X-RAY	: X-ışını floresans spektrometresi

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 3.1. 3-amino propil grubu bağlı silika jel sentez reaksiyonu	18
Şekil 3.2. [6-(tiyofen-2-il)piridin-2-il]metilamin bağlı modifiye silika jelin sentez reaksiyonu.....	18
Şekil 3.3. [6-(tiyofen-2-il)piridin-2-il]metilamin bağlı silika jelin yapısı sentez reaksiyonu.....	19
Şekil 3.4. Zenginleştirme çalışmasında kullanılan kolon düzeneği	20
Şekil 4.1. Aktifleştirilmiş ve modifiye silika jellerin FT-IR spetrumu	23
Şekil 4.2. Au(III) ve Pd(II) geri kazanımının pH etkisiyle değişimi	25
Şekil 4.3. Au(III) ve Pd(II) geri kazanımının numune hacmi ile değişimi	27

TABLolar LİSTESİ

Tablo 3.1. Alevli atomik absorpsiyon spektrometresinde Au(III) ve Pd(II) elementlerinin ölçüm koşulları	16
Tablo 4.1. 3-amino propil bağlı silika jel, [6-(tiyofen-2-il)piridin-2-il]metilimin ve [6-(tiyofen-2-il)piridin-2-il]metilamin bağlı silika jelde C, H, N ve S element miktarları.....	22
Tablo 4.2. Au(III) ve Pd (II) geri kazanımına pH etkisi	24
Tablo 4.3. Au(III) ve Pd(II) geri kazanımına elüent çözeltisinin etkisi.	25
Tablo 4.4. Au(III) ve Pd(II) geri kazanımına numune akış hızı etkisi.....	26
Tablo 4.5. Au(III) ve Pd(II) geri kazanımına numune hacminin etkisi	27
Tablo 4.6. Au(III) ve Pd(II) geri kazanımına matriks iyonlarının etkisi.....	28
Tablo 4.7. Au(III) ve Pd(II) iyonlarının zenginleştirilerek belirlenmesi için önerilen yöntemin çeşitli su numunelerine uygulanması	30
Tablo 5.1. Au(III) ve Pd(II) ön deriştirilmesi için geliştirilen yöntemin diğer yöntemlerle karşılaştırılması	32
Tablo 5.2. Modifiye silika jelin Au(III) ve Pd(II) adsorpsiyon kapasitesinin diğer adsorbanlarla karşılaştırılması	33

ÖZET

Anahtar kelimeler: Katı faz ekstraksiyonu, zenginleştirme, eser analiz, silika jel, altın, paladyum, [6-(tiyofen-2-il)piridin-2-il]metilamin bağlı silika jel, atomik absorpsiyon spektrometresi.

Bu tezde, [6-(tiyofen-2-il)piridin-2-il]metilamin ligandının silika jel yüzeyine kovalent olarak bağlanmasıyla yeni bir adsorban hazırlandı. Sentezlenen modifiye silika jel, elementel analiz ve FTIR spektroskopisi ile karakterize edildi. Bu adsorban kullanılarak Au(III) ve Pd(II) iyonlarının eş zamanlı olarak kolon katı faz ekstraksiyonu yapıldıktan sonra derişimleri alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edildi. Kolon katı faz ekstraksiyon çalışmalarında numune pH'sı, numune hacmi, numune akış hızı, elüent çözeltisinin türü, elüent hacmi, matriks iyonlarının etkisi gibi parametreler optimize edildi. Optimum koşullar olarak numune çözeltisi pH'sı; 1,0, elüent; 1,0 M HCl içerisindeki %3'lük tiyoüre çözeltisi, elüent akış hızı; 2,5 mL/dk ve numune akış hızı; 7,5 mL/dk bulundu. Au(III) ve Pd(II) iyonları için zenginleştirme faktörü 50 olarak bulundu. Bu zenginleştirme faktörü olan 50 kullanılarak geliştirilen yöntemin Au(III) ve Pd(II) iyonları için gözlenebilir sınırları (3 σ) sırasıyla 0,38 ve 1,04 $\mu\text{g/L}$ olarak hesaplandı. 0,4 mg/L derişimde Au(III) ve Pd(II) içeren numunelerin önerilen yöntemle tayininde Au(III) ve Pd(II) için sırasıyla yüzde bağıl standart sapmalar 2,0 ve 1,9 ve yüzde geri kazanımlar ise %97 ve %98 olarak bulundu. [6-(tiyofen-2-il)piridin-2-il]metilamin bağlı silika jelin deneysel adsorpsiyon kapasitesi 0,1 M ve 1,0 M HCl içeren çözeltilerinden Au(III) iyonları için sırasıyla 52,1, 14,5 mg/g ve Pd(II) iyonları için ise sırasıyla 51,2 ve 22,4 mg/g olarak bulundu. Geliştirilen yöntem ile çeşitli su örneklerinde eser düzeydeki Au(III) ve Pd(II) iyonlarının derişimleri başarıyla tayin edilebileceği ortaya konuldu.

DETERMINATION OF Au(III) AND Pd(II) IONS BY FAAS AFTER THEIR PRECONCENTRATION ON [6-(THIOPHEN-2-YL)PYRIDIN-2-YL]METHYLAMINE BONDED SILICA GEL

SUMMARY

Keywords: Solid phase extraction, preconcentration, trace analyse, silica gel, gold, palladium, [6-(thiophen-2-yl)pyridin-2-yl]methylamine bonded silica gel, atomic absorption spectrometer.

In this thesis, a novel adsorbent was prepared by covalently attachment of [6-(thiophen-2-yl)pyridin-2-yl]methylamine to silica gel surface. The synthesized modified silica gel was characterized by elemental analysis and FTIR spectroscopy. The concentrations of Au(III) and Pd(II) ions were determined by flame atomic absorption spectrometry after their simultaneous column solid phase extraction using this adsorbent. In the column solid phase extraction studies, the parameters such as sample pH, sample volume, sample flow rate, type of eluent, eluent volume, matrix ions were optimized. The optimum conditions were found as the sample solution pH, 1.0; eluent, 3.0% thiourea in 1.0 M HCl; eluent flow rate, 2.5 mL/min and sample flow rate, 7.5 mL/min. The preconcentration factor was found to be 50 for Au(III) Pd(II) ions. Using a preconcentration factor of 50, the detection limits (3σ) for Au(III) Pd(II) was calculated to be 0.38 and 1.04 $\mu\text{g/L}$ using the proposed method, respectively. By the determination Au(III) and Pd(II) ions spiked to be 0.4 mg/L in deionized water samples using the proposed method, RSD, % and recovery, % for Au(III) Pd(II) ions were found to be 2.0 and 1.9, and 97 and 98, respectively. Experimental adsorption capacity of [6-(thiophen-2-yl)pyridin-2-yl]methylamine bonded silica gel from solution containing 0.1 and 1.0 M HCl was found to be 52.1 and 14.5 mg/g for Au(III) ions, and 51.2 and 22.4 mg/g for Pd(II) ions, respectively. It was revealed that the concentrations of Au(III) and Pd(II) ions at trace levels in various water samples can be successfully determined using the proposed method.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Endüstrinin pek çok alanında kullanılan ve değerli metaller arasında yer alan altın (Au) ve paladyum (Pd) derişimlerinin tayini alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS) (Çetin ve ark., 2013; Bahadır ve ark., 2016), grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometresi (GFAAS) (Ye ve ark., 2012; Safdarian ve ark., 2013), indüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektroskopisi (ICP-OES) (Neyestani ve ark., 2017), indüktif eşleşmiş plazma kütle spektroskopisi (ICP-MS) (Su ve ark., 2014), x-ışını floresans spektrometresi (X-RAY) (Messerschmidt ve ark., 2000) gibi modern spektrometrik cihazlar kullanılarak yapılabilir. Bu cihazlar arasında, FAAS cihazının donanım ve sarf malzemeleri diğerlerine göre nispeten daha ucuz ve kullanımı da daha kolay olduğundan dolayı bu teknik yaygın olarak kullanılmaktadır (Santos dos Silvaa ve ark., 2019).

Au(III) ve Pd(II) iyonlarının eser düzeylerinin doğrudan spektrometrik bir metotla doğru ve kesin olarak belirlenebilmesi, bu metallerin derişimlerinin FAAS'nin gözlenebilme sınırının altında olmasından ve numunedeki matriks iyonlarının etkilerinden dolayı zordur. Bu sebeplerden dolayı, çeşitli numunelerde eser düzeyde bulunan Au(III) ve Pd(II) gibi eser elementlerin derişimleri zenginleştirme teknikleri kullanılarak artırılmalı ve Au(III) ve Pd(II) iyonlarının kısmen veya tamamen matriks iyonlarından ayrılmaları sağlanmalıdır (Sivrikaya, 2010; Pyrzynska, 2012).

Zenginleştirme yöntemleri kullanımı ile eser element derişimi artırılarak yöntemin duyarlılığı artırılır, eser element matriks iyonlarından ayrılarak derişimler önenebilir ve büyük miktardaki numunelerle çalışıldığından dolayı numunenin homojen olmamasından gelen hatalar önlenir (Yalçınkaya, 2010).

Yaygın olarak kullanılan zenginleştirme yöntemleri arasında birlikte çöktürme (Saracoglu ve ark., 2012), sıvı-sıvı ekstraksiyonu (Veysi ve ark., 2018), katı faz ekstraksiyonu, bulutlanma noktası ekstraksiyonu (Duran ve ark., 2011) ve flotasyon (Ran ve ark., 2019) yöntemleri sayılabilir. Yukarıda belirtilen yöntemler arasından katı faz ekstraksiyonu analitlerin çözeltilerden sorpsiyon yoluyla tutulup matris iyonlarının ayrılmasından sonra, katı faz üzerinde tutulan analitin kullanılan cihaza uygun bir elüent ile elüe edilmesi esasına dayanan bir zenginleştirme metodudur. Katı faz ekstraksiyonuyla zenginleştirme yöntemi, yüksek zenginleştirme faktörü sağlaması, çok pratik ve bütün laboratuvarlarda uygulanabilir olması, düşük maliyeti, az miktarda çözücü tüketiminden dolayı çevre kirliliği riskini azaltması, birden fazla analitin aynı anda zenginleştirilebilmesi ve kesikli (off-line) veya hat üstü (on-line) teknikler ile uyumluluğu nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır (Karslı ve ark., 2017).

Katı faz ekstraksiyon yönteminde analitin zenginleştirilmesinde ya analitin adsorbana bağlı olan fonksiyonel grup üzerinde adsorplanması ya da analitin ligand ile kompleksi oluşturularak sorbent üzerinde adsorplanması prensibine dayanan iki yöntem yaygın olarak kullanılır. Au(III) iyonlarının amberlite XAD- 2000 reçinesi üzerinde klorür kompleksleri (Elci ve ark., 2007), Au(III) iyonlarının rubeanik asit şelatı olarak silika jel üzerinde (Sabermahani ve ark., 2016), Au(III) ve Pd(II) iyonlarının naftalin-metiltrioktil amonyum üzerinde klorür kompleksleri (Pourezza ve ark., 2006) analitin ligand ile kompleksinin oluşturularak sorbentin üzerinde adsorplanması prensibine dayanan katı faz ekstraksiyon yöntemleridir. Sistein ile modifiye edilmiş silika jel ile Au(III) ve Pd(II) (Mladenova ve ark., 2012), 2,6-diaminopiridin ile modifiye edilmiş aktif karbon ile Pd(II) (Li ve ark., 2011), amidinotiyoüreido-silika jel ile Au ve Pd (Zhang ve ark., 2002), trietilentetramin bağlı silika jel ile Au(III) ve Pd(II) (Güneş ve ark., 2012), selüloz lifi, aktif karbon ve anyon değişim reçinesi Dowex 1x8'den oluşan hibrit adsorban ile Au ve Pd (Xue ve ark., 2015), 3,4-dihidroksibenzaldehit ile modifiye edilmiş nanogözenekli MCM-41 ile Au(III) ve Pd(II) (Behbahani ve ark., 2014), iyon değişim reçineleri (polistiren matris taşıyan -SH grupları olan Duolite GT-73 makro gözenekli reçine) ile Au(III) ve Pd(II) (Iglesias ve ark., 1999) analitin sorbentin üzerindeki fonksiyonel gruplarla adsorplanmasına dayanan katı faz ekstraksiyon yöntemleridir.

Bu tez çalışmasında kolon dolgu materyeli olarak [6-(tiyofen-2-il)piridin-2-il]metilamin bağlı silika jel sentezlenerek kolon katı faz ekstraksiyonu ile Au(III) ve Pd(II) iyonlarının zenginleştirilmesi ve ardından atomik absorpsiyon spektrometresiyle tayini incelenmiştir.



BÖLÜM 2. LİTERATÜR ÖZETİ

Altın kimyasal sembolü Au, atom numarası 79, erime noktası 1064 °C olan ve periyodik tabloda 6. periyot, 11. grupta yer alan geçiş metalleri arasında yer almaktadır. Au bileşiklerinde +1 ve +3 değerlidir. Altın elementi paslanmama, aşınmama ve elektriği iyi iletmesi gibi üstünlüklerinden dolayı maden, kozmetik, elektrik-elektronik, diş hekimliği gibi pek çok alanda kullanılmaktadır (Döğme, 2018).

Paladyum kimyasal sembolü Pd, atom numarası 46, erime noktası 1555 °C olan ve periyodik tabloda 5. periyot, 10. grupta yer alan geçiş metallerindedir. Bileşiklerinde +2 ve +4 değerlidir. Paladyum, ilaç, petrol, maden, mücevher, elektronik gibi birçok alanda kullanılmaktadır (Ruhela ve ark., 2011).

Imamoglu tarafından yapılan çalışmada amino silika (AP-SG) ve etilendiamin silika (EDA-SG) materyalleri sol jel metoduyla sentezlenerek kolon SPE yöntemi ile Au(III) elementinin zenginleştirilme şartları incelenmiştir. Çözelti pH'sı, çözelti hacmi, akış hızı, elüsyon çözeltisi türü ve matris iyonları gibi faktörlerin etkilerinin FAAS kullanılarak incelendiği araştırma çalışmasında optimum zenginleştirme şartları belirlenmiş ve hazırlanan yeni sorbentlerin Au(III) zenginleştirilmesi için uygun sorbentler olduğuna karar verilmiştir. Amino silika ile yapılan zenginleştirme çalışmasında optimum koşulların numune pH'ının 2,5, akış hızının 7,5 mL/dk ve elüsyon çözeltisinin 5,0 veya 10,0 mL 0,1 M HCl içerisinde % 1'lik tiyoüre çözeltisi olduğu ve yöntem Fe(III) iyonları hariç diğer katyonların önemli derecede girişim yapmadığı gözlenmiştir. Yöntemin analitik performansı incelendiğinde enstrümental gözlenebilme sınırı 22,7 µg/L, analitik gözlenebilme sınırı 0,45 µg/L ve zenginleştirme katsayısı 100 olarak bulunmuştur. Etilendiamin ile yapılan zenginleştirme çalışmasında en uygun numune pH'ının 2,0, akış hızının 7,0 mL/dk ve elüsyon çözeltisinin 5,0 veya 1,0 mL 0,1 M HCl içerisinde % 1'lik tiyoüre çözeltisi

olduğu ve matriks iyonlarının etkisinin incelendiği çalışmalarda Fe(III) katyonunun geri kazanımı %83'e dūřurduđu ancak diğer matriks iyonlarının geri kazanıma önemli derecede girişim yapmadığı gözlenmiştir. Yöntemin enstrümental gözlenebilme sınırı 20,30 µg/L, analitiksel gözlenebilme sınırı 0,41 µg/L ve zenginleştirme katsayısı 100 olarak bulunmuştur (Imamoglu ve ark., 2012).

Daşbaşı tarafınan yapılan çalışmada kolon dolgu maddesi olarak iminodiasetat grupları içeren Lewatit Mono Plus TP 207 reçinesi kullanılarak hat üştü katı faz ekstraksiyonunda pH etkisi, elüent türü ve elüent hacmi, elüent akış hızı gibi parametreler incelenmiş ve optimum çalışma koşulları belirlenmiştir. Yöntemde Au(III) derişimi FAAS ile tayin edilmiştir. Yöntem kullanılarak çeşitli su örnekleri ile anot çamuru, altın-bakır alaşımı, bilgisayarlarda bulunan mikro işlemcilerde Au(III) derişimleri başarıyla tayin edilmiştir. Yapılan zenginleştirme çalışmasında optimum koşulların numune pH'ının 6,5, numune akış hızının 5,0 mL/dk ve elüent çözeltisinin 8,4 mL/dk akış hızında 3 M HCl özeltisiyle sağlandığı ve matriks etkisinde önemli derecede girişim olmadığı gözlenmiştir. Optimum koşullardaki geri kazanım % 96 olarak bulunmuştur. Ayrıca yöntemin zenginleştirme faktörünün (ZF) hesaplanması amacıyla değişik derişimlerde doğrudan ve zenginleştirme basamakları uygulayarak kalibrasyon doğruları çizilmiştir. Kalibrasyon grafiklerinin eğimleri oranlanarak zenginleştirme faktörünü (ZF) 106 olarak bulunmuştur. Yöntemin gözlenebilme sınırı 0,2 µg/L olduğu rapor edilmiştir (Daşbaşı, 2013).

Sabermahani ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, Au(III)'ün FAAS ile belirlenmeden önce ön deriştirilmesi için yöntem geliştirmişlerdir. Kolon dolgu materyali olarak silika jel üzerinde rubeanik asit şelatı kullanılarak yapılan kolon katı faz ekstraksiyonu yönteminde Au(III)'ün optimum zenginleştirme koşulları için çözeltinin pH'ı, sorbent miktarı, kompleks oluşum süresi, ligand miktarı, numune akış hızı, elüent türü, elüent konsantrasyonu ve elüent hacmi gibi analitik parametreler incelenmiştir. Yapılan zenginleştirme çalışmasında optimum koşulların numune pH'ının 3,5, kenetlenme maddesi olarak 0,5 mL rubeanik asit kullanılarak, numune akış hızının 3,0 mL/dk ve elüent çözeltisinin 5,0 mL 0,5 mol/L tiyoüre veya 5,0 mL 1,0 mol/L HNO₃ ile 3,0 mL/dk akış hızında sağlandığı ve matriks etkisinde önemli

derecede girişim olmadığı gözlenmiştir. Ayrıca 10,0 ml elüsyon çözeltisiyle maksimum 1000 ml numune hacmi ile % 100 lük geri kazanım elde edildiğinden zenginleştirme faktörü 100 olarak bulunmuştur. pH 3,5’de maksimum sorpsiyon kapasitesinin 7,5 mg/g olduğu gözlenmiştir. Yöntemin gözlenebilme sınırı (LOD) 0,8 ng/mL olarak hesaplanmıştır. Önerilen yöntem su numunelerindeki eser miktardaki altının tespiti için başarılı bir şekilde uygulanmıştır (Sabermahani ve ark., 2016).

Afzali ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, su numunelerinden eser miktardaki Au(III) iyonlarının ön deriştirilmesi için yeni ve kolay hazırlanan modifiye edilmiş organo nanokil katı sorbentinin uygulanabilirliğini FAAS cihazı kullanılarak incelenmiştir. Organo nanokil,5-(4'-dimetilaminobenziliden)-rodanin ile modifiye edilmiş ve Au(III) iyonlarının ayrılması için sorbent olarak kullanılmıştır. Au(III) iyonlarının kantitatif olarak sorpsiyonu pH 2,0- 6,0 aralığında yapılmıştır. Kantitatif desorpsiyon 6,0 mL 1,0 mol/L Na₂S₂O₃ ile gerçekleştirilmiştir ve Au(III) derişimi FAAS ile ölçülmüştür. Yöntemin gözlenebilme sınırı 0,1 ng/mL ve zenginleştirme faktörü 105, sorbentin maksimum kapasitesinin modifiye edilmiş organo nanokil gramı başına 3,9 mg Au(III) olduğu belirlenmiştir. Au(III) iyonlarının geri kazanımı üzerine numune pH’ı, elüent hacmi, elüent tipi, numune hacmi ve bazı iyonların girişimleri incelenmiştir. Önerilen yöntem farklı örneklerde altının tayini ve ön deriştirilmesi için uygulanmıştır (Afzali ve ark., 2010).

Zhang ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, ilk defa PTFE kolona tiyokarbohidrazid ile modifiye edilmiş atapulgit sorbenti doldurulmuştur ve Au(III) geri kazanım ve adsorpsiyon parametreleri ICP-OES ile Au(III) derişimleri ölçülerek incelenmiştir. pH değeri arttıkça Au(III) adsorpsiyonunun arttığı ve pH 3’ün üzerinde sürekli olarak maksimum (>%98) seviyesine ulaştığı görülmüştür. Sorbent miktarının adsorpsiyon üzerine etkisi incelendiğinde 20-40 mg ATP-TCD aralığında adsorpsiyon veriminin yüksek olduğuna ve çalışmanın geri kalan kısmında sorbent miktarının 25 mg olmasına karar verilmiştir. Optimum koşullardaki akış hızınının 2,0 mL/dk, elüentin ise 2 mL 1,0 mol/L HCl + %2 CS(NH₂)₂ olduğu görülmüştür. Adsorbanın adsorpsiyon kapasitesi 66,7 mg/g, yöntemin gözlenebilme sınırı 0,32 µg/L ve zenginleştirme faktörü 150 olarak hesaplanmıştır. Ayrıca matriks iyonlarının girişim yapmadığı,

yöntemin çeşitli gerçek numuneler üzerinde uygulanabilir olduğu ve yeniden kullanılabilirlik testinde tekrarlanan değerlerinin 10 tekrarına kadar $< \% 4$ hata olduğu gözlenmiştir (Zhang ve ark., 2011).

Shaheen ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, 8-aminokinolin ile fonksiyelleştirilmiş yeni bir katı faz sentezlendikten sonra oksitli çok duvarlı karbon nano tüpleri Pd(II)'nin ekstraksiyon için kullanılmıştır. ICP-OES kullanarak çeşitli su numunelerindeki Pd tayini için yapılan çalışmada, pH, adsorpsiyon kapasitesi, temas süresi gibi etkiler incelenmiştir ve adsorbanın optimum koşullardaki maksimum adsorpsiyon kapasitesinin 7,09 mg/g olduğunu bulmuşlardır. Yöntemin tekrarlanabilirlik ve geri kazanım değerleri çeşitli su numuneleri üzerinde incelenmiştir ve ekstraksiyon veriminin $\% 87,2-100$ aralığında olduğunu rapor edilmiştir (Shaheen ve ark., 2017).

Li ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, Pd(II) zenginleştirilmesi ve ayrılması için katı faz ekstraksiyonunda yeni bir adsorban olarak müreksit ile modifiye edilmiş halloysit nanotüplerin yüksek verimliliği rapor edilmiştir. Yeni adsorban FT-IR, X-RAY, taramalı elektron mikroskobu, transmisyon elektron mikroskobu ve N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon izotermeleri ile karakterize edilmiştir. Analit ICP-OES ile tespit edilmeden önce kolon prosedürleri kullanılarak ön deriştirmeye tabi tutulmuştur. pH etkisi, adsorban miktarı, numune akış hızı, numune hacmi, elüsyon şartları ve girişimlerin etkisi optimize edilmiştir. Optimum şartlar olan pH 1'de, 2,0 mL/dk akış hızında, 2,5 mL 0,01 mol/L HCl- $\%3$ tiyoüre çözeltisi ile Pd(II) iyonları nicel olarak geri kazanılmıştır. Girişim yapan iyonların Pd(II) ön-konsantrasyon ve tayinini etkilemediği gözlenmiştir. Optimum koşullarda Pd(II) için maksimum adsorpsiyon kapasitesi 42,86 mg/g olarak bulunmuştur. Yöntemin gözlenebilme sınırı (3 σ) 0,29 ng/mL, bağıl standart sapmanın $\%3,1$ (n=11) olduğu ve zenginleştirme faktörünün de 120 olduğu hesaplanmıştır. Yöntem sertifikalı referans malzeme kullanarak doğrulanmıştır ve gerçek numunelerde Pd(II) tayini için uygulandığında tatmin edici sonuçlar alınmıştır (Li ve ark., 2012).

Karadaş ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, FAAS ile sulardaki bazı iz metallerin tayini için 6-(2-tienil)-2-bridin karboksaldehit ile fonksiyonelleştirilmiş Amberlite XAD-4 reçinesi kullanılarak on-line ön deriştirme yöntemi geliştirilmiştir. Geliştirilen yöntemde adsorpsiyon kapasiteleri Cd(II), Ni(II), Pb(II), Co(II), Cu(II) iyonları için sırasıyla 74,6, 113,7, 48,3, 131,6 $\mu\text{mol/g}$ olarak bulunmuştur. Yöntemin analitik performansı incelendiğinde gözlenebilme sınırı (3SD) Cd(II), Ni(II), Pb(II), Co(II), Cu(II) iyonları için sırasıyla 0,14, 0,82, 2,54, 0,88, 0,39 $\mu\text{g/L}$ ve su numunelerinden ilgili iyonların zenginleştirilmesinde yüzde geri kazanım değerlerinin %91,9 ve %107,4 aralığında olduğu gözlenmiştir. Ayrıca yöntemin doğruluğu sertifikalı referans materyaller [Nehir ağzı suyu (SLEW-3), nehir suyu (SRLS-5), 19-element sulu standardı (QCS-19), buğday unu (NBS 1567a), pirinç unu (NIES 10c)] üzerine uygulanmış ve sertifika değerleriyle uyumlu sonuçlar elde edilmiştir (Karadaş ve ark., 2013).

Sivrikaya ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, FAAS ile eser seviyedeki Pd(II) iyonlarının tayini için poliamin grubu bağlı silika jel (PA-SG) kullanılarak yeni bir hat üstü zenginleştirme yöntemi geliştirilmiş ve optimum zenginleştirme şartları incelenmiştir. Kantitatif geri kazanımların numune pH'ı 1,0'e ayarlandığında, 7,5 mL/dk numune akış hızında 250 μL 1,0 M HCl içerisinde %1'lik tiyoüre elüentinin 7,5 mL/dk akış hızında sağlandığı görülmüştür. Çalışmalarda uygulanan derişimlerdeki matriks iyonlarının girişim yapmadığı gözlenmiştir ve yöntemin doğruluğu sertifikalı referans madde olan SARM 7B ve çeşitli numuneler üzerinde doğrulanmıştır. Yöntemin analitik performansı incelendiğinde ise gözlenebilme sınırının 3 $\mu\text{g/L}$ ve zenginleştirme faktörünün 23,9 olduğu bulunmuştur (Sivrikaya ve ark., 2017).

Zhang ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, oldukça basit ve seçici yöntem olan akışa enjeksiyon hat üstü zenginleştirme yöntemi ve FAAS ile eser derişimdeki Au(III), Pd(II) ve Ag(I)'nin zenginleştirilmesi için yöntem geliştirilmiştir. Kolon dolgu materyali olarak amidinotiyoüreido bağlı silika jel kullanılarak mini kolon üzerinden Au(III), Pd(II), ve Ag(I)'nin zenginleştirmesinde numune pH'ı, numune hacmi, numune akış hızı, elüent hacmi, elüent akış hızı ve matriks etkisi için optimum

koşulları belirlenmiştir. Çalışmada numune pH'ı 0,1-6 arasında incelenmiş ve pH'ın geri kazanımı etkilemediği ve numune çözeltilerinin pH'larının ayarlanması gerekmeyeceği ve % 5'lik tiyoüre elüenti ile kantitatif geri kazanımlar elde edildiği ve matriks iyonlarının girişime neden olmadığı bulunmuştur. 60 saniye süre kullanıldığında 4,5 mL/dk numune akış hızında, gözlenebilir sınırları (3σ) Ag(I) için 1,1 ng/mL, Au(III) için 13 ng/mL, Pd(II) için 17 ng/mL olarak elde edilmiştir. Keskinlik değerleri yüzde bağıl standart sapma olarak Ag(I) için % 1,2, Au(III) için % 1,2 ve Pd(II) için % 1,7 olarak bulunmuştur. Makalede önerilen yöntem bir dizi numune ve referans materyallere uygulanmıştır ve verilerin sertifikalı referans değerlerle uyumlu olduğu belirtilmiştir (Zhang ve ark., 2002).

Mladenova ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, Au(III), Pd(II), ve Pt(II) ve Pt(IV) kolon katı faz ekstraksiyon yöntemi ile bazı çevresel ve jeolojik örneklerden zenginleştirilmesi ve ayrılması incelenmiştir. Çalışmada Au(III), Pd(II), ve Pt(II) ve Pt(IV) ölçümleri ETAAS ve ICP-OES ile yapılmıştır. Sistein ile modifiye edilmiş silika jel kullanılarak yapılan zenginleştirme çalışmasında uygulanan tüm numune pH değerlerinde sonuçların nicel olduğu, elüent çözeltisi olarak 0,1 mol/L HCl'de 0,1 mol/L tiyoüre çözeltisinin, 1,0 mL/dk elüent akış hızında kullanıldığı ve yöntemin çeşitli gerçek numuneler üzerinde uygulanabilir olduğu gözlenmiştir (Mladenova ve ark., 2012).

Özdeş tarafından yapılan tezde, taşıyıcı element ilavesiz birlikte çöktürme (TEİBÇ) yöntemiyle 5 farklı organik karakterli ligandın, Cu(II), Cu(II), Pb(II), Cd (II), Mn(II), Co(II), Cr(III), Cr(VI), V(V), Fe(III), Ni(II), Zn(II), Al(III), Mo(VI), Pd(II), Pt(IV), Au(III) ve Se(IV) gibi eser elementlerin sulu çözeltilerinden seçimli veya eş zamanlı ayrılması ve zenginleştirilmesi araştırılmıştır. Analitlerin ölçümleri FAAS ile yapılmıştır. Pd(II) için gözlenebilir sınırı 0,61 µg/L, tayin sınırı 1,82 µg/L, bağıl standart sapma %3,9, zenginleştirme faktörü 375 ve Au(III) için gözlenebilir sınırı 0,36 µg/L, tayin sınırı 1,09 µg/L, bağıl standart sapma %5,1, zenginleştirme faktörü 375 olarak bulunmuştur (Özdeş, 2012).

Güneş tarafından yapılan tezde, trietilentetramin bağlı silika jel ile (TETA-SG), Au(III), Pd(II), Cu(II), Ni(II) elementlerinin kolon SPE yöntemi kullanılarak zenginleştirme parametreleri incelenmiştir ve eser elementlerin analizinde FAAS cihazı kullanılmıştır. Au(III) zenginleştirme çalışmasında optimum şartların numune pH'ı 1,7 ve akış hızı 10 mL/dk, elüent çözeltisi olarak 10,0 mL 1,0 M HCl içerisindeki %1'lik tiyoüre çözeltisi ile sağlandığı ve matriks iyonlarının önemli derecede girişim yapmadığı gözlenmiştir. Pd(II) zenginleştirme çalışmasında optimum şartların numune pH'sı 1,0 ve akış hızı 10 mL/dk, elüent çözeltisi 10,0 mL 1,0 M HCl içerisindeki %1'lik tiyoüre çözeltisi ile sağlandığı ve matriks iyonlarının önemli derecede girişim yapmadığı gözlenmiştir. Au(III) için enstrümental gözlenebilme sınırı 24 µg/L, analitiksel gözlenebilme sınırı 0,24 µg/L, zenginleştirme katsayısı 100 ve Pd(II) için enstrümental gözlenebilme sınırı 26 µg/L, analitiksel gözlenebilme sınırı 0,26 µg/L, zenginleştirme katsayısı 100 olarak bulunmuştur (Güneş ve ark., 2012).

Ye ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, Au(III), Pd(II) ve Pt(IV) iz seviyelerinin on-line olarak belirlenebilmesi için basit ve son derece seçici bir prosedür, grafit fırın atomik absorpsiyon spektrometresi ile birleştirilmiş akış enjeksiyonlu kolon adsorpsiyon ön deriştirilmesi kullanılarak geliştirilmiştir. Taç eter bağlı nano partikül ile yapılan adsorpsiyon çalışmalarında optimum koşullar numune pH'ının 2,0, numune akış hızınının 3,0 mL/dk, elüent çözeltisinin 0,1 mol/L HCl içerisinde % 2,0 tiyoüre çözeltisi ve elüent akış hızınının 1,0 mL/dk olduğu bulunmuştur. Önerilen yöntem maden numuneleri üzerinde uygulanmış ve kantitatif geri kazanım yüzdelерinin % 89,6- 111,2 aralığında değiştiği bulunmuştur. Geliştirilen yöntemde gözlenebilme sınırının Au(III) için 0,16 ng/mL, Pd için 0,28 ng/mL ve zenginleştirme faktörlerinin sırasıyla 24,3 ve 13,9 olduğu bulunmuştur (Ye ve ark., 2014).

Zhou ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, Au(III) ve Pd(II) iyonlarının ayrılması ve ön deriştirilmesi için on karboksi grubu taşıyan, suda çözünmeyen pillar[5]aren türevi bir cam mikro kolona doldurulmuştur. FAAS kullanılarak yapılan ölçümler ile numune pH'ı, numune akış hızı, numune yükleme süresi, elüent türü, elüent akış hızı gibi parametreler optimize edilmiş ve yöntemin analitik performansı

incelenmiştir. Au(III) ve Pd(II) için sırasıyla gözlenebilme sınırı 15,9 µg/L 16,0 µg/L ve zenginleştirme faktörü 12 ve 16 olarak bulunmuştur. Ayrıca yöntemin doğruluğu sertifikalı referans malzemeler ve jeolojik numuneler üzerinde doğrulanmıştır (Zhou ve ark., 2014).

Ebrahimzadeh ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, atık su ve toprak örneklerinden çok düşük konsantrasyonlardaki Au(III) ve Pd(II)'nin modifiye edilmiş gözenekli silika NH₂-MCM-48 ve NH₂-MCM-41 üzerinde zenginleştirme ve atomik absorpsiyon spektroskopisi ile derişimlerinin belirlenmesi için çalışmalar yapılmıştır. Her iki silika içinde optimum koşullardaki numune pH'ının Au(III) için 2-4 ve Pd(II) için 6-7 aralığında ve 3,0 mol/L HCl içerisinde 0,1 mol/L tiyoüre çözeltisinin Au için 3,0 mL ve Pd için 9,0 mL olduğu bulunmuştur. Yöntemin çeşitli matrikslerin yöntem üzerindeki girişimleri incelendiğinde yöntemin önemli derecede etkilenmediği gözlenmiş ve yöntemin doğruluğu sertifikalı referans madde olan çeşitli su ve toprak numuneleri üzerinde doğrulanmıştır. Yöntemin analitik performansı incelendiğinde ise gözlenebilme sınırı Au(III) ve Pd(II) için sırasıyla 0,06 ng/L ve 0,1 ng/L , Au(III) için zenginleştirme faktörü 833, Pd(II) için zenginleştirme faktörü 438 olarak, NH₂-MCM-41 ile adsorpsiyon kapasitesi Au(III) için 1,45 ± 0,03 mmol/g, Pd(II) için 1,37 ± 0,05 mmol/g , NH₂-MCM-41 ile adsorpsiyon kapasitesi Au(III) için 1,55 ± 0,04 mmol/g, Pd(II) için 1,45 ± 0,03 mmol/g olarak hesaplanmıştır (Ebrahimzadeh ve ark., 2010).

Hasegawa ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, katı faz ekstraksiyon yöntemiyle Au(III), Pd(II) ve Pt(IV) gibi değerli metallerin (PMs) çeşitli asidik atık çözeltilerden geri kazanımı, ICP-OES kullanılarak incelenmiştir. pH (≥2-10) aralığında değişen 9 farklı çözelti pH değerlerinde Au(III), Pd(II) ve Pt(IV) geri kazanımlarının değerlendirilmesinde, makrosikle donatılmış katı fazda iyonların afinitesi (Pd(II)>Au(III)>Pt(IV)) prensibinden yararlanılarak, optimum şartlardaki geri kazanım için akış hızı, matriks ve elüent türü etkisi gibi parametreler incelenmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda, pH 5 hariç pH 4'e kadar Au(III), Pd(II) ve Pt(IV)'nin kantitatif olarak (≥ % 95) kolonda tutulduğu ve çözeltinin pH'sı 5 olduğunda ise Au(III) ve Pd(II) iyonlarının kolonda tutulurken Pt(IV) iyonlarının ise % 90 oranında atık çözeltide kaldığı gözlenmiştir. Numune akış hızı parametresi incelendiğinde 50

mL/dk akış hızında Au(III) ve Pd(II)'nin tutulma kapasitesi \geq % 95 iken Pt(IV) için % 4'ün altında olduğu görülmüş ve optimum akış hızının <50 mL/dk olmasına karar verilmiştir. Elüent türü etkisi incelendiğinde ise elüent çözeltisi 1:0,5 mol/L tiyoüre: HCl olarak belirlenmiştir. Numune akış hızı ≤ 50 mL/dk olduğunda matris iyonlarının etkilerinin ihmal edilebilir olduğu, yöntemin zenginleştirme faktörünün Au(III), Pd(II) ve Pt(IV) için ≥ 500 ve SPE sisteminin tutma kapasitesinin Pt(IV) $<$ Au(III) $<$ Pd(II) şeklinde olduğu belirtilmiştir. Ayrıca yöntem sertifikalı referans maddelere uygulandığında ise geri kazanım verimlerinin %95'in üzerinde olduğu belirtilmiştir (Hasegawa ve ark., 2018).

Zhao ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, jeolojik, çevresel ve biyolojik örneklerde eser düzeydeki Au(III) iyonlarının poli(1-vinylimidazol) grubu ile fonksiyelleştirilmiş manyetik iyon baskılı polimer ile hızlı ve seçici olarak ekstraksiyonundan sonra Au(III) derişimleri grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometresi ile tespit edilmiştir. Desorpsiyon reaktifi, elüent konsantrasyonu ve hacmi, elüsyon süresi, numune hacmi ve adsorpsiyon süresi dahil olmak üzere Au(III) magnetik katı faz ekstraksiyonu (MSPE) için optimum koşullar belirlenmiştir. Hem iyon baskılı manyetik nano partiküller (MNPs@IIP) ile hem de baskısız polimer kaplı manyetik nano partiküller (MNPS@NIP) ile yapılan adsorpsiyon çalışmasında optimum pH değerinin 3 olmasına karar verilmiştir. Elüent %1 tiyoüre içeren 0,5 mol/L HCl çözeltisi, elüent hacmi 0,5 mL ve elüsyon zamanı 5 dk, numune hacmi 50 mL ve numune ekstraksiyon süresi 5 dk olarak optimize edilmiştir. Matris iyonlarının etkisi incelendiğinde ise matris iyonlarının ihmal edilebilir etkisi olduğu bulunmuştur. Önerilen yöntemin doğruluğu GBW07293 sertifikalı jeolojik numune üzerinde incelenmiş ve bulunan sonucun sertifika değeriyle uyum içerisinde olduğu gözlenmiştir ve ayrıca yöntemin idrar numunelerinde, çeşitli su numunelerinde uygulanabilir olduğu gösterilmiştir. Zenginleştirme faktörü 100, gözlenebilme sınırı 7,9 ng/L ve (MNPs@IIP) için adsorpsiyon kapasitesi 185,4 mg/g ve MNPs@NIP için ise 135,3 mg/g olarak belirlenmiştir (Zhao ve ark., 2018).

Bayrak ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada bazı çevresel numunelerde Au(III) ve Pd(II) iyonlarının Ambelite XAD-1180 reçinesi üzerinde N-(4-metilfenil)-2-[[4-

fenil-5pridin-4-yl-4H-1,2,4-triazol-3-yl)tiyo]asetil}hidrazinkarbotiyoamid kompleksi ile katı faz ekstraksiyon yöntemiyle zenginleştirilmesi ve alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayini incelenmiştir. Optimum koşullarda numunenin asit derişiminin 0,5 mol/L HNO₃ olması gerektiği bulunmuştur. Elüent olarak 7,5 mL 1 mol/L HCl çözeltisi kullanıldığında kantitatif geri kazanımlar elde edilmiştir. XAD-1180 reçinesinin kapasitesi Au için 2,54 mg/g ve Pd(II) için 2,37 mg/g olarak belirlenmiştir. Ayrıca yöntemin analitik performansı incelendiğinde, Au(III) ve Pd(II) için sırasıyla bağıl standart sapma % 3,37 ve 1,22, gözlenebilme sınırı (µg/L) 0,29 ve 0,19, tayin sınırı (µg/L) 1,00 ve 0,63 olduğu ve zenginleştirme faktörünün 250 olduğu belirtilmiştir. Yöntem deniz suyu, akarsu, anot çamuru, altın cevheri, sertifikalı referans madde (CRM-SA-C Sandy Soil C), toprak ve elektronik atıklar üzerinde uygulanmıştır (Bayrak ve ark., 2016).

Losev ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, endüstriyel çözeltilerdeki değerli metallerin tiyoüre grupları ile modifiye edilen çam (Pinus sylvestris) talaş kullanılarak adsorpsiyonu incelenmiştir. Au(III), Pd(II), Pt(II), Pt(IV), Ir(IV), Rh(III), Ru(IV) değerli metal iyonları ICP-OES cihazı kullanılarak analiz edilmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda adsorbanın adsorpsiyon kapasitesi Au(III) için 0,4 ve Pd(II) için 1,7 mmol/g olarak belirlenmiştir. Yöntemin endüstriyel atık sular üzerine uygulanabilir olduğu belirtilmiştir (Losev ve ark., 2018).

Kazemi ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada (2015), ultra iz miktardaki altın iyonlarının ayrılması için manyetik grafen oksit (MGO) sorbenti ile seçici, basit ve hızlı bir dispersif katı faz mikro ekstraksiyon yöntemi geliştirilmiş ve Au(III) iyonlarının derişimi alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi (FAAS) kullanılarak tayin edilmiştir. Zenginleştirme için optimum koşulların numune pH'ı 2,0, numune hacmi 50 mL, elüent çözeltisi 0,1 mol/L HCl çözeltisi içerisinde 0,5 mol/L tiyoüre ile sağlandığı gözlenmiştir. Yöntemin analitik performansı incelendiğinde gözlenebilme sınırı 4 ng/L, zenginleştirme katsayısı 500, adsorban kapasitesi 9,8 mg/g olarak bulunmuştur. Yöntemin çeşitli su numuneleri ve bazı sertifikalı referans maddeler üzerinde başarılı olduğu bulunmuştur (Kazemi ve ark., 2015).

Xue ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, jeolojik örneklerde Au(III), Pd(II) ve Pt(IV) gibi değerli metal iyonlarının ön deriştirilmesi ve ayrıştırılması için selüloz lifi, aktif karbon ve anyon değişim reçinesi Dowex 1x8'den oluşan yeni bir hibrit adsorban (HA) sentezlenmiştir. Katı faz ekstraksiyonu ile yapılan zenginleştirme çalışmasında ilgili metaller grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edilmiştir. Optimum koşullardaki zenginleştirme şartlarının numune akış hızı 10 mL/dk, numune hacmi 5 mL ile sağlandığı gözlenmiştir. Yöntemin analitik performansı incelendiğinde gözlenebilirme sınırı (ng/mL) Au(III) ve Pd(II) için sırasıyla 0,008 ve 0,017, adsorpsiyon kapasitesi (mg/g) sırasıyla 48,2 ve 35,9, zenginleştirme katsayısı ise her iki iyon için 100 olarak bulunmuştur. Yöntemin doğruluğu çeşitli sertifikalı referans maddeler üzerinde doğrulanmıştır (Xue ve ark., 2015).

Behbahani ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, Au(III), Pd(II), Cu(II), Ag(I) iyonlarının eş zamanlı olarak ayrılması zenginleştirilmesi için 3,4-dihidroksibenzaldehit ile modifiye edilmiş nano gözenekli MCM-41 kullanılarak katı faz ekstraksiyonu yapılmıştır. Yapılan çalışmada atomik absorpsiyon spektrometresi kullanılarak ilgili iyonların tayini gerçekleştirilmiş ve optimum zenginleştirme koşulları belirlenmiştir. Numune pH'sı 5,0, numune akış hızı 1-16 mL/dk, elüent çözeltisi HCl: tiyoüre 2:0,5 mol/L, elüent hacmi 0,5-2,0 mL optimum zenginleştirme şartları olarak belirlenmiştir. Yöntemin zenginleştirme katsayısı 567, 3,4-dihidroksibenzaldehit-MCM-41'in adsorpsiyon kapasitesi Au(III) ve Pd(II) iyonları için sırasıyla 290 ve 155 mg/g olarak bulunmuştur. Yöntemin analitik performansı incelendiğinde gözlenebilirme sınırı Au(III) ve Pd(II) iyonları için sırasıyla 0,09 ve 0,08 ng/mL olarak hesaplanmıştır. pH'ın 5 olduğu numune çözeltisinde her bir iyon için matriks etkilerinin ihmal edilebilir olduğu belirtilmiş ve yöntemin doğruluğu sertifikalı referans madde olan polimetallik altın cevheri (Zidarovo-PMZrZ, 206 BG 326), musluk suyu, hazar denizi suyu, bakır madenine yakın nehir suyu, altın yapım atölyesinin atık suyu üzerinde valide edilmiştir (Behbahani ve ark., 2014)

Wang ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, manyetik nano tanecikler üzerine sodyum dodesilsülfat kaplanarak 2-(5-bromo-2piridilazo)-5-dietilaminofenol ile modifiye edilmiş yeni adsorban ile dispersif manyetik katı faz ekstraksiyonu

yöntemiyle toprak numunelerindeki Pd(II) tayini incelenmiştir. Ekstraksiyon verimini etkileyen çeşitli parametreler alevli atomik absorpsiyon spektrometre cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Optimum koşulların numune pH'sı 8, elüent çözeltisi 0,5 mol/L tiyoüre - 1,0 mol/L HCl (1:1 v/v), elüent hacmi 2 mL ile sağlandığı ve ilgili çalışmada incelenen yabancı iyonlarının önemli derecede girişim yapmadığı bulunmuştur. Optimum deney koşulları altında gözlenebilme sınırı 0,12 µg/L olarak bulunmuştur. Üç farklı gerçek toprak numunesi üzerinde gerçekleştirilen geri kazanım çalışmalarında ise Pd(II) geri kazanımının % 96,7-104,0 aralığında olduğu belirtilmiştir (Wang ve ark., 2018).

Yin ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, aktif ilaç bileşenlerindeki Pd(II) derişimlerinin atomik absorpsiyon spektrometresi cihazı tayini için ile manyetik katı faz ekstraksiyon yöntemi geliştirilmiştir. Glutaraldehit çapraz bağlı manyetik kitosan nanopartikülleri kullanılarak yapılan çalışmada optimum koşullardaki Pd(II) tayini için optimum sorbent miktarı 20 mg, numune pH'sı 3, adsorpsiyon süresi 5 dk, maksimum koşullardaki desorpsiyon için elüent çözeltisi 2 mL 1,0 mol/L tiyoüre çözeltisi olarak belirlenmiştir. Yöntemin analitik performansı incelendiğinde gözlenebilme sınırı 2,8 µg/L ve adsorpsiyon kapasitesi 23 mg/g olarak bulunmuştur. Matriks etkisi incelendiğinde ise ihmal edilebilir düzeyde girişim olduğu belirtilmiştir. Ayrıca yöntemin doğruluğu toprak (GBW07288), dere sedimanı (GBW07289) sertifikalı referans maddeler üzerinde doğrulanmıştır ve uygulanan yöntemin ilaç aktif maddeleri üzerinde Pd analizi için güvenilir olduğu belirtilmiştir (Yin ve ark., 2018).

BÖLÜM 3. MATERYAL VE METOD

3.1. Kullanılan Cihazlar

Bu çalışmada Au(III) ve Pd(II) iyonlarının derişimlerinin tayini Shimadzu marka AA-6701F model (Shimadzu Corporation, Kyoto, Japonya) alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile yapıldı. Cihazda yakıt olarak hava-asetilen karışımı kullanıldı. Spektrometrenin çalışma şartları üretici firmanın ilgili elementler için önerdiği koşullara ayarlandı. Elementlerin ölçüm koşulları Tablo 3.1.'de gösterildi.

Tablo 3.1. Alevli atomik absorpsiyon spektrometresinde Au(III) ve Pd(II) elementlerinin ölçüm koşulları

Element	Dalga boyu (nm)	Slit aralığı (nm)	Lamba Akımı (mA)	Asetilen akış hızı (L/dk)
Au(III)	242,8	0,5	12	1,8
Pd(II)	244,8	0,5	10	1,8

Saf silika jel ve modifiye edilen silika jellerin FT-IR spektrumları KBr disk tekniği yöntemiyle Perkin Elmer marka Spectrum Two™ model FT-IR spektrometresiyle (Perkin Elmer, Shelton, CT, ABD) alındı. Modifiye silika jelde bulunan karbon, hidrojen, azot ve kükürt elementel analizleri LECO marka CHNS-932 model elementel analiz cihazı ile Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkezi Laboratuvarda (Ankara) yaptırıldı.

Çalışmalarda ayrıca IKA marka KS 4000i model orbital çalkalayıcı, IKA marka C-MAG-HS7 model ısıtıcılı manyetik karıştırıcı, Eppendorf Research plus mikropipet, Ohaus marka PA214 C model hassas terazi kullanıldı.

3.2. Kullanılan Kimyasallar

Bu çalışmada analitik saflıkta ham maddeler kullanıldı. Au(III) ve Pd(II) iyonlarının çözeltileri Merck KGaA (Darmstadt, Almanya) şirketi tarafından atomik absorpsiyon spektrometresi için üretilmiş standart çözeltilerinin gerekli oranlarda seyreltilmesi ile hazırlandı.

Çalışmada kullanılan silika jel, %37'lik HCl, etanol, 3-(trimetoksisilil)propilamin ve diğer çözeltiler Merck KGaA (Darmstadt, Almanya) şirketi tarafından üretilmiştir.

6-(tiyofen-2-il)piridin-2-karbaldehit Sigma-Aldrich (Taufkirchen, Almanya) şirketi tarafından üretilmiş olup herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmadan kullanıldı.

Modifiye silika jelin sentezinde kullanılan toluen Merck KGaA (Darmstadt, Almanya) şirketi tarafından üretilmiş olup fosfor pentoksit üzerinden destillenerek kurutuldu ve kullanıldı (Sivrikaya, 2010).

3.3. Deneysel Yöntem

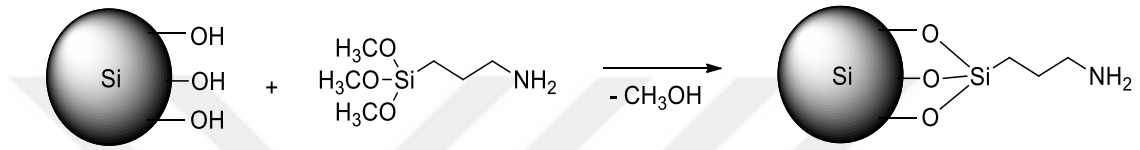
Saf silika jelden, 3-amino propil grubu bağlı silika jel sentezlendi ve daha sonra sentezlenen silika jel yüzeyine 6-(tiyofen-2-il)piridin-2-karbaldehit ligandının kovalent olarak bağlanmasıyla yeni adsorban sentezlendi. Sentezlenen modifiye silika jel ile Au(III) ve Pd(II) iyonlarının kolon katı faz ekstraksiyon yöntemiyle zenginleştirme şartları araştırıldı. Optimum zenginleştirme şartları belirlendikten sonra optimum şartlar altında çeşitli su örneklerinde Au(III) ve Pd(II) iyonları zenginleştirilerek FAAS ile tayin edildi.

3.3.1. 3-Amino propil grubu bağlı silika jel sentezi

10,0 g saf silika jel bir balon içerisine aktarıldı ve 6,0 M HCl içerisinde 4 saat boyunca geri soğutucu altında kaynatıldı. Daha sonra süzüldü ve yıkama sularında klorür

gözlenmeyinceye kadar saf su ile yıkandı. Klorürün olup olmadığı gümüş nitrat çözeltisiyle kontrol edildi. Yıkanan silika jel 150°C’de etüvde kurutuldu.

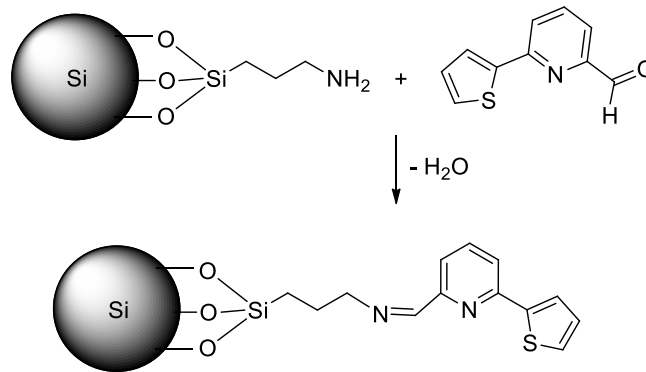
Balon içerisine 50,0 mL susuz toluen ve 10,0 mL 3-(trimetoksisilil)propilamin konulduktan sonra kurutulmuş silika jelin 10 g’ı eklendi ve Ar atmosferi altında 1 gün boyunca geri soğutucu altında 100 °C’de karıştırıldı. Elde edilen 3-amino propil grubu bağlı silika jel önce toluen sonra etanol ve daha sonra dietileter ile yıkandı ve sonra 60 °C’de kurutuldu. Burada gerçekleşen reaksiyon Şekil 3.1.’de gösterildi.



Şekil 3.1. 3-amino propil grubu bağlı silika jel sentez reaksiyonu

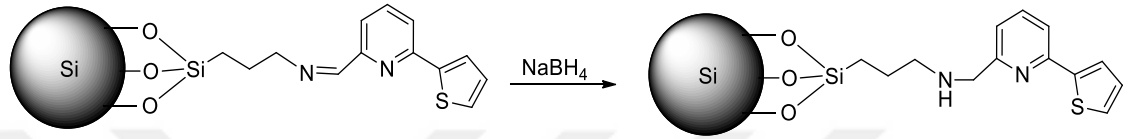
3.3.2. 6-(tiyofen-2-il)piridin-2-il]metilamin bağlı silika jelin sentezlenmesi

0,75 g 6-(tiyofen-2-il)piridin-2-karbaldehit hassas olarak tartıldı, 50 mL etanolde çözüldü ve üzerine 2,5 g 3-amino propil grubu bağlı silika jel eklenerek geri soğutucu altında 1 saat oda sıcaklığında karıştırıldı, daha sonra 3 saat boyunca 60 °C’de ısıtılarak karıştırıldı. Reaksiyon sonrasında elde edilen Schiff bazı ([6-(tiyofen-2-il)piridin-2-il]metilimin) bağlı modifiye silika jel sırasıyla alkol ve dietileter ile yıkandı, sonra da 60 °C’de etüvde kurutuldu. Burada gerçekleşen reaksiyon Şekil 3.2.’de gösterildi.



Şekil 3.2. [6-(tiyofen-2-il)piridin-2-il]metilimin bağlı modifiye silika jelin sentez reaksiyonu

Sentezlenen Schiff bazı bağı silika jelin 2,0 g'ı tartıldı ve üzerine 50 mL etanol, 1,0 g sodyum borhidrür eklendi ve geri soğutucu altında 1 saat kaynatıldı. Daha sonra tekrar 1,0 g sodyum borhidrür eklenerek yukarıdaki işlemler tekrar edildi (Kara ve ark., 2001). Reaksiyon sonrasında elde edilen [6-(tiyofen-2-il)piridin-2-il]metilamin bağı silika jel sırasıyla alkol ve su ile iyice yıkandı, sonra da 24 saat 60 °C'de etüvde kurutuldu. [6-(tiyofen-2-il)piridin-2-il]metilamin bağı silika jelin indirgenme reaksiyonu Şekil 3.3.'de verildi.

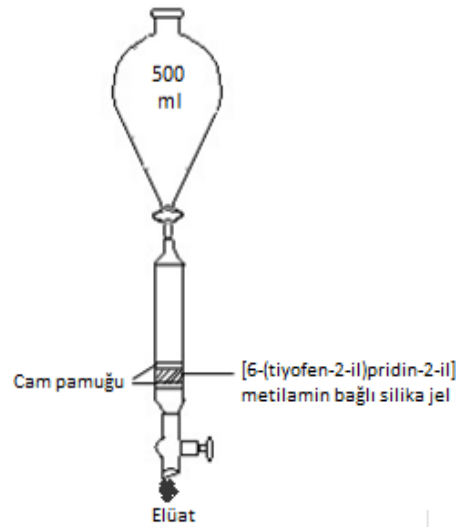


Şekil 3.3. [6-(tiyofen-2-il)piridin-2-il]metilamin bağı silika jelin sentez reaksiyonu

3.3.3. Kolon katı faz ekstraksiyonu ile zenginleştirme prosedürü

Kolon katı faz ekstraksiyonu (SPE) yöntemiyle zenginleştirme çalışmasını optimize etmek için pH, elüent çözeltisi, numune akış hızı, numune hacmi ve matriks iyonlarının etkisi incelendi.

SPE deneyinde 8 mm çapında 15 cm uzunluğunda bir tarafı musluklu diğer tarafı şilifli cam kolon kullanıldı. Kolonun alt kısmına cam pamuğu sıkıştırıldı, üzerine 300 mg [6-(tiyofen-2-il)piridin-2-il]metilamin bağı modifiye silika jel dolduruldu ve sonra üzerine de cam pamuğu sıkıştırıldı. Burada modifiye silikanın altına ve üzerine cam pamuğu sıkıştırılmasının amacı modifiye silikanın kolon içerisindeki stabilizasyonunu sağlamaktır. Kolonun şilifli kısmına kolon içerisine çözelti konulmasını sağlamak için şilifli bir balon takıldı ve çözeltilerin uygun akış hızlarında geçebilmesi için kolon bir peristaltik pompaya bağlandı. Bu şekilde hazırlanmış kolon düzeneği Şekil 3.4.'te gösterildi.



Şekil 3.4. Zenginleştirme çalışmasında kullanılan kolon düzeneği

Kolon 100 mL deiyonize su ile yıkandı ve numune çözeltisinin pH'sı ile aynı pH'a sahip 25 mL HCl çözeltisiyle şartlandırma yapıldı. Belirli pH, konsantrasyon ve hacimdeki numune çözeltisi belirli akış hızında kolondan geçirildi. Daha sonra kolonda adsorplanan Au(III) ve Pd(II) iyonları uygun elüent çözeltisinin kolondan geçirilmesiyle elüe edildi. Elüe edilen elementlerin derişimleri FAAS ile tayin edildi ve yüzde geri kazanım (% R) değerleri hesaplandı (denklem 3.1). İncelenen her bir parametre değişikliğinden sonra kolon deiyonize suyla yıkayıp uygun pH'daki HCl çözeltisiyle şartlandıktan sonra tekrar kullanıldı.

$$\%R = \frac{C_{el} \times V_{el}}{C_s \times V_s} \times 100 \quad (3.1)$$

Burada; C_s , numunede bulunan eser element derişimi (mg/L); C_{el} , elüattaki eser element derişimi (mg/L); V_s , numune hacmi (L); V_{el} , elüat hacmi (L)'dir (Akyüz, 2013).

Optimizasyon çalışmaları için yapılan tüm deneyler üçer defa tekrar edildi ve sonuçlarla beraber standart sapmalar da verildi.

3.3.4. Kesikli adsorpsiyon işlemi

[6-(tiyofen-2-il)piridin-2-il]metilamin bağı silika jelin Au(III) ve Pd(II) iyonları için adsorpsiyon kapasitesini belirlemek için kesikli adsorpsiyon deneyleri yapıldı. 1,0 veya 0,1 M HCl içeren 50 mL hacminde 100 mg/L Au(III) ve Pd(II) iyonları içeren ayrı ayrı çözeltiler hazırlandı. Bu çözeltilere 25 mg [6-(tiyofen-2-il)piridin-2-il]metilamin bağı silika jel ilave edildi ve oda sıcaklığında 24 saat orbital çalkalayıcı ile çalkalandı. Daha sonra karışım süzüldü ve çözeltide kalan Au(III) ve Pd(II) iyonlarının konsantrasyonları FAAS ile ölçüldü ve [6-(tiyofen-2-il)piridin-2-il]metilamin bağı silika jelde adsorbe edilen Au(III) ve Pd(II) miktarları mg/g olarak hesaplandı (Denklem 3.2).

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (3.2)$$

Burada; q_e , modifiye silika üzerinde adsorplanan Au(III) veya Pd(II) miktarı (mg/g); C_0 , çözeltideki Au(III) veya Pd(II) iyonlarının başlangıç derişimi (mg/L); C_e , Au(III) veya Pd(II) iyonlarının dengede çözeltide kalan derişimi (mg/L); V , Au(III) veya Pd(II) içeren numune çözeltisinin hacmi (L); m , modifiye silika jelin miktarıdır (g) (Karşlı ve ark., 2017)

BÖLÜM 4. SONUÇLAR

4.1. Saf Ve Modifiye Silika Jellerde Elementel Analiz

3-amino propil bağlı silika jel, [6-(tiyofen-2-il)piridin-2-il]metilimin ve [6-(tiyofen-2-il)piridin-2-il]metilamin bağlı silika jel'e ait elementel analiz sonuçları Tablo 4.1.'de verilmiştir.

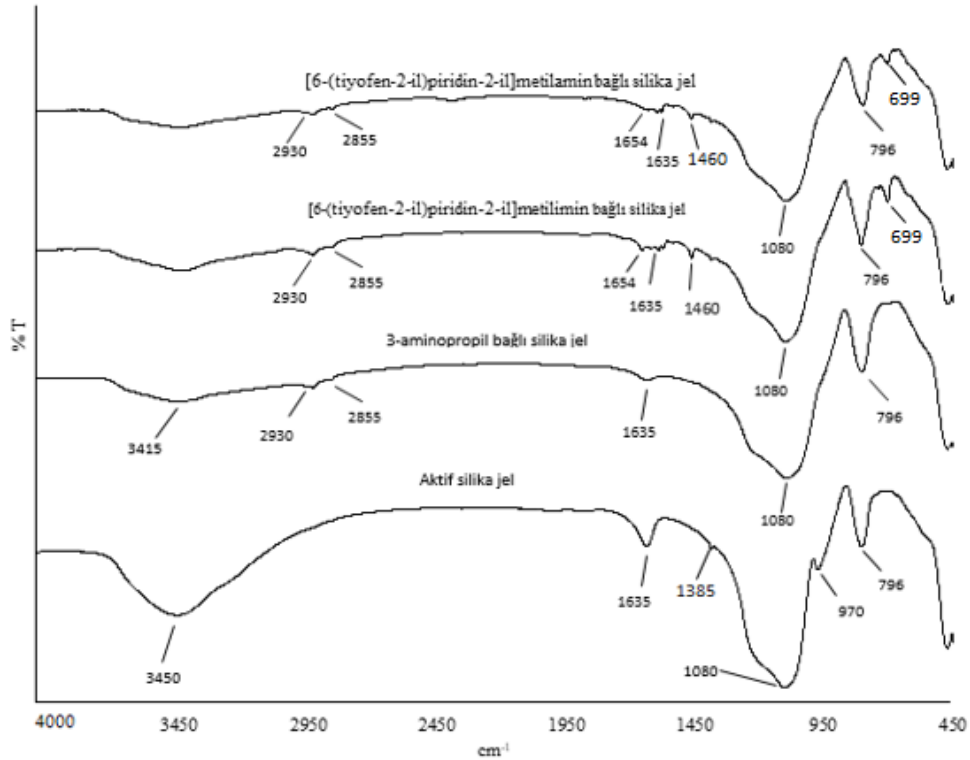
Tablo 4.1. 3-amino propil bağlı silika jel, [6-(tiyofen-2-il)piridin-2-il]metilimin ve [6-(tiyofen-2-il)piridin-2-il]metilamin bağlı silika jelde C, H, N ve S element miktarları

Madde	% Karbon	% Hidrojen	% Azot	% Kükürt
3-amino propil bağlı silika jel	4,23	1,55	1,43	
[6-(tiyofen-2-il)piridin-2-il]metilimin bağlı silika jel	12,51	1,75	2,26	2,38
[6-(tiyofen-2-il)piridin-2-il]metilamin bağlı silika jel	10,22	1,77	1,83	1,84

Tablo 4.1.'e bakıldığında 3-amino propil bağlı silika jelin yapısında C, H ve N varlığı saf silika jele 3-amino propil grubunun bağlandığını ıspat etmektedir. [6-(tiyofen-2-il)piridin-2-il]metilimin bağlı silika jeldeki C ve N yüzde miktarlarındaki artış ve 3-amino propil bağlı silika jelde olmayıp ligandın tiyofen grubundan gelen S elementinin gözlenmesi ligandın silika jelin yüzeyine bağlandığını göstermektedir. İndirgenmiş ürün olan [6-(tiyofen-2-il)piridin-2-il]metilamin bağlı silika jelin elementel analizinde görülen azalmaların nedeni reaksiyondan sonra ürünün saf su ile yıkanması sonucu adsorbanın su tutması ve 60 °C'de adsorplanmış suyun tamamen giderilememesi olarak düşünülmektedir.

4.2. Saf ve Modifiye Silika Jelin İnfrared Spektrumları

Aktifleştirilmiş silika jel, 3-amino propil bağlı silika jel, [6-(tiyofen-2-il)piridin-2-il]metilamin ve [6-(tiyofen-2-il)piridin-2-il]metilimin bağlı silika jelin infrared spektrumları Şekil 4.1.'de verilmiştir.



Şekil 4.1. Aktifleştirilmiş ve modifiye silika jellerin FT-IR spektrumları

Şekil 4.1.'de gösterilen aktifleştirilmiş silika jele ait infrared spektrumu incelendiğinde 3450 cm^{-1} dalga boyunda O-H gerilme pikleri, 970 cm^{-1} 'de silanole ait –OH grubunun deformasyon piki ve 1080 cm^{-1} 'de Si-O-Si bağlarına ait gerilme ve eğilme pikleri görülmektedir. 3-amino propil bağlı silika jele ait infrared spektrumu incelendiğinde 3415 cm^{-1} 'deki O-H gerilme pikinin azalması, 2930 cm^{-1} ve 2855 cm^{-1} 'deki C-H bağlarına ait piklerin gözlenmesi 3-amino propil grubunun silika jel yüzeyine bağlandığını göstermektedir. N-H bağlarına ait pikler O-H gerilme pikinin altında kaldığından gözlenmemektedir. Modifiye silika jellere ait infrared spektrumu incelendiğinde ise 1654 cm^{-1} 'de C=N grubuna ait pikin gözlenmesi ligandın 3-amino propil bağlı silika jele bağlandığını göstermektedir. 1460 cm^{-1} 'de görülen pikler ise

C-H ve N-H deformasyon pikleri olarak yorumlanabilir. İndirgenmiş modifiye silika jelin spektrumu incelendiğinde ise 1654 cm^{-1} 'de C=N grubuna ait pikin ciddi oranda azalması ürünün indirgenliğini göstermektedir.

4.3. Kolon Katı Faz Ekstraksiyonu Yöntemiyle Zenginleştirme Çalışmaları

Au(III) ve Pd(II) zenginleştirme çalışmalarında her iki iyonu da içeren tek bir çözelti hazırlanarak kullanılmıştır.

4.3.1. Numune pH'sının etkisi

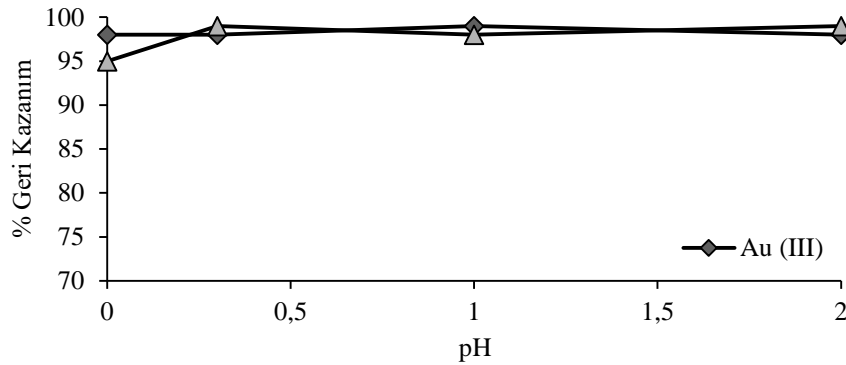
Modifiye silika jele Au(III) ve Pd(II) iyonlarının tutunmalarında pH etkisini incelemek amacıyla 25 mL hacminde 0,4 mg/L Au(III) ve 0,4 mg/L Pd(II) içeren değişik pH değerlerinde bir seri çözelti hazırlandı. Bu çözeltilerin her biri 5,0 mL/dk akış hızında kolondan geçirildi. Kolonda tutulan Au(III) ve Pd(II) 2,5 mL/dk akış hızında 1 M HCl içerisindeki %3'lük tiyoüre çözeltilisinin 10,0 mL'si ile elüe edildi. Kolondan çıkan elüsyon çözeltisi 10,0 mL'lik balon jöjelerde toplandı ve FAAS ile ölçüm yapılarak Au(III) ve Pd(II) için geri kazanım değerleri hesaplandı. Sonuçlar Tablo 4.2.'de verildi Şekil 4.2.'de gösterildi.

Tablo 4.2. Au(III) ve Pd (II) geri kazanımına pH etkisi

pH	Yüzde Geri Kazanım (%R)	
	Au(III)	Pd(II)
0,0 (1,0 M HCl)	98±1	95±3
0,3 (0,5 M HCl)	98±2	99±5
1,0 (0,1 M HCl)	99±2	98±1
2,0 (0,01 M HCl)	98±3	99±1

Au(III) ve Pd(II) geri kazanımlarına numune pH'ı etkisi incelendiğinde, numune çözeltilerinde bulunan HCl derişiminin Au(III) ve Pd(II) geri kazanımlarına önemli bir etkisinin olmadığı 0,01 ile 1,0 M arasında HCl içeren çözeltilerden her iki iyonunun da kantitatif olarak geri kazanıldığı görülmektedir. Fakat yine de 1,0 M HCl ortamında

Pd(II) geri kazanımının düştüğü görülmektedir. Bu nedenle bundan sonraki çalışmalarda numune pH'sının 1,0 olmasına karar verildi.



Şekil 4.2. Au(III) ve Pd(II) geri kazanımının pH etkisiyle değişimi

4.3.2. Elüent çözeltisi türü, hacmi ve akış hızı etkisi

Modifiye silika jelden Au(III) ve Pd(II) iyonlarının sıyrılmasında elüsyon çözeltisinin etkisini incelemek amacıyla, 0,1 M HCl içerisinde 0,4 mg/L Au(III) ve 0,4 mg/L Pd(II) içeren 25 mL hacimli numune çözeltisi hazırlandı ve 5 mL/dk akış hızında kolondan geçirildi. Kolonda tutulan Au(III) ve Pd(II) değişik akış hızında ve hacimlerdeki farklı elüent çözeltileriyle elüe edildi. Kolondan çıkan elüsyon çözeltilerinde FAAS ile ölçüm yapılarak Au(III) ve Pd(II) için geri kazanım değerleri hesaplandı ve sonuçlar Tablo 4.3.'de verildi.

Tablo 4.3. Au(III) ve Pd(II) geri kazanımına elüent çözeltisinin etkisi

Elüent Türü	Elüent Hacmi mL	Elüent Akış Hızı mL/dk	Yüzde geri kazanım (%R)	
			Au(III)	Pd(II)
1 M HCl içerisinde	5,0	2,5	83± 1	85± 1
	5,0	5,0	77± 3	79± 5
	10,0	2,5	97± 1	94± 2
%1'lik tiyoüre	10,0	5,0	96± 4	85± 3
	5,0	2,5	94± 3	91± 5
	5,0	5,0	88± 1	85± 3
%3'lük tiyoüre	10,0	2,5	98± 2	98± 3
	10,0	5,0	99± 4	93± 5
	10,0	7,5	97± 4	90± 2

Tablo 4.3.'de verilen sonuçlara bakıldığında 1 M HCl içerisinde %1'lik tiyoüre elüent çözeltisinin hiçbir akış hızı ve hacimde kantitatif geri kazanım sağlamadığı görülmektedir. 1 M HCl içerisinde %3'lük tiyoüre elüent çözeltisinin de 5,0 mL'lik hacminin kantitatif geri kazanım sağlamadığı, 10,0 mL hacminde kullanıldığında ise ancak düşük akış hızında (mL/dk) kantitatif geri kazanım sağladığı görülmektedir. Bu nedenle, optimum elüent olarak, 10,0 mL hacmindeki 1,0 M HCl içerisinde %3'lük tiyoüre çözeltisinin 2,5 mL dk akış hızında kolondan geçirilmesine karar verildi.

4.3.3. Numune akış hızı etkisi

Modifiye silika jele Au(III) ve Pd(II) iyonlarının tutunmalarında numune akış hızı etkisini incelemek amacıyla 0,1 M HCl içerisinde 0,4 mg/L Au(III) ve 0,4 mg/L Pd(II) içeren 25 mL hacimli numune çözeltileri hazırlandı. Bu çözeltilerin her biri farklı akış hızlarında kolondan geçirildi. Kolonda tutulan Au(III) ve Pd(II) iyonları, 10 mL hacminde 1,0 M HCl içerisindeki %3'lük tiyoüre çözeltisinin 2,5 mL/dk akış hızında kolondan geçirilmesiyle elüe edildi. Kolondan çıkan elüat çözeltileri 10,0 mL'lik balon jojelerde toplandı ve FAAS ile ölçüm yapılarak Au(III) ve Pd(II) için geri kazanım değerleri hesaplandı ve sonuçlar Tablo 4.4.'de verildi.

Tablo 4.4. Au(III) ve Pd(II) geri kazanımına numune akış hızı etkisi

Numune akış hızı (mL/dk)	Yüzde geri kazanım (%R)	
	Au(III)	Pd(II)
2,5	102 ± 2	97 ± 3
5,0	98 ± 2	98 ± 3
7,5	99 ± 4	97 ± 2

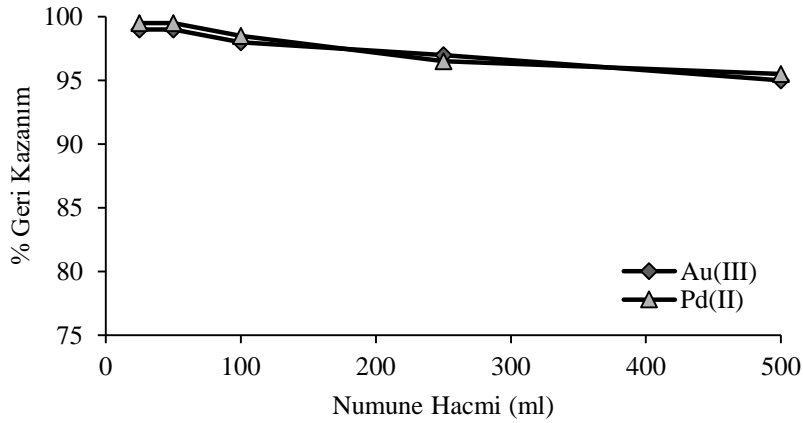
Tablo 4.4.'de verilen sonuçlara bakıldığında numune akış hızıyla Au(III) ve Pd(II) geri kazanımlarının önemli ölçüde değişmediği gözlemlendi. Daha sonraki çalışmalarda akış hızı 7,5 mL/dk olarak kullanılmasına karar verildi.

4.3.4. Numune hacmi etkisi

Modifiye silika jele Au(III) ve Pd(II) iyonlarının tutunmalarında numune hacmi etkisini incelemek amacıyla 0,1 M HCl içerisinde 0,4 mg/L Au(III) ve 0,4 mg/L Pd(II) içeren değişik hacimlerde bir seri numune çözeltileri hazırlandı. Bu çözeltilerin her biri 7,5 mL/dk akış hızında kolondan geçirildi. Kolonda tutulan Au(III) ve Pd(II) 2,5 mL/dk akış hızında ve 10,0 mL hacminde 1,0 M HCl içerisindeki %3'lük tiyoüre çözeltisiyle elüe edildi. Elde edilen elüatlar, 10,0 mL'lik balon jöjelerde toplandı ve FAAS ile ölçüm yapılarak Au(III) ve Pd(II) için geri kazanım değerleri hesaplandı ve sonuçlar Tablo 4.5.'de verildi.

Tablo 4.5. Au(III) ve Pd(II) geri kazanımına numune hacminin etkisi

Numune Hacmi (mL)	Yüzde Geri Kazanım (%R)	
	Au(III)	Pd(II)
25	99 ± 2	99 ± 1
50	99 ± 2	99 ± 1
100	98 ± 2	98 ± 2
250	97 ± 1	96 ± 1
500	95 ± 1	95 ± 4



Şekil 4.3. Au(III) ve Pd(II) geri kazanımının numune hacmi ile değişimi

Tablo 4.5.'e bakıldığında numune hacminin 25 mL'den 500 mL'ye kadar çıkarılmasıyla Au(III) ve Pd(II) için geri kazanım değerlerinin biraz düştüğü görülmektedir. Buna rağmen 500 mL gibi yüksek hacimde dahi kantitatif geri kazanımlar elde edilmiştir. Daha yüksek hacimler pratik olmayacağı düşünülerek

incelenmemiştir. Yöntemin zenginleştirme katsayısı en yüksek hacimli numune çözeltisinin (500 mL) en düşük elüent çözeltisi hacmine (10 mL) oranından 50 olarak hesaplanmıştır.

4.3.5. Matriks iyonu etkisi

Au(III) ve Pd(II) iyonlarının kolon katı faz ekstraksiyonunda gerçek numunelerde bulunabilecek olan hem ağır hem de alkali ve toprak alkali metal iyonlarının etkileri araştırıldı. Bu amaçla, 0,1 M HCl içerisinde 0,4 mg/L Au(III), 0,4 mg/L Pd(II) ve değişik konsantrasyonlarda matriks iyonu içeren 25 mL hacimli bir seri numune çözeltisi hazırlandı. Bu çözeltilerin her biri 7,5 mL/dk akış hızında kolondan geçirildi. Kolonda tutulan Au(III) ve Pd(II) 2,5 mL/dk akış hızında, 10,0 mL hacminde 1,0 M HCl içerisindeki %3'lük tiyoüre çözeltisiyle elüe edildi. Kolondan çıkan elüatlar, 10,0 mL'lik balon jöjelerde toplandı ve FAAS ile ölçüm yapılarak Au(III) ve Pd(II) için geri kazanım değerleri hesaplandı ve sonuçlar Tablo 4.6.'da verildi.

Tablo 4.6. Au(III) ve Pd(II) geri kazanımına matriks iyonlarının etkisi

Matriks İyonu	Derişimi (mL/L)	Hazırladığı Bileşik	Yüzde Geri Kazanım (%R)	
			Au(III)	Pd(II)
Na ⁺	1000	NaNO ₃	100 ± 1	95 ± 1
K ⁺	1000	KNO ₃	98 ± 5	97 ± 2
Ca ²⁺	1000	Ca(NO ₃) ₂	96 ± 1	95 ± 1
Mg ²⁺	1000	Mg(NO ₃) ₂	95 ± 2	96 ± 2
Fe ³⁺	100	FeCl ₃	96 ± 1	97 ± 1
Cu ²⁺	100	Cu(NO ₃) ₂	98 ± 3	99 ± 1
Ni ²⁺	100	Ni(NO ₃) ₂	96 ± 1	99 ± 1

Tablo 4.6.'da görüldüğü gibi çalışılan konsantrasyonlarda alkali, toprak alkali metallerin ve ağır metal iyonlarının numunedeki varlığı, Au(III) ve Pd(II) geri kazanımını önemli derecede etkilemediği gözlemlendi. Bundan dolayı geliştirilen yöntemin çeşitli su numuneleri üzerinde de başarılı şekilde uygulanabileceği anlaşıldı.

4.3.6. Geliştirilen yöntemin analitik performansı

Kolon yöntemi kullanılarak yapılan Au(III) ve Pd(II) zenginleştirilmesinde optimum koşullar, numune pH'sı 1,0, maksimum uygulanabilir numune akış hızı 7,5 mL/dk, maksimum uygulanabilir numune hacmi 500 mL, elüent 1 M HCl içerisindeki % 3'lük tiyöre, elüent hacmi 10,0 mL ve elüent akış hızı 2,5 mL/dk olarak bulundu.

Yöntemin kesinliği optimum koşullarda 0,4 mg/L Au(III) ve 0,4 mg/L Pd(II) içeren numune çözeltisinin 5 kez zenginleştirilmesiyle çalışıldı. Elde edilen sonuçların yüzde bağıl standart sapması (%BSS) Au(III) için % 2,0, Pd(II) için % 1,9 ve yüzde geri kazanım değerleri Au(III) için % 97 Pd(II) için % 98 olarak hesaplandı.

Kör çözeltinin (n=10) ölçüm sonuçlarının standart sapmasının 3 katına göre hesaplanan Au(III)'ün ve Pd(II)'nin cihaza ait (enstrümental) gözlenebilme sınırları (3σ) sırasıyla 19 ve 52 $\mu\text{g/L}$ olarak bulundu. Geliştirilen yöntemin gözlenebilme sınırı ise, cihaza ait gözlenebilme sınırının zenginleştirme katsayısına bölünmesiyle Au(III) ve Pd(II) için sırasıyla 0,38 $\mu\text{g/L}$ ve 1,04 $\mu\text{g/L}$ olarak hesaplandı.

4.4. Kesikli Adsorpsiyon Çalışması

Modifiye silika jele ait adsorpsiyon kapasitesini belirlemek için 1,0 ve 0,1 M HCl içeren 50 mL hacminde 100 mg/L Au(III) veya Pd(II) iyonu içeren çözeltiler ayrı ayrı hazırlandı ve üzerine 25 mg modifiye silika jel eklendi. Bu çözelti kapaklı erlen içerisinde 24 saat orbital çalkalayıcı ile çalkalandı. Daha sonra karışım süzüldü ve elde edilen çözeltide kalan Au(III) ve Pd(II) iyonlarının derişimleri FAAS ile tayin edildi. [6-(tiyofen-2-il)piridin-2-il]metilamin bağlı silika jelin 0,1 M ve 1,0 M HCl içeren çözeltilerinden Au(III) iyonları için adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla 52,1, 14,5 mg/g ve Pd(II) iyonları için ise 51,2 ve 22,4 mg/g olarak bulundu.

4.5. Geliştirilen Yöntemin Uygulanması

Au(III) ve Pd(II) iyonlarının belirlenebilmesi için yapılan zenginleştirme yöntemi Sakarya İlinden toplanan çeşitli su örnekleri üzerine uygulandı. Yöntem, numune hacmi 100 mL, numune pH'ı 1,0, elüent 1,0 M HCl içerisinde %3'lük tiyoüre, elünt hacmi 10 mL, elüent akış hızı 2,5 mL/dk olarak uygulandı. cak şekilde su numuneleri üzerine belirli konsantrasyonda Au(III) ve Pd(II) eklenerek yöntemin doğruluğu gösterildi.

Tablo 4.7. Au(III) ve Pd(II) iyonlarının zenginleştirilerek belirlenmesi için önerilen yöntemin çeşitli su numunelerine uygulanması

Su numunesi	Eklenen Metal Miktarı (μg)		Bulunan Metal Miktarı (μg) \pm s		Geri Kazanım (%R)	
	Au(III)	Pd(II)	Au(III)	Pd(II)	Au(III)	Pd(II)
Saf su	-	-	< LOD*	< LOD*	-	-
	20,0	20,0	19,7 \pm 0,4	19,5 \pm 0,5	99 \pm 2	98 \pm 3
	40,0	40,0	39,1 \pm 1,6	39,9 \pm 1,2	98 \pm 4	100 \pm 3
Çeşme suyu	-	-	< LOD	< LOD	-	-
	20,0	20,0	19,7 \pm 0,2	19,3 \pm 0,2	99 \pm 1	97 \pm 1
	40,0	40,0	38,8 \pm 0,8	38,9 \pm 0,7	97 \pm 2	97 \pm 2
Deniz suyu	-	-	< LOD	< LOD	-	-
	20,0	20,0	19,9 \pm 0,2	20,2 \pm 0,6	100 \pm 1	101 \pm 3
	40,0	40,0	38,1 \pm 0,4	38,3 \pm 0,8	95 \pm 1	96 \pm 2
Çark deresi	-	-	< LOD	< LOD	-	-
	20,0	20,0	19,1 \pm 0,2	19,5 \pm 0,8	96 \pm 1	97 \pm 4
	40,0	40,0	38,5 \pm 0,4	38,8 \pm 0,8	96 \pm 1	97 \pm 2
Sapanca gölü	-	-	< LOD	< LOD	-	-
	20,0	20,0	19,5 \pm 0,6	19,5 \pm 0,8	96 \pm 3	96 \pm 4
	40,0	40,0	38,5 \pm 1,2	39,9 \pm 1,0	96 \pm 3	100 \pm 3
Kaynak suyu	-	-	< LOD	< LOD	-	-
	20,0	20,0	19,3 \pm 0,6	19,3 \pm 1,0	97 \pm 3	97 \pm 5
	40,0	40,0	39,2 \pm 1,0	39,5 \pm 2,4	98 \pm 3	99 \pm 6

*On kat zenginleştirme ile Au(III) için 1,9 $\mu\text{g/L}$ ve Pd(II) için 5,2 $\mu\text{g/L}$

BÖLÜM 5. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Bu çalışmada Au(III) ve Pd(II) iyonlarının eş zamanlı olarak zenginleştirilmesi için kullanılmak üzere [6-(tiyofen-2-il)piridin-2-il]metilamin bağlı silika jel kolon dolgu materyali olarak sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir.

Yapılan zenginleştirme çalışmalarında optimum koşullar olarak numune çözeltisi pH'sı; 1,0, elüent; 1,0 M HCl içerisindeki % 3'lük tiyoüre çözeltisi, elüent akış hızı; 2,5 mL/dk ve numune akış hızı; 7,5 mL/dk bulundu.

Au(III) ve Pd(II) iyonları için numunede 500 mL gibi büyük akış hızlarında bile kantitatif geri kazanım elde edilmiştir. Geliştirilen yöntemle Au(III) ve Pd(II) iyonları için zenginleştirme faktörü 50 olarak hesaplanmıştır.

Geliştirilen yöntemle Au(III) ve Pd(II) iyonları için gözlenebilme sınırları (3 σ) sırasıyla 0,38 ve 1,04 $\mu\text{g/L}$ olarak hesaplandı. 0,4 mg/L derişimde Au(III) ve Pd(II) içeren numunelerin önerilen yöntemle tayininde Au(III) ve Pd(II) için sırasıyla yüzde bağıl standart sapmalar 2,0 ve 1,9 ve yüzde geri kazanımlar ise % 97 ve % 98 olarak bulunmuştur.

[6-(tiyofen-2-il)piridin-2-il]metilamin bağlı silika jelin 0,1 M ve 1,0 M HCl içeren çözeltilerinden Au(III) iyonları için deneysel adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla 52,1 ve 14,5 mg/g ve Pd(II) iyonları için ise 51,2 ve 22,4 mg/g olarak hesaplanmıştır.

Ayrıca Au(III) ve Pd(II) iyonlarının ön deriştirilmesi için geliştirilen yöntem, zenginleştirme katsayısı ve gözlenebilme sınırı açısından literatürde rapor edilen farklı kolon dolgu materyali ve cihaz kullanılarak yapılan analitiksel metodlar ile mukayese edilmiştir. Tablo 5.1.'de mukayese edilen analitiksel yöntemlere bakıldığında genel

olarak Au(III) iyonlarının gözlenebilir sınırları 0,1 ile 15,6 µg/L ve Pd(II) iyonlarının ise 0,28 ile 16 µg/L arasındadır. Bu çalışmada Au(III) ve Pd(II) iyonları için küçük LOD değerleri elde edildiği söylenebilir.

Tablo 5.1. Au(III) ve Pd(II) ön deriştirilmesi için geliştirilen yöntemin diğer yöntemlerle karşılaştırılması

Kolon dolgu materyali	Cihaz	LOD (µg/L)		Zenginleştirme faktörü		Kaynak
		Au(III)	Pd(II)	Au(III)	Pd(II)	
Amino silika materyali	FAAS	0,45	-	100	-	(Imamoglu ve ark., 2012)
Etilendiamin silika materyali	FAAS	0,41	-	100	-	(Imamoglu ve ark., 2012)
İminodiasetat grupları içeren Lewatit Mono Plus TP 207	FAAS	0,2	-	106	-	(Daşbaşı, 2013)
Rubeanik asit şelatı	FAAS	0,8	-	100	-	(Sabermahani ve ark., 2016)
Modifiye edilmiş organo nanokil	FAAS	0,1	-	105	-	(Afzali ve ark., 2010)
Tiyokarbohidrazid ile modifiye edilmiş atakulitin	ICP-OES	0,32	-	150	-	(Zhang ve ark., 2011)
Mürekkit ile modifiye edilmiş halloysit nanotüp	ICP-OES	0,29	-	120	-	(Li ve ark., 2012)
Poliamin bağlı silika jel	FAAS	-	3	-	23,9	(Sivrikaya ve ark., 2017)
Amidinoüreido bağlı silika jel	FAAS	13	17	-	-	(Zhang ve ark., 2002)
Trietilentetramin bağlı silika jel	FAAS	0,24	0,26	100	100	(Güneş ve ark., 2012)
Taç eter bağlı manyetik nano partikül	FI-GFAAS	0,16	0,28	24,3	13,9	(Ye ve ark., 2014)
On karboksit grubu taşıyan, suda çözünmeyen pillar[5]aren türevi	FAAS	15,9	16,0	12	16	(Zhou ve ark., 2014)
[6-(tiyofen-2-il)piridin-2-il]metilamin bağlı silika jel	FAAS	0,38	1,04	50	50	Bu çalışma

Geliştirilen yöntemde kullanılan [6-(tiyofen-2-il)piridin-2-il]metilamin bağlı silika jelin adsorpsiyon kapasitesi literatürde rapor edilen farklı adsorbanlara ait adsorpsiyon kapasiteleri ile mukayese edildi. Tablo 5.2.'de listelenen adsorpsiyon kapasitelerine bakıldığında [6-(tiyofen-2-il)piridin-2-il]metilamin bağlı silika jelin Au(III) adsorpsiyon kapasitesinin yüksek ve Pd(II) adsorpsiyon kapasitesinin orta değerlerde olduğu söylenebilir.

Tablo 5.2. Modifiye silika jelin Au(III) ve Pd(II) adsorpsiyon kapasitesinin diğer adsorbanlarla karşılaştırılması

Adsorban	Adsorpsiyon Kapasitesi		Kaynak
	mg/g		
	Au(III)	Pd(II)	
Rubeanik asit şelatı	7,5	-	(Sabermahani ve ark., 2016)
Modifiye edilmiş organo nanokil	3,9	-	(Afzali ve ark., 2010)
Trikarbohidrazid ile modifiye edilmiş atakulitin	66,7	-	(Zhang ve ark., 2011)
Murexide modifiye halloysiy nanotüp	-	42,86	(Li ve ark., 2012)
Poliamin bağlı silika jel (PA-SG)	-	158,7	(Sivrikaya ve ark., 2017)
Ambelite XAD-1180 reçinesi üzerinde N-(4-metilfenil)-2-[[4-fenil-5pridin-4-yl-4H-1.2.4-triazol-3-yl)tiyo]asetil}hidrazin karbo tioamid kompleksi	2,54	2,37	(Bayrak ve ark., 2016)
Manyetik grafen oksit	9,8	-	(Kazemi ve ark., 2015)
Selüloz lifi, aktif karbon ve anyon değişim reçinesi Dowex 1x8'den oluşan yeni bir hibrit adsorban	48,2	35,9	(Xue ve ark., 2015)
[6-(tiyofen-2-il)piridin-2-il]metilamin bağlı silika jel	52,1	51,2	Bu çalışma

KAYNAKLAR

- Afzali, D., Mostafavi, A., Mirzaei, M. 2010. Preconcentration of gold ions from water samples by modified organo- nanoclay sorbent prior to flame atomic absorption spectrometry determination. *Journal of Hazardous Materials*, 181: 957-961.
- Akyüz, E. 2013. Bis(3-aminopropil)amin bağlı silika jel ile Cr(VI) iyonlarının adsorpsiyonu ve zenginleştirilmesi. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, Yüksek Lisans Tezi.
- Bahadır, Z., Bulut, V. N., Bektaş, H., Soylak, M. 2016. A sensitive method for determination of gold and palladium based on dispersive liquid- liquid microextraction combined with flame atomic absorption spectrometric determination using N-(6-morpholin-4-ylpyridin-3-yl)- N'-phenylthiourea. *The Royal Society of Chemistry*, 6: 6896-6904.
- Bayrak, H.E., Bulut, V.N., Tüfekçi, M., Bayrak, H., Duran, C., Soylak, M. 2016. Determination of Au(III) and Pd(II) ions by flame atomic absorption spectrometry in some environmental samples after solid phase extraction. *Toxicological & Environmental Chemistry*, 99:4, 590-600.
- Behbahani, M., Najafi, F., Amini, M.M., Sadeghi, O., Bagheri, A., Hassanlou, P.G. 2014. Solid phase extraction using nanoporous MCM-41 modified with 3,4-dihydroxybenzaldehyde for simultaneous preconcentration and removal of gold (III), palladium(II), copper (II) and silver (I). *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20 : 2248-2255.
- Çetin, T., Tokalıoğlu, Ş., Ülgen, A., Şahan, S., Özentürk, İ., Soykan, C. 2013. Synthesis / characterization of a new chelating resin and on-line solid phase extraction for the determination of Ag(I) and Pd(II) from water, cream, anode slime and converter samples by flow injection flame atomic absorption spectrometry. *Talanta*, 105: 340-346.
- Daşbaşı, T. 2013. Katı faz zenginleştirmeli akışa enjeksiyonlu FAAS ile Pb, Ag ve Au tayini. Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, Doktora Tezi.
- Dövme, A.N., 2018. Konya inlice epidermal altın cevherlerinin zenginleştirilmesi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Cevher Hazırlama Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi.
- Duran, C., Özdeş, D., Kaya, Ç.E, Kantekin, H., Bulut, V.N., Tüfekçi, M. 2012. Optimization of a new cloud point extraction procedure for the selective

- determination of trace amounts of total iron in some environmental samples. *Turk Journal Chem*, 36: 445-456.
- Ebrahimzadeh, H., Tavassoli, N., Amini, M.M., Fazaeli, Y., Abedi, H. 2010. Determination of very low levels of gold and palladium in wastewater and soil samples by atomic absorption after preconcentration on modified MCM-48 and MCM-41 silika. *Talanta*, 81: 1183-1188.
- Elci, L., Sahan, D., Basaran, A., Soylak, M. 2007. Solid phase extraction of gold(III) on Amberlite XAD- 2000 prior to its flame atomic absorption spectrometric determination. *Environmental Monitoring and Assesment*, 132: 331-338.
- Güneş, V., İmamoğlu, M. 2012. Solid phase extraction of Au and Pd by silika gel functionalized with triethylenetetramine for determination by FAAS. *Atomic Spectroscopy -Norwalk Connecticut*, 33: 205-211.
- Hasegava, H., Barua, S., Wakabayashi, T., Mashio, A., Maki, T., Furusho, Y., Rahman, I.M.M. 2018. Selective recovery of gold, palladium, or platinum from acidic waste solution. *Microchemical Journal*, 139: 174-180.
- Iglesias, M., Antico, E., Saldova, V. 1999. Recovery of palladium(II) and gold(III) from diluted liquors using the resin duolite GT-73. *AnalyticaChimica Acta*, 381: 61-67.
- Imamoglu, M., Albayrak, S. 2012. FAAS determination of Au and Pd after selective preconcentration on ethylenediamine silica material prepared by the sol-gel method. *Atomik Spectroscopy*, 33(1): 30-35.
- Kara, D., Alkan, M. 2001. Selective preconcentration, separation and speciation of ferric iron in different samples using N, N'-bis (2-hydroxy-5-bromo-benzyl) 1, 2 diaminopropane. *Talanta*, 55(2), 415-423.
- Karadaş, C., Kara, D. 2013. Online Preconcentration System Using 6-(2-Thienyl)-2-Pyridine Carboxaldehyde Functionalized Amberlite XAD-4 Resin for the Determination of Trace Elements in Waters by Flame Atomic Absorption Spectrometry. *Journal of AOAC International*, 96(3): 642-649.
- Karbasi, M. H., Jahanparast, B., Shamsipur, M., Hassan, J. 2009. Simultaneous trace multielement determination by ICP- OES after solid phase extraction with modified octadecyl silika gel. *Journal of Hazardous Materials*, 170: 151-155.
- Karlı, B. 2017. Eser düzeydeki Pd(II) iyonlarının poliamin silika jel dolgulu kolonda hat üstünde zenginleştirilerek FAAS ile tayini. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, Yüksek Lisans Tezi.
- Kazemi, H., Dadfarnia, S., Shabani, A.M.H. 2015. Dispersive solid phase microextraction with magnetic graphene oxide as the sorbent for separation and preconcentration of ultra-trace amounts of gold ions. *Talanta*, 141: 273-278.

- Li, D., Chang, X., Hu, Z., Wang, Q., Tu, Z., Li, R. 2011. Selective solid- phase extraction of trace Au(III), Pd(II) and Pt(IV) using activated carbon modified with 2,6- diaminopyridine. *Microchimica Acta*, July 2011, 174-131.
- Li, R., He, Q., Hu, Z., Zhang, S., Zhang, L., Chang, X. 2012. Highly selective solid-phase extraction of trace Pd(II) by murexide functionalized halloysite nanotubes. *Analytica Chimica Acta*, 713: 136-144.
- Losev, V.N., Elsufiev, E.V, Buyko, O.V., Trofimchuc, A.K., Horda, R.V., Legenchuk, O.V. 2018. Extraction of precious metals from industrial solutions by the pine (*Pinus sylvestris*) sawdust-based biosorbent modified with thiourea groups. *Hydrometallurgy*, 176: 118-128.
- Messerschmidt, J., Bohlen, A.V, 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., Dkova, I., Karadjova, I., Karadjov, M. 2012. Column solid phase extraction and determination of ultra-trace Au, Pd and Pt in environmental and geological samples. *Microchemical Journal*, 101: 59-64.
- Neyestani, M.R., Shemirani, F., Mozaffari, S. 2017. A magnetized graphene oxide modified with 2-mercaptobenzo thiazole as a selective nanosorbent for magnetic solid phase extraction of gold (III), palladium (II), Silver (I). *Microchim Acta*, 184: 2871- 2879.
- Özçelik, G., İmamoğlu, M., Yıldız, S. Z., Kara, D. 2012. Chemically Modified Silika Gel with N-(2-aminoethyl)- Salicylaldimine for Simultaneous Solid Phase Extraction and Preconcentration of Cu(II), Ni(II), Cd(II) and Zn(II) in waters. *Water Oil Soil Pollut*, 223: 5391- 5399.
- Özdeş, D. 2012. Taşıyıcı element ilavesiz birlikte çöktürme yöntemiyle bazı eser elementlerin zenginleştirilmesi ve uygulamalar. Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, Doktora Tezi.
- Poureza, N., Elhami, S. 2006. Simultaneous solid phase extraction of Au(III) and Pd(II) as chloride complexes on naphthalene-methyltrioctyl ammonium chloride adsorbent. *Canadian Journal of Analytical Sciences and spectroscopy*, 51: 260-266.
- Pyrzyska, K. 2012. Sorbent materials for separation and preconcentration of gold in environmental and geological samples - A review, *Analytica Chimica Acta* 741 (9-14).
- Ran, J., Qiu, X., Hu, Z., Liu, Q., Song, B., Yao, Y. 2019. Effects of particle size on flotation performance in the separation of copper, gold and lead. *Powder Technology*, 344: 654-664.

- Ruhela, R., Sharma, J.N., Tomar, B.S., Hubli, R.C., Suri, A.K. 2011. Extractive spectrophotometric determination of palladium with N,N,N,N-tetra(2-ethylhexyl)-thiodiglycolamide T(2EH)TDGA. *Talanta*, 85: 1217-1220.
- Sabermahani, F., Taher, M.A., Bahrami, H. 2016. Separation and preconcentration of trace amounts of gold from water samples prior to determination by flame atomic absorption spectrometry. *Arabian Journal of chemistry*, 9: S1700-S1705.
- Safdarian, M., Hashemi, P., Adeli, M. 2013. One-step synthesis of agrose coated magnetic nanoparticles and their application in the solid phase extraction of Pd(II) using a new magnetic field agitation device. *Analytica Chimica Acta*, 774: 44-50.
- Santos dos Silva, D., Souza dos Santos, C., Aparecida Pandoa, L., Sérgio Rocha Gomesa, M., Galvão Novaes, C., Nei Lopes dos Santos, W., Almeida Bezerra, M. 2019. Doehlert design in the optimization of ultrasound assisted dissolution of fish fillet samples with tetramethyl ammonium hydroxide for metals determination using FAAS. *Food chemistry*, 273: 71-76.
- Saracoglu, S., Soylak, M., Cabuk, D. 2012. Determination of Some Trace Elements in Food and Soil Samples by Atomic Absorption Spectrometry After Coprecipitation with Holmium Hydroxide. *Journal of AOAC International* 95(3): 892-6.
- Shaheen, H. A., Marvani, H. M., Soliman, E. M. 2017. Selective solid phase extraction and determination of trace Pd(II) using multi-walled carbon nanotubes modified with 8-aminoquinoline. *Journal of molecular Liquids*, 232: 139-146.
- Sivrikaya, S. 2010. Bis (3-aminopropil) amin bağlı silika jel ile Pd(II) iyonlarının zenginleştirilmesi, ayrılması ve adsorpsiyonu. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, Yüksek Lisans Tezi.
- Sivrikaya, S., Karlı, B., Imamoglu, M. 2017. On-line Preconcentration of Pd(II) Using Polyamine Silica Gel Filled Mini Column for Flame Atomic Absorption Spectrometric Determination. *International Journal of Environmental Research*, 11: 579-590.
- Soylak M., Elci, L., Dogan, M. 2001. Solid phase extraction of trace metal ions with amberlite XAD resins prior to atomic absorption spectrometric analysis. *Journal of Trace and Microprobe Techniques*, 19: 329-344.
- Su, S., Chen, B., He, M., Xio, Z., Hu, B. 2014. A novel strategy for sequential analysis of gold nanoparticles and gold ions in water samples by combining magnetic solid phase extraction with inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 29: 444-453.
- Tahmesebi, E., Yamini, Y. 2014. Polythiophene-coated Fe₃O₄ nanoparticles as a selective adsorbent for magnetic solid-phase extraction of silver(I), gold(III), copper(II) and palladium(II). *Microchimica Acta*, 181: 543-551.
- Veysi, A., Khanmoradi, M., Taghipour, A.A. 2018. Development of a dispersive liquid-liquid microextraction method for preconcentration and determination of

copper in water and vegetables. *International Journal of Vegetable Science*, <https://doi.org/10.1080/19315260.2018.1500407>.

- Wang, M., Wu, L., Hu, Q., Yang, Y. 2018. Application of magnetic nanoparticles coated with sodium dodecyl sulfate and modified with 2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-diethyl aminophenol as a novel adsorbent for dispersive-magnetic solid-phase extraction and determination of palladium in soil samples. *Environmental Science and Pollution Research*, 25: 8340-8349.
- Xue, D., Wang, H., Liu, Y., Shen, P. 2015. Multicolumn solid phase extraction with hybrid adsorbent and rapid determination of Au, Pd and Pt in geological samples by GF-AAS. *Minerals Engineering*, 81: 149-151.
- Yalçinkaya Ö. 2010. Bazı eser elementlerin alüminyum oksit/ tek duvarlı karbon nanotüp ve zirkonyum oksit/bor oksit nano malzemeleri kullanılarak katı faz özütleme tekniği ile zenginleştirilmesi ve tayini. Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, Doktora Tezi.
- Ye, J., Liu, S., 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.
- Ye, Y., Yang, X., Li, X., Hu, Q. 2012. Study on solid-phase extraction and graphite furnace atomic absorption spectrometer (GF-AAS) for the determination of platinum, palladium and gold. *Asian Journal of Chemistry* 24(11) : 4967-4970.
- Yin, Q.H., Zhu, D.M., Yang, D.Z., Hu, Q. F., Yang, Y.L. 2018. Rapid determination of trace palladium in active pharmaceutical ingredients by magnetic solid-phase extraction and flame atomic absorption spectrometry. *Journal of Applied Spectroscopy*, 84: 6.
- Zhang, L., Li, ., Hu, Z., Chang, X. 2011. Solid phase extraction of gold (III) on attapulgite modified with tricarbohydrazide prior to its determination in environmental samples by ICP-OES. *Spectromica Acta Part A, Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, A79: 1234-1239.
- Zhang, S., Pu, 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. *Analytica Chimica Acta*, 452: 223-230.
- Zhou, S., Song, N., Liu, S., Chen, D., Jia, Q., Yang, Y. 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. *Microchimica Acta*, 181 : 13-14.
- Zhao, B., He, M., Chen, B., Xu, H., Hu, B. 2018. Poly(1-vinylimidazole) functionalized magnetic ion imprinted polymer for fast and selective extraction of trace gold in geological, environmental and biological samples followed by

graphite furnace atomic absorption spectrometry detection. *Spectrochimica Acta Part B*, 143: 32-41.



ÖZGEÇMİŞ

Ayşe BOZSEKİ, 08.12.1992'de Kocaeli'de doğdu. 2010 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümünde lisans eğitimine başladı ve 2014 yılında ikinci öğretim bölüm birincisi olarak mezun oldu. 2014 yılında Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümü Analitik Kimya anabilim dalında yüksek lisans eğitimine başladı.

