

T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**(POLİ) AMİN-SİLİKA MATERYALLERİ İLE  
Au (III)' ÜN ZENGİNLEŞTİRİLME ŞARTLARININ  
ARAŞTIRILMASI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Sinem ETÇİOĞLU**

**Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA**

**Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Mustafa İMAMOĞLU**

**Mayıs 2008**

T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

(POLİ) AMİN-SİLİKA MATERYALLERİ İLE  
Au (III)' ÜN ZENGİNLEŞTİRİLME ŞARTLARININ  
ARAŞTIRILMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

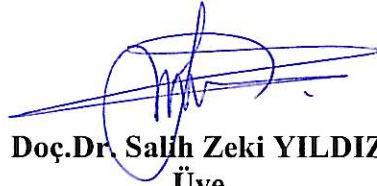
Sinem ETÇİOĞLU

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Bu tez 16/05/2008 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği ile kabul edilmiştir.



Y.Doç.Dr. Mustafa İMAMOĞLU  
Jüri Başkanı



Doç.Dr. Salih Zeki YILDIZ  
Üye



Y.Doç.Dr. Yusuf ATALAY  
Üye

Bu alışma, Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi Komisyonu tarafından desteklenmiştir (Proje No: 2007.50.01.044).

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans öğrenimimde benden maddi ve manevi desteğini esirgemeyen, çalışmalarımı yönlendirip planlayan, bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım saygıdeğer danışman hocam Sayın Y. Doç. Dr. Mustafa İMAMOĞLU' na sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans öğrenimim boyunca bilgi birikimlerinden istifade ettiğim başta Kimya Bölüm Başkanı Sayın Prof. Dr. Ali Osman Aydın olmak üzere tüm bölüm öğretim üyelerine ve araştırma görevlilerine teşekkür ederim.

Her zaman yanımda olan ve her türlü desteği sağlayan aileme sonsuz teşekkür ederim.

## İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	vii
TABLolar LİSTESİ.....	ix
ÖZET.....	x
SUMMARY.....	xi
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2.	
ZENGİNLEŞTİRME .....	3
2.1. Solvent Ekstraksiyonu.....	4
2.2. Çöktürme ve Birlikte Çöktürme.....	7
2.3. İyon Değiştiriciler .....	9
2.4. Sorpsiyon.....	9
2.5. Ateş Analizi(Fire Assay).....	12
BÖLÜM 3.	
SİLİKA JEL.....	13
3.1. Silika Jelin Yapısı .....	13
3.2. Modifiye Silikaların Hazırlanması.....	16
3.2.1. Saf silika jelin modifiye edilmesi .....	17
3.2.2. Sol jel yöntemi.....	20

## BÖLÜM 4.

MATERYAL VE METOD.....	26
4.1. Kullanılan Cihazlar.....	26
4.2. Kullanılan Kimyasallar.....	26
4.3. Modifiye Silikaların Sol Jel Yöntemiyle Hazırlanması.....	27
4.3.1. Amino silika materyalinin hazırlanması.....	27
4.3.2. Etilendiamin silika materyalinin hazırlanması.....	28
4.3.3. Kör silika materyalinin hazırlanması.....	28
4.4. Zenginleştirme Deneyleri.....	29

## BÖLÜM 5.

SONUÇLAR.....	31
5.1. Modifiye Silikalarda CHN Elementel Analizleri.....	31
5.2. Hazırlanan Silikaların İnfrared Spektrumları.....	31
5.3. Amino-silika ile Au (III) Zenginleştirme Çalışmaları.....	33
5.3.1. pH'nın etkisi.....	33
5.3.2. Elüsyon çözeltisinin geri kazanıma etkisi.....	35
5.3.3. Akış hızının etkisi.....	36
5.3.4. Çözelti hacminin geri kazanıma etkisi.....	37
5.3.5. Matriks iyonlarının geri kazanıma etkisi.....	38
5.3.6. Optimum şartlarda geri kazanımın kesinliği ve gözlenebilme sınırı.....	39
5.4. Etilendiamin-silika ile Au (III) Zenginleştirme Çalışmaları.....	40
5.4.1. pH'nın etkisi.....	40
5.4.2. Elüsyon çözeltisinin geri kazanıma etkisi.....	41
5.4.3. Akış hızının etkisi.....	42
5.4.4. Çözelti hacminin geri kazanıma etkisi.....	44
5.4.5. Matriks iyonlarının geri kazanıma etkisi.....	45
5.4.6. Optimum şartlarda geri kazanımın kesinliği ve gözlenebilme sınırı.....	46

## BÖLÜM 6.

TARTIŞMA VE ÖNERİLER.....	47
---------------------------	----

KAYNAKLAR.....	48
ÖZGEÇMİŞ.....	57

## SİMGELER VE KISALTMALAR

°C	: Santigrad derece
K	Kelvin
dak.	: Dakika
mmol	: Milimol
mA	: Miliamper
ppm	: Milyonda bir kısım
L	: Litre
mL	: Mililitre
g	: Gram
mg	: Miligram
µg	: Mikrogram
mm	: Milimetre
cm	: Santimetre
nm	: Nanometre
% R	: % Geri kazanım
M	: Molarite
AP	Amino propil
EDA	Etilen diamin
DETA	: Dietilentriamin
AAS	: Atomik Absorpsiyon Spektrometresi



## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 3.1.	SiO <sub>2</sub> nin kristal yapısı.....	13
Şekil 3.2.	Silisik asitlerin kondenzasyon reaksiyonları.....	14
Şekil 3.3.	Silika jelin yüzeyindeki hidroksil grupları.....	15
Şekil 3.4.	Silika jelin suyu çok tabakalı olarak adsorplaması.....	16
Şekil 3.5.	Dehidrasyon ve dehidroksilasyon.....	16
Şekil 3.6.	Silika jelin $\gamma$ -aminopropiltrimetoksisilan ile reaksiyonu.....	18
Şekil 3.7.	Silika jelin 8-hidroksikinolin ile modifiye edilmesi.....	19
Şekil 3.8.	Asit katalizli hidroliz.....	20
Şekil 3.9.	Baz katalizli hidroliz.....	21
Şekil 3.10.	Su ve alkol kondenzasyonu.....	21
Şekil 4.1.	Amino silikanın yapısı.....	27
Şekil 4.2.	Etilendiamin-silikanın yapısı.....	28
Şekil 4.3.	Elementlerin zenginleştirilmesinde kullanılan kolon.....	29
Şekil 5.1.	Saf silika materyalinin FT-IR spektrumu.....	32
Şekil 5.2.	Amino-silikanın FT-IR spektrumu.....	32
Şekil 5.3.	Etilendiamin-silikanın FT-IR spektrumu.....	33
Şekil 5.4.	Altın (III) geri kazanımının pH ile değişimi.....	34
Şekil 5.5.	Altın (III) geri kazanımının akış hızı ile değişimi.....	36
Şekil 5.6.	Çözelti hacmi ile altın (III) geri kazanımının değişimi.....	38
Şekil 5.7.	Altın (III) geri kazanımının pH ile değişimi.....	41
Şekil 5.8.	Altın (III) geri kazanımının akış hızı ile değişimi.....	43

Şekil 5.9. Çözelti hacmi ile altın (III) geri kazanımının değişimi..... 44

## TABLULAR LİSTESİ

Tablo 3.1.	Bazı alkoksilan bileşikleri.....	17
Tablo 4.1.	Alevli atomik absorpsiyon spektrometresinde altının ölçüm koşulları	26
Tablo 5.1.	Modifiye silika jellerde C, H, N elementlerinin miktarları.....	31
Tablo 5.2.	pH nın Au (III) geri kazanımına etkisi.....	34
Tablo 5.3.	Elüsyon çözeltisinin Au (III) geri kazanımına etkisi.....	35
Tablo 5.4.	Akış hızının Au (III) geri kazanımına etkisi.....	36
Tablo 5.5.	Çözelti hacminin Au (III) geri kazanımına etkisi.....	37
Tablo 5.6.	Matriks iyonlarının Au (III) geri kazanımına etkisi.....	39
Tablo 5.7.	pH nın Au (III) geri kazanımına etkisi.....	40
Tablo 5.8.	Elüsyon çözeltisinin Au (III) geri kazanımına etkisi.....	42
Tablo 5.9.	Akış hızının Au (III) geri kazanımına etkisi.....	43
Tablo 5.10.	Çözelti hacminin Au (III) geri kazanımına etkisi.....	44
Tablo 5.11.	Matriks iyonlarının Au (III) geri kazanımına etkisi.....	45

## ÖZET

Anahtar Kelimeler: Zenginleştirme, silika jel, modifikasyon, altın, (3-aminopropil)trimetoksisilan, [3-(2-aminoetilamino)propil]trimetoksisilan, atomik absorpsiyon spektrometresi

Bu çalışmada, amino (AP-SG) ve etilendiamin (EDA-SG) silika materyalleri sol jel metoduyla sentezlendi. Hazırlanan materyaller elementel analiz ve FT-IR spektroskopisi ile karakterize edildi.

Sentezlenen modifiye silikalar ile kolon yöntemi kullanılarak Au (III) elementinin zenginleştirilme şartları incelendi. Çözelti pH'ı, çözelti hacmi, akış hızı, elüsyon çözeltisi türü ve matriks iyonları gibi faktörlerin etkileri çalışıldı. Optimum zenginleştirme koşulları belirlendi. Analiz için alevli atomik absorpsiyon spektrometresi cihazı kullanıldı.

# **INVESTIGATION OF PRECONCENTRATION CONDITIONS OF Au (III) USING A POLY (AMINE)-SILICA MATERIALS**

## **SUMMARY**

**Key words:** Preconcentration, silica gel, modification, gold, (3-aminopropyl)trimethoxysilane, [3-(2-aminoethylamino)propyl]trimethoxysilane, atomic absorption spectrometry

In this study, amine (AP-SG) and ethylenediamine (EDA-SG) silica materials were synthesized by sol gel method. The prepared materials were characterized by elemental analysis and FT-IR spectroscopy.

By using the modified silicas loaded column, preconcentration conditions of Au (III) were investigated. The effects of parameter such as pH of solution, volume of solution, flow rate, type of eluent solution and matrix ions were studied. Optimum preconcentration conditions were determined. Flame atomic absorption spectrometry was used for analysis.

## BÖLÜM 1. GİRİŞ

Altın ve platin grubu elementleri (rutenyum, rodyum, paladyum, osmiyum, iridyum, ve platin, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt) soy metaller ya da ekonomik olarak değerli olmalarından dolayı değerli metaller olarak isimlendirilirler [1, 2]. Değerli metaller endüstri, teknoloji ve ilaç sanayisinde kullanılmaktadır [3-7]. Soy metallerin cevherlerdeki ve çevresel numunelerdeki konsantrasyonları çok düşüktür [2, 3, 8, 9]. En önemli soy metallerden birisi de altındır [5].

Altın tayininde alevli atomik absorpsiyon spektroskopisi (FAAS), grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektroskopisi (GFAAS), indüktif eşleşmiş plazma-kütle spektroskopisi (ICP-MS), indüktif eşleşmiş plazma-atomik emisyon spektroskopisi (ICP-AES), X-ışınları floresansı (XRF), nötron aktivasyon analizi (NAA) ve spektrofotometre kullanılmaktadır [3, 5, 10-13]. Modern enstrümantal cihazlarda kaydedilen büyük gelişmelere rağmen altın tayinini konsantrasyonunun çok düşük olması ve numunedeki matriks iyonlarının girişim etkisi nedeni ile direk olarak yapmak çok zordur [3, 14-17]. Bu problemlerin çözümü amacıyla zenginleştirme işlemi yapılmaktadır. Zenginleştirme ile hem altın konsantrasyonu artırılırken hem de matriks iyonlarından ayrılmaktadır [17]. Yaygın olarak kullanılan zenginleştirme yöntemleri arasında ateş deneyi (fire assay), solvent ekstraksiyonu, birlikte çöktürme, iyon değiştirme ve sorpsiyon yöntemleri sayılabilir [3, 4, 8, 10]. Bu yöntemler arasında katı faz ekstraksiyonu önemli bir yer tutar [9]. Katı faz ekstraksiyonunda kullanılan sorbentlere örnek olarak imidazolin grubu içeren reçine [18], metalfix-chelamin reçinesi [2], amino ve guanidin içeren kopolimerler [6], aktif karbon [8], XAD-7 reçinesi [9], Dowex 1X4 reçinesi [10], HHY-10A reçinesi [11], amino polistirenin azo bileşikleri [14], tiyoüre bağlı silika jel [16],  $\alpha$ -amino piridin reçinesi [19], amin polimerik reçineler [20], Lewatit MP-64 reçinesi [21], Duolite GT-73 (-SH grubu içeren polistiren) [22], Cellex-T [23], Amberlite IRC-718 [24], epoksi-imidazol reçinesi [25] verilebilir.

Bu sorbentler arasında iyon değiştiriciler ve kompleks oluşturan fonksiyonel grup içeren reçineler geniş uygulama alanına sahiptir [4]. Azot ve kükürt donör atomu içeren fonksiyonel grupların immobilize edildiği sorbentler zenginleştirme işleminde çok verimlidir [20, 26]. Yalnızca amin fonksiyonel grubu içeren sorbentler bakır, demir, nikel gibi metallerin varlığında bile altına seidirler [20]. Hidroklorik asit çözeltisinde altın kloro kompleksi halinde olup, azot atomu içeren reçine üzerinde iyon değişim ve kompleks oluşum mekanizmasıyla tutunmaktadır [4, 7, 20, 21]. Azot atomu içeren polimer ya da silika esaslı değişik sorbentler hazırlanmıştır. rnek olarak alfa-amino piridin [19], 3- aminopropil [27], 3-(2-aminoetilamino)propil [28] ve 3-[2-(2-aminoetilamino)etilamino]propil [29] grupları bağlı silika jeller sentezlenerek altın iyonlarının zenginleştirilmesi ya da adsorpsiyonu için kullanılmıştır.

Modifiye silikaların hazırlanmasında  önemli yöntem vardır. Birincisi organik fonksiyonel grubun silika jele impegrenasyonu, ikincisi kovalent olarak bağlanmasıdır. Modifiye silika jellerin hazırlanmasının nc yöntemi ise sol-jel'dir. Sol jel yönteminin diğer iki yönteme karşı üstünlüğü daha fazla fonksiyonel grup içeren modifiye silikalar sentezlenmesidir. Sol jel yöntemi ile hazırlanan modifiye silikaların zenginleştirme amacıyla kullanımı yeni olup bu konuda literatürde az çalışma bulunmaktadır.

Bu çalışmada 3-aminopropil ve 3-(2-aminoetilamino)propil silika materyalleri sol jel yöntemi ile hazırlandı ve karakterize edildi. Modifiye silikalar ile doldurulmuş kolon kullanılarak altın iyonlarının zenginleştirme şartları araştırıldı.

## BÖLÜM 2. ZENGİNLEŞTİRME

Son yıllarda jeolojik, biyolojik, çevresel ve endüstriyel materyallerde ppm, ppb ve ppt seviyelerinde bulunan eser elementlerin önemi bilim ve teknolojinin her sahasında artmaktadır [30].

Eser elementlerin analizinde kullanılan modern cihazların çok duyarlı ve hassas olmalarına rağmen bazı durumlarda numunenin direk analizi zor ya da mümkün olmayabilir [30-32].

Bu durumlar; (i) eser elementin konsantrasyonunun çok düşük olması, (ii) numunede girişim etkisi yapan bileşenlerin olması, (iii) numunenin zehirli veya radyoaktif olması, (iv) eser elementin numunede homojen olarak dağılmamış olması, (v) uygun kalibrasyon standardının mevcut olmaması, (vi) numunenin fiziksel ya da kimyasal yapısının direk tayine uygun olmaması, (vii) eser elementin kimyasal türlenmesinin istenmesi şeklinde özetlenebilir [30].

Bu problemlerin çözümü için zenginleştirme işlemi yapılır [30- 34]. Zenginleştirme basit olarak ölçüm işleminden önce analitin konsantrasyonunun artırılması olarak tanımlanabilir [35].

Zenginleştirmenin amacı analitin konsantrasyonunu artırmak olarak tanımlansa da bu işlem ile analit matriks iyonlarından kısmen ya da tamamen ayrılabilir [36].

Zenginleştirme işleminin kullanılışlığı genelde yüzde geri kazanım verimi (% R) ile ifade edilir ve eşitlik olarak

$$\% R = \frac{W_f}{W_o} \cdot 100$$



şeklinde yazılır. Burada  $W_o$  ve  $W_f$  sırasıyla numunedeki ve zenginleştirme sonrasındaki çözültideki miktarıdır [36, 37].

Yüzde geri kazanım verimi genellikle standart referans materyallerin ya da belirli miktar analit içeren sentetik numunelerin zenginleştirildikten sonra analizi ile belirlenir [37].

Zenginleştirme işlemi tek bir elementin (örneğin cevherden altın ya da üretim alanının havasında civa) zenginleştirilmesi amacıyla yapılabileceği gibi bir grup elementin (çevresel numunelerde birçok ağır metal) zenginleştirilmesi amacıyla da uygulanabilir [30, 37].

Diğer taraftan numunenin yapısına göre zenginleştirme işlemi matriks elementlerinin ya da analitin ayrılması amacıyla yapılır. Örneğin numune bir iki element içeren basit bir matriks ise bu durumda matriks uzaklaştırılırken, matriks fazla element içeriyorsa (kompleks mineraller ve toprak gibi) bu durumda eser elementi ayırmak daha uygun olur [37].

Bununla beraber her zenginleştirme yöntemi, her iki amaç için kullanılamaz. Örneğin birlikte çöktürme eser elementin ayrılması için uygun bir yöntemdir. Diğer taraftan matriksin uzaklaştırılması eser elementin ayrılmasına göre daha fazla reaktif ve zamana gereksinim duyması, eser elementin kaybı gibi dezavantajlara sahiptir [37].

Birçok çeşit zenginleştirme yöntemi olmasına rağmen yaygın olarak kullanılanlar arasında solvent ekstraksiyonu, çöktürme ve birlikte çöktürme, iyon değişim ve sorpsiyon ile ateş analizi (fire assay) sayılabilir.

## **2.1. Solvent Ekstraksiyonu**

Solvent ekstraksiyonu, elementin ve onun bileşiklerinin birbiriyle karışmayan iki sıvı fazda farklı çözünürlüklere sahip olmasına dayanır. Genellikle başlangıç fazı sulu çözültiyken ikinci faz ise su ile karışmayan organik çözücüdür. Yaygın kullanılan organik çözücülere örnek olarak etil asetat, amil alkol, benzen, karbon tetra klorür,

kloroform, dietil eter, hekzan, metil izobutil keton (MIBK), toluen ve trikloro etilen, verilebilir. Susuz faza ekstrakte edilecek olan iyon öncelikle yüksüz (uncharged) türlerine dönüştürülmelidir. Sıyırma ya da geri ekstraksiyon, elementi organik fazdan sulu faza alma işlemine denir.

Solvent ekstraksiyonu işleminde, denge şartlarında maddenin her iki fazdaki konsantrasyonu oranı maddenin toplam konsantrasyonundan bağımsız olup bu değer dağılma katsayısı (D) olarak adlandırılır [38].

Ekstrakte edilecek olan maddenin sulu fazdan organik faza geçme derecesi dağılma katsayısı (D) ile tanımlanır. Dağılma katsayısı, denge şartlarında belirlenmekte olup maddenin toplam konsantrasyonundan bağımsızdır [37].

Dağılma katsayısı, sistem denge halinde iken organik fazdaki elementin bütün türlerinin toplam konsantrasyonunun ( $\Sigma C_o$ ) sulu fazdaki toplam konsantrasyonuna ( $\Sigma C_w$ ) oranıdır ve

$$D = \frac{\sum C_o}{\sum C_w}$$

eşitliği ile verilir.

Geri kazanım yüzdesi maddenin organik faza ekstrakte olma derecesidir. Maddenin dağılma katsayısı ile ifade edilir. Eşitlik olarak;

$$\% R = \frac{100 D}{D + \frac{V_w}{V_o}}$$

şeklinde yazılır. Burada  $V_w$  ve  $V_o$  sırasıyla sulu ve organik fazın hacimleridir [37].

Bir element için belirli bir sistemde dağılma katsayısı yeterince büyükse (örneğin 1000) tek ekstraksiyon yeterli olmaktadır.

Ekstraksiyon ve geri ekstraksiyon (sıyırma) işlemleri ayırma hunisinde çalkalama ile yapılırken dengeye ulaşınca kadar devam edilmelidir. Dengeye gelme süresi işlemin kinetiğine bağlı olarak değişir.

Ekstraksiyon sistemleri yüksüz kovalent türler (basit molekül ve şelatlar) ve iyon çiftleri olmak üzere iki ana gruba ayrılabilir.

Basit moleküller ( $I_2$ ,  $HgCl_2$ ,  $BiI_3$ ,  $GeCl_4$ ) benzen, kloroform, karbon tetraklorür gibi polar olmayan çözeltilerle ekstrakte edilir. Bu tip bileşiklerin ekstraksiyonu göreceli olarak seçicidir.

İç şelatlar (yüksüz şelatlar) metal iyonunun ditizon, 8-hidroksikinolin, ditiyokarbamat, etil ksantat, kupferon, asetil aseton, (N-benzoil-N-fenil hidroksilamin) ve tiyoniltrifloroaseton gibi bifonksiyonel ligandlarla reaksiyonu sonucu oluşur. İç şelatlar kloroform ve karbon tetraklorür gibi apolar solventlerle ekstrakte edilir.

İyon çiftleri, zıt yüklü iyonların elektrostatik etkileşmeleriyle oluşmaktadır. Bunlar da değişik gruplara ayrılmaktadır.

Halometalik asitler ( $HFeCl_4$ ,  $HSbCl_6$ ,  $HAuBr_4$ ,  $H_2CdI_4$ ) hidrojen halojenür asitlerin çok değerli metal iyonlarıyla reaksiyonları sonucu oluşmaktadır. Bu bileşikler yüksek konsantrasyonda halojen iyonu içeren asidik çözeltilerinden oksijen içeren solventlerle (örneğin eterler, yüksek alkoller, ketonlar ve esterler) ekstrakte edilebilirler.

Yukarıda bahsedilen benzer mekanizma ile Mo(VI), W(VI), Si, P(V), As(V) ve Ge gibi elementlerin oksijenli bileşikleri oksijen içeren çözücülerle ekstrakte edilirler. İyon çifti sistemlerinin diğer bir grubu da solvate edilmiş tuzlardır. Tri-n-butil fosfatın (TBP) heksandaki çözeltisi ve tri-n-oktil fosfin oksitin (TOPO) sikloheksandaki çözeltisi yaygın olarak kullanılan ekstraktantlardır.

Büyük molekül ağırlıklı aminler ekstraksiyonda özel öneme sahiptirler. Bu aminler  $HReO_4$  ve HI gibi asitler  $H_2PtCl_6$ ,  $HFeCl_4$  gibi metal kompleks asitler ve hetero poliasitler ile iyon çifti oluşturur. Bu kompleksler benzen, kloroform, karbon tetraklorür gibi polar olmayan ve (MIBK), amil alkol gibi polar olan çözücülerle ekstrakte edilirler. Bu sistemde tribenzilamin (TBA) ve tri-n-oktilamin (TOA) gibi tersiyer aminler yaygın olarak kullanılmaktadır.

Makrosiklik bileşikler ise çoğunlukla alkali ve toprak alkali metallerin seçimli ayrılması için kullanılmaktadır [38].

Solvent ekstraksiyonu yöntemi eser elementin zenginleştirilmesi için kullanıldığı gibi matriksin ayrılması için de çeşitli endüstriyel ve doğal materyallerin analizinde kullanılmaktadır [37].

## 2.2. Çöktürme ve Birlikte Çöktürme

Eser elementin çöktürme yöntemiyle ayrılması bileşiklerinin sulu fazda farklı çözünürlüklere sahip olması esasına dayanmaktadır [38]. Çöktürme yöntemi matriksin ya da eser elementin çöktürülmesi şeklinde uygulanabilir. Matriksin çöktürülmesinde fazla reaktif tüketimi ve eser element kaybı gibi dezavantajları vardır [37]. Fakat yine de zenginleştirilme amacıyla kullanılmıştır. Örnek olarak gümüş metalindeki çeşitli eser elementler, matriks bileşeni olan gümüşün çöktürülmesi ile sulu fazda kalarak gümüşten ayrılmışlardır [39].

Çökelti oluşumu karışık ve yavaş bir işlem olup çekirdek oluşumu ile başlar. Çekirdek büyüyerek kristalleri oluşturur [38].

Birlikte çöktürme ise eser elementlerin toplayıcı (kolektör) olarak adlandırılan çökeltelerde toplanması işlemidir. Bileşenlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri ile deneysel şartlara bağlı olarak birlikte çöktürme eser bileşenin kolektörün yüzeyinde adsorplanmış izomorf karışık kristal ve karışık kimyasal bileşik oluşumu ve hapsolme şeklinde oluşmaktadır [37-39].

Birlikte çöktürme ile çok düşük konsantrasyonlardaki eser elementler ayrılabilir [38]. Birlikte çöktürme yöntemi istenilen elementin çok düşük konsantrasyonda olduğundan dolayı çöktürülememesinden veya çökeltinin miktarının çok küçük olmasından dolayı direk olarak çöktürülemediği durumlarda kullanılır [36].

Kolektörlerin (taşıyıcılar) bazı spesifik özellikleri olması gerekir. Bu özelliklerin başında istenen elementi tutması ve matriks elementlerini ise tutmaması gelmektedir. Diğer bir özellik ise kolektör matriks çözeltisinden kolay bir şekilde ayrılabilir olmasıdır. Ayırma işlemi süzme ve yıkama ile yapılabildiği gibi santrifüjleme ve flotasyon ile de yapılabilmektedir. Ayrıca kolektörün saf ve kolay elde edilebilir bir madde olması istenir.

Birlikte çöktürme farklı tekniklerle yapılabilir. En genel teknik olarak element taşıyıcı ve uygun çöktürücü (organik ya da inorganik) analiz edilecek çözeltiye katılır. Örneğin eser elementler  $Fe(OH)_3$  üzerinde bu elementin tuz çözeltisinin ve sodyum hidroksit ya da amonyak çözeltisinin ilavesi ile birlikte çöktürülür.

İnorganik çöktürücü olarak çeşitli metallerin hidroksit, sülfür ve fosfatları kullanılmaktadır.

Organik birlikte çöktürücüler ile yapılan çöktürmede, elementler değişik bileşikler halinde çöktürülebilir. Bunların en önemlilerinden biri olan şelat oluşumunda, şayet şelat suda çözünebilir bir yapıdaysa (ditiyokarbamatlar, ditizonlar gibi) ortama kimyasal olarak aktif olmayan organik birlikte çöktürücü katılır. Bundan sonra elde edilen şelatlar, organik çöktürücü olarak kullanılan aktif olmayan maddelere  $\beta$ -naftol, 2,4-dinitroanilin örnek olarak verilir. Bunlar suda çözünmediğinden çözeltiye etil alkoldeki çözeltileri halinde katılır. Sonra oluşan çökelti, eser elementin oluşmuş olan süspansiyonunu adsorplar [37].

### 2.3. İyon Değişiriciler

Çözünmeyen katı materyaller olan iyon değişiriciler yapılarında değişebilir anyon ve kasyonlar bulundurlar. Yapısında değişebilir kasyon içeren materyaller kasyon değişirici, anyon ihtiva edenler ise anyon değişirici olarak adlandırılır. İyon değişiricilerin yapılarında bulunan iyonlar stokiyometrik olarak karşı iyonla eşdeğer miktarda yer değiştirir. Her ne kadar iyon değişiriciler denince akıla katı iyon değişiriciler gelse de bu terim iyon değişimi yapabilen bütün maddeleri içermektedir [39].

Kasyon değişiriciler fonksiyonel grup olarak sülfonat ( $-\text{SO}_3^-$ ), karboksilat ( $-\text{COO}^-$ ), fenolat ( $-\text{O}^-$ ), fosfonat ( $-\text{PO}_3^-$ ) gibi grupları içermektedir. Kasyon değişiricinin özellikleri fonksiyonel grubun sayısına ve doğasına, iyonlaşma derecesi gibi özelliklere bağlıdır. Ticari olarak mevcut olan kasyon değişirici reçinelere örnek olarak Dowex 50W-X, (fonksiyonel grubu  $-\text{SO}_3^-$ ), Amberlite 200 (fonksiyonel grubu  $-\text{SO}_3^-$ ), Duolit CS-101 (fonksiyonel grubu  $-\text{COO}^-$ ), Amberlite IRC-50 (fonksiyonel grubu  $-\text{COO}^-$ ), Duolit C-63 (fonksiyonel grubu  $-\text{PO}_3^-$ ) verilebilir.

Anyon değişirici reçineler fonksiyonel grup olarak primer, sekonder, tersiyer ve kuarterner aminleri içerirler.

Kuvvetli baz tipi reçineler sık kullanılırlar. Bu reçinelere örnek olarak fonksiyonel grup olarak  $-\text{N}(\text{CH}_3)_3$  grubu içeren Amberlite IRA-400, Dowex 1, Zerolit FF ya da  $-\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_2\text{OH}$  grubu içeren Dowex 2, Amberlite IRA-410 verilebilir [39].

### 2.4. Sorpsiyon

Bu zenginleştirme yöntemi gazların ve çözünmüş maddelerin katı veya sıvı sorbent ile sorpsiyonuna dayanmaktadır. Bu yöntemde adsorpsiyon, absorpsiyon, kimyasal sorpsiyon ve kapiler kondenzasyon mekanizmalarıyla sorpsiyon meydana gelebilmektedir [36, 37]. Bu yöntem yüksek seçicilik ve yüksek zenginleştirme katsayısı sağlamaktadır.

Sorpsiyon yönteminde çeşitli sorbentler kullanılır. Bu sorbentlerin iyi adsorpsiyon gücü ve seçiciliğinin olması, kolay rejenere olması, kimyasal ve mekaniksel stabiliteye sahip olması istenir. Aktif karbon, gözenekli polimerler, kompleks oluşturan reçineler ve doğal polimerler (seluloz ve kitin gibi) bu yöntemde yaygın olarak kullanılan sorbentlerdir [36, 37].

Sorpsiyon yöntemiyle zenginleştirme beç (batch) ya da kolon yöntemiyle yapılır. Beç yönteminde belirli miktardaki sorbent belirli hacimdeki analiz çözeltisi ile erlende belirli süre karıştırılır sonra süzülüp genelde desorpsiyon yapılır. Analit konsantrasyonu ölçülür. Kolon yöntemi olarak ise katı faz ekstraksiyonu çok yaygın olarak kullanılmaktadır. Sorbent dolgulu kolondan çözelti geçirilir. Kolonda tutulan analit elusyon çözeltisi ile geri alınır. Daha sonra ise analit konsantrasyonu ölçülür. Sorpsiyon yönteminin otomatik şekli ise akışa enjeksiyon (flow injection) yöntemidir.

Eser elementler aktif karbonun üzerinde bazı organik kompleksleştiricilerin varlığında etkili olarak tutunmaktadır. Fakat tek metal iyonları da (Hg(II) ve Fe(III) gibi) hidroklorik asit çözeltilerinden aktif karbon üzerinden adsorplanmıştır. Genelde belirli bir miktar aktif karbon ve kompleksleştirici reaktif içeren numune çözeltisi belirli bir süre karıştırıldıktan sonra süzülür. Uygun elüent ile elüe edilir ve AAS gibi bir cihazla adsorbat konsantrasyonu ölçülür. Kullanılan kompleksleştiricilere örnek olarak etil ksantat, dietil ditiyokarbamat, ditizon, 8-hidroksikinolin ve ksilenoloranj verilebilir.

Polistiren divinil benzen kopolimerleri (Amberlite XAD-1, XAD-2 ve XAD-4, Chromosorb-102, Bio-Rad SM-2), metilmetakrilat esaslı kopolimerler (Amberlite XAD-7 ve XAD-8, Bio-Rad SM-7) gibi polimerler eser organik maddelerin sulardan adsorpsiyonu için ve ayrıca kompleksleştirici reaktif ilave edilmiş numunelerden eser metal iyonlarının zenginleştirilmesi amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadır.

XAD reçineleri eser metal iyonlarının zenginleştirilmesi amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadır. Bunun için önce analiz edilecek numuneye kompleksleştirici

reaktif ilave edilerek metal iyonları kompleksleştirilir ve sonra XAD reçineleri ile zenginleştirme işlemi yapılır.

Kullanılan diğer gözenekli polimerlere örnek olarak poliüretan köpükler, poli(klorotrifloroetilen) reçineleri verilebilir.

Kompleks oluşturan adsorbanlar şelat reçineleri ve modifiye silika jeller olarak ikiye ayrılır. Şelat reçinelerinin en tipik örneği (Chelex-100) dür. Yapısında iminodiasetat şelat oluşturan fonksiyonel grubunu bulundurur. Bu reçine birçok geçiş metalini tuzlu ortamda seçici olarak adsorplar. Tipik kompleks oluşturan gruplar ligand atomu olarak O, N, S, P atomlarını içerirler. Ligand atomu O için fonksiyonel gruplar, (-OH, -COOH, -CH=O, -C=O, -O- (eter), -CONH<sub>2</sub> (amid), -NO, -NO<sub>2</sub>, -PHO(OH), -PO(OH)<sub>2</sub>); N ligand atomu için fonksiyonel gruplar (-NH<sub>2</sub>, =NH, -N, -N=N- (azo), -C=N-OH (oxime), -N=C- (heterosiklik, shiff bazı); S ligand atomu için fonksiyonel gruplar, (-SH, -S-, C=S, -COSH (tiyokarboksilik), -CSSH (ditiyokarboksilik), tiyofen, -SCN); P ligand atomu için fonksiyonel gruplar, (=P- (alkil, arilfosfin))dir.

Şelat reçinesinin hazırlanması genelde iki basamaktan oluşmaktadır. Birinci basamak uygun fonksiyonel grubu polimerik destek materyalinin yüzeyine bağlamak, polimerik malzemeyi aktive etmek veya polimeri hazırlamaktır. İkinci basamak ise şelat oluşturabilen ligandı kondenzasyon veya kappling reaksiyonlarıyla immobilize etmektir. Örnek olarak o-vanilintiyosemikarbazonun polistiren divinil benzen kopolimerine bağlanması verilebilir. Bu amaçla önce polimer nitrolanır sonra nitro grubu amine indirgenir sonra diazonyum tuzuna çevrilir ve o-vanilintiyosemikarbazon ligandı ile diazolanmış polistiren divinil benzen kopolimeri reaksiyona sokularak modifiye edilir [32]. Hazırlanan şelat reçinelerine örnek olarak 8-hidroksikinolin bağlı XAD-2, tiyoglukolik asit bağlı poli(akrilonitril)-divinil benzen kopolimeri,  $\alpha$ -aminopiridin bağlı poli(feniletilen) polimeri, glisin bağlı selüloz, ditiyokarbamat bağlı selüloz gibi örnekler verilebilir.

Silika jel esaslı şelat oluşturan reçineler silika jelin modifiye edilmesiyle elde edilir.



## 2.5. Ateş Analizi (Fire Assay)

Ateş analizi (fire assay) çok uzun yıllardan beri bilinmektedir [1, 36, 40]. Ateş analizi altın, gümüş ve platin grubu elementlerinin zenginleştirilmesi ve tayini amacıyla kullanılmaktadır. Bu elementler genellikle cevherlerde heterojen olarak bulduklarından dolayı analiz için fazla miktarda numune almak gerekir. Şayet 50 gramdan fazla numune alınmış ise ateş analizi tayin için uygun bir yöntemdir [36].

Ateş analizi yönteminde günümüzde kurşun ve nikel sülfür kolektörleri kullanılmaktadır [1].

Kurşun ateş analizi uzun zamanlardan beri altın ve gümüş tayini için kullanılmaktadır. Bu yöntemin esası altın ve gümüşün erimiş metalik kurşunda (kurşun düğme) çözünmesine dayanmaktadır. Kurşun düğme ile istenmeyen metallerin bulunduğu curuf birbirlerinden özgül ağırlık farkıyla ayrılmaktadır. Altın ve gümüşün kurşundan ayrılması ise kupelasyon denilen oksitleyici atmosferde ısıtılması ile gerçekleştirilmektedir. Gümüş ve altın ise birbirlerinden gümüşün nitrik asit ile çözülmesiyle ayrılmaktadır. Altın ve gümüşün miktarları, gümüşün ayrılmasından önce ve sonra tartım yapılarak bulunur [36]. Günümüzde kurşun ateş analizi Au, Ag, Pt ve Pd elementlerinin zenginleştirilmesi amacıyla kullanılmaktadır [40].

Nikel sülfür ateş analizi daha çok platin grubu elementlerin zenginleştirilmesi amacıyla kullanılmaktadır [1, 36]. Nikel sülfürde PGE'nin toplanmasından sonra nikel sülfür boncukları HCl ile muamale edilerek nikel sülfürler çözündürülürken platin grubu elementleri çözünmeden kalır. Kalıntıdaki PGE direk olarak NAA ile ya da çözündürülerek AAS, ICP-OES, ve ICP-MS ile tayin edilebilir [1].

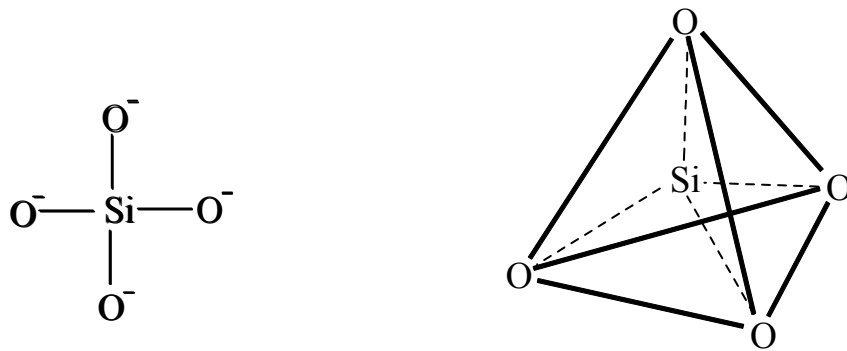
## BÖLÜM 3. SİLİKA JEL

### 3.1. Silika Jelin Yapısı

Yer kabuğunun yaklaşık % 28 ini oluşturan silisyum, doğada oksijenden sonra en fazla bulunan elementtir.

Doğada elementel halde bulunmayan silisyumun en çok karşılaşılan formları kuvars ( $\text{SiO}_2$ ), çeşitli silikat ve aluminosilikat bileşikleridir. Elementel silisyum ise  $\text{SiO}_2$  nin kok kömürü, karpit veya alüminyum ile indirgenmesi ile ya da  $\text{SiCl}_4$  ün bir metal ile indirgenmesiyle elde edilir.

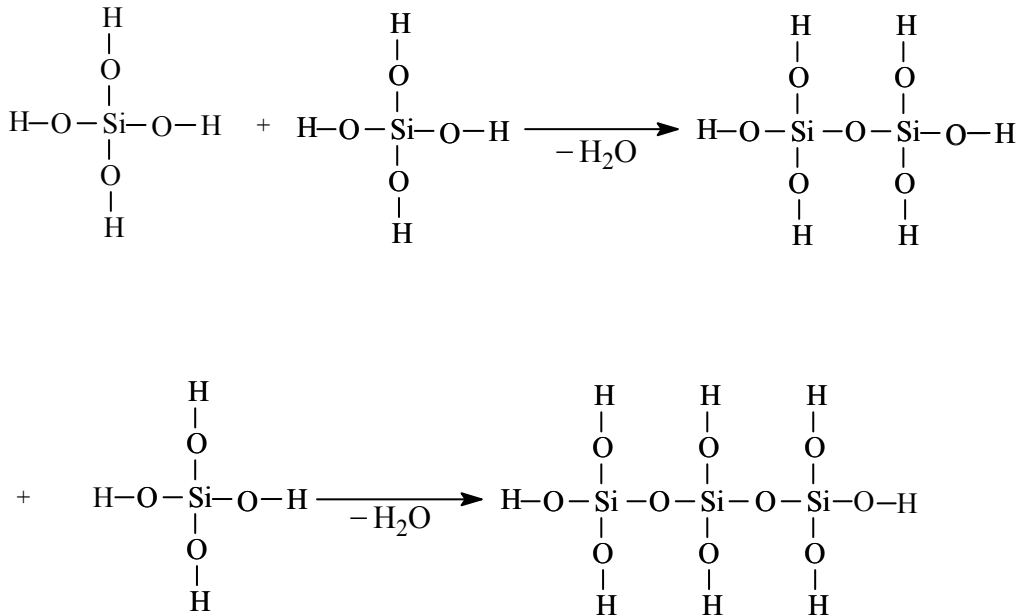
Silisyumun en çok bilinen bileşiği formülü  $\text{SiO}_2$  şeklinde yazılan silisyum dioksit olup, silis (kuvars) olarak adlandırılır.  $\text{SiO}_2$  deki her bir silisyum dört oksijen atomu ile çevrili olup, her oksijen atomu da aynı zamanda bir diğer silisyum atomuna bağlıdır [41].  $\text{SiO}_2$  nin Şekil 3.1 de gösterildiği gibi düzgün dörtyüzlü bir kristal yapısı vardır [42].



Şekil 3.1  $\text{SiO}_2$  nin kristal yapısı

Silika jel ise amorf, oldukça gözenekli bir yapıda olup silikanın kısmen hidratlaşmış formudur. Silika, silisik asidin  $[\text{Si}(\text{OH})_4]$  anhidrit formu iken silika jel silisik asidin polimeridir [43].

Silika jel, sodyum silikat çözeltisinin hidroklorik asit çözeltisi ile reaksiyonundan elde edilen silisik asidin jelleşmesi ile hazırlanır. İki mol silisik asitten bir mol su çıkması şeklinde yürüyen reaksiyonlar sonucu polimerik silisik asit oluşur. Reaksiyon Şekil 3.2' de gösterildi.

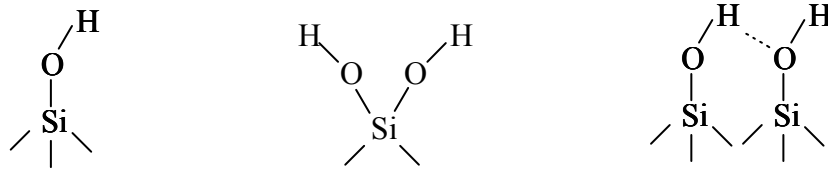


Şekil 3.2 Silisik asitlerin kondenzasyon reaksiyonu

Belirtilen reaksiyonun devam etmesi sonucu polimer büyüyerek kümeler oluşturur. Böylece çözelti jelleşmeye başlar. Oluşan jeller dinlenmeye bırakılır. Sonra yıkanır, kurutulur ve istenilen büyüklükte öğütülür. Silika jelin üretiminde reaksiyon sıcaklığı, jelleşme anında reaksiyon karışımının pH'sı, oluşan jelin yıkanma ve öğütülme şartları gibi faktörler elde edilen silika jelin gözenek çapını, gözenek hacmini, yüzey alanını, tanecik büyüklüğünü etkiler [44, 45].

Silika jelin içyapısını siloksan bağları (silisyum-oksijen-silisyum bağları; Si-O-Si) teşkil oluştururken, yüzeyinde ise jelleşme esnasında kondenzasyon reaksiyonuna

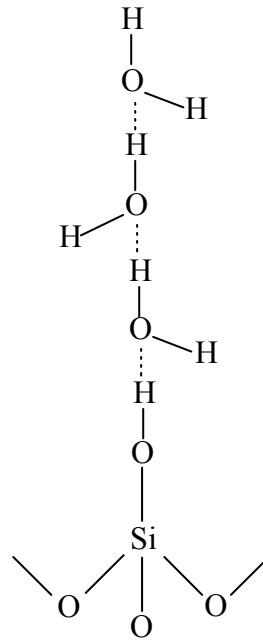
katılmamış olan hidroksil grupları (Si-OH) bulunmaktadır. Yüzeydeki bu hidroksil grupları silanol grubu olarak adlandırılmaktadır. Silanol grupları olarak adsorplanmış su molekülleri olmayıp kimyasal olarak bağlı gruplardır. Silika jelin yüzey kimyası ve reaktivitesi esas olarak bu yüzey hidroksil gruplarına bağlıdır. Silikanın yüzeyi bu hidroksil gruplarından dolayı polardır. Diğer taraftan silika jel, bu silanol gruplarının silan bileşikleri ile reaksiyonu sonucu modifiye edilir. Silika jelin yüzeyinde birden fazla türde silanol grubu, kuvvetli ve zayıf bağlı su molekülleri bulunmaktadır. Silanol grupları Şekil 3.3’de gösterildiği gibi üç halde bulunabilir [46].



Şekil 3.3 Silika jelin yüzeyindeki hidroksil grupları

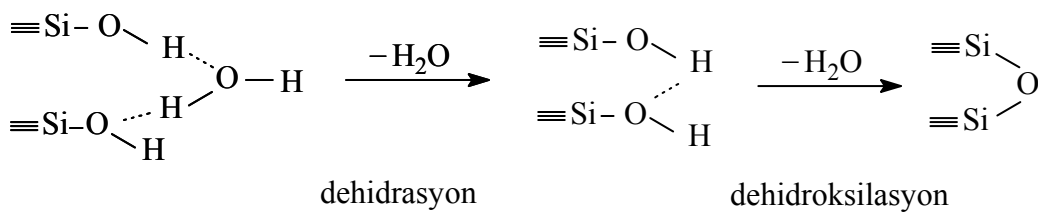
Silikanın yüzeyindeki hidroksil gruplarının sayısını belirlemek için çeşitli yöntemler (teorik hesaplamalar, fiziksel yöntem ya da kimyasal yöntemler) vardır. Tamamen hidroksillenmiş silika  $\text{nm}^2$ 'si başına 4,6 hidroksil grubu içermektedir. Bu sayı, silikanın vakumda 673 K’de ısıtılmasıyla 2,3’e düşmekte olup, silanol gruplarını tamamen gidermek için 1473 K’den daha yüksek sıcaklıklara ısıtmak gerekmektedir [47].

Silika jelin su adsorplama kapasitesi yüksektir. Suyun silika jele adsorplanması çok tabakalı adsorpsiyon ile açıklanabilir (Şekil 3.4). İkinci ve üçüncü tabakadaki adsorplanmış su zayıf olarak tutunur ve silika jelin  $120^\circ\text{C}$  ye ısıtılması ile kopar. Birinci tabakadaki su daha kuvvetli tutunur ve silika jelin ancak  $150\text{-}200^\circ\text{C}$  ye ısıtılması ile kopar [44, 48].



Şekil 3.4 Silika jelin suyu çok tabakalı olarak adsorplaması

Silika jel ısıtıldığı zaman önce adsorplanmış olan su yapıdan uzaklaşır ki buna dehidrasyon denir. Isıtılmaya devam edilip yüksek sıcaklıklara çıkıldığı zaman ise yüzeydeki silanol grupları kondenze olarak siloksan gruplarını oluşturarak yine su açığa çıkarırlar ki buna da dehidroksilasyon denir. Reaksiyon olarak dehidrasyon ve dehidroksilasyon şöyle yazılabilir (Şekil 3.5);



Şekil 3.5 Dehidrasyon ve dehidroksilasyon

### 3.2. Modifiye Silikaların Hazırlanması

Modifiye silikalar ya saf silika jelin modifiye edilmesi ya da sol jel tekniği ile hazırlanabilmektedir.

### 3.2.1. Saf Silika Jelin Modifiye Edilmesi

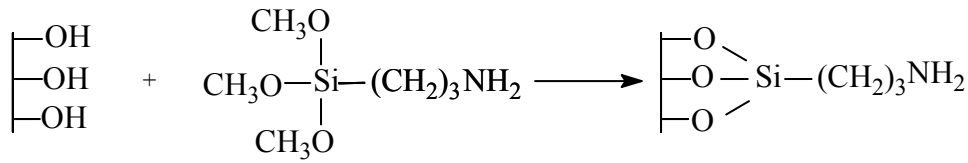
Saf silika jelin modifiye edilmesi, yüzeyindeki silanol gruplarının reaksiyonu ile yapılmaktadır. Bu amaç için birçok reaksiyon türü vardır [44, 45, 48]. Organik fonksiyonel grupların silika jele bağlanması için en uygun reaktifler alkoksisisilan bileşikleridir. Alkoksisisilan bileşiklerinin genel formülü  $(R_1O)_3-Si-R_2$  şeklindedir. Burada  $R_1$  metil ya da etil grubu,  $R_2$  ise fonksiyonel gruptur [47, 49]. Ticari olarak satılan bazı alkoksisisilan bileşikleri Tablo 3.1 de gösterilmiştir [47].

Tablo 3.1. Bazı alkoksisisilan bileşikleri

Bileşiğin Adı	Bileşiğin Formülü
3-Kloropropiltrioksisilan	$(C_2H_5O)_3SiCH_2CH_2CH_2Cl$
$\gamma$ -Merkaptopropiltrioksisilan	$(C_2H_5O)_3SiCH_2CH_2CH_2SH$
$\gamma$ -Aminopropiltrioksisilan	$(C_2H_5O)_3SiCH_2CH_2CH_2NH_2$
$\gamma$ -Glisidoksipropiltrimetoksisilan	$(CH_3O)_3SiCH_2CH_2CH_2OCH_2\underset{\text{O}}{\text{C}}HCH_2$
Viniltrioksisilan	$(C_2H_5O)_3SiCH=CH_2$
Feniltrioksisilan	$(C_2H_5O)_3Si C_6H_5$

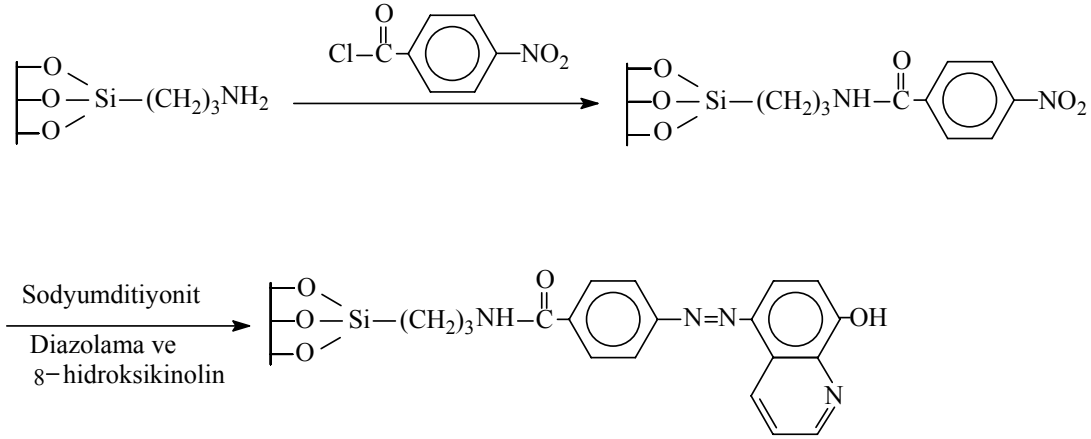
Alkoksisisilan bileşikleri ile silika jelin reaksiyonu (sililasyon reaksiyonu) sulu ya da susuz ortamda yapılabilir [48, 50, 51]. Sulu ortamdaki reaksiyona, silika jelin viniltrioksisilan ile modifiye edilmesi örnek olarak verilebilir. Bu amaçla viniltrioksisilanın etanol-su karışımında % 2 lik çözeltisi hazırlanmış ve bu çözeltinin pH sı glasiyel asetik asit ile 5 olarak ayarlanmıştır. Bu şartlar altında viniltrioksisilan hidrolizlenerek hidroksisisilanları oluşturur. Oluşan hidroksisisilanlar kondenzasyon polimerleşmesi yaparak polisilanları oluşturur. Bu karışıma silika jel katılarak 15 dak. karıştırılır. Bu durumda silika jelin yüzeyindeki silanol grupları ile polisilanlar arasında hidrojen bağları oluşur. Silan bileşiğini tutmuş olan silika jel süzülür ve etanol ile yıkanır. Silika jel 50°C de vakumda kurutulur. Kurutma esnasında kondenzasyon reaksiyonu oluşur ve silan bileşiği silika jele kovalent bağla bağlanır [50, 51]. Susuz ortamda yapılan reaksiyonda, sulu ortamda oluşan

polisilanlar meydana gelmemektedir. Susuz ortamda kullanılacak olan toluen, ksilen gibi çözücüler ve silika jel önceden kurutulmalıdır. Susuz ortamdaki reaksiyona örnek olarak silika jelin  $\gamma$ -aminopropiltrimetoksisilan ile reaksiyonu verilebilir. Önce silika jel derişik hidroklorik asitte geri soğutucu altında kaynatılır. Soğutulan silika jel destile su ile klor gelmeyinceye kadar yıkanır ve  $150^{\circ}\text{C}$  de kurutulur. Daha önce kurutulmuş olan toluen içine  $\gamma$ -aminopropiltrimetoksisilan katılır ve üzerine silika jel ilave edilir. Karışım 6 saat geri soğutucu altında kaynatıldıktan sonra soğumaya bırakılır. Daha sonra sırasıyla toluen, etanol ve eter ile yıkanarak kurutulur. Reaksiyon şöyle yazılabilir (Şekil 3.6) [27, 52, 53].



Şekil 3.6 Silika jelin  $\gamma$ -aminopropiltrimetoksisilan ile reaksiyonu

Alkoksilan bileşikleri silika jele bağlandıktan sonra istenen fonksiyonel gruplar silika jele bağlanabilir. Örnek olarak 8-hidroksikinolinin silika jele bağlanması verilebilir. Bu amaçla  $\gamma$ -aminopropiltrimetoksisilan silika jel ile reaksiyona sokularak, aminopropil bağlı silika jel (APSG) elde edilmiştir. Sonra kurutulan APSG, p-nitrobenzoilklorür ile benzoillenmiş,  $-\text{NO}_2$  grubu  $-\text{NH}_2$  ye indirgenmiştir. Sonra  $-\text{NH}_2$  grubu diazolanarak 8-hidroksikinolin ile reaksiyona sokulmuştur. Elde edilen ürün olan 8-hidroksikinolin bağlı silika jel etil alkol, hidroklorik asit ve destile su ile yıkanarak kullanıma hazır hale gelmiştir. APSG den itibaren 8-hidroksikinolinin silika jele bağlanmasına ait reaksiyon aşamaları basit olarak şöyle gösterilebilir (Şekil 3.7) [48, 54].



Şekil 3.7 Silika jelin 8-hidroksikinolin ile modifiye edilmesi

Benzer şekilde 1-(2-piridilazo)-2-naftolun silika jele bağlanmasında da yine  $\gamma$ -aminopropiltrimetoksisilan silika jel ile reaksiyona sokularak, aminopropil bağlı silika jel elde edilmiş ve nitrobenzoilchlorür ile benzoillenmiştir.  $-\text{NO}_2$  grubu  $-\text{NH}_2$  ye indirgendikten sonra diazonyum tuzuna dönüştürülüp 1-(2-piridilazo)-2-naftol ile reaksiyona sokulmuştur [55].

Modifiye silika jellerin hazırlanmasının diğer bir yolu da suda çözünmeyen organik fonksiyonel bileşiklerin silika jele doldurulmasıdır. Bu yöntemde bileşikler uygun organik çözücüde çözülür ve silika jel ile bir süre karıştırılır. Sonra organik çözücü uçurulur. Böylece organik fonksiyonel bileşik silika jel üzerinde kalır. Silika jel yıkanır, kurutulur ve böylece kullanıma hazır hale gelir. Bu amaçla kullanılan organik fonksiyonel bileşiğin şu özelliklere sahip olması gerekir;

- Suda çözünmemeli,
- Düşük kaynama noktası olan organik çözücülerde yeterli miktarda çözünmeli,
- Düşük pH lara dayanıklı olmalı,
- Eser element ile çözünmeyen kompleks oluşturmalı,
- Eser element için seçici olmalı [42, 49].

Son yıllarda silika jellere birçok değişik fonksiyonel grup bağlanarak modifiye silika jeller hazırlanmıştır. Bağlanan fonksiyonel gruplara örnek olarak şunlar verilebilir; p-toluensulfonilamid [56], 2-aminotiazol [57], p-dimetilaminobenzaldehid [58], 4-aminometilpiridin [59], ksenolorange [60], merkaptto grupları [61], 2,3-



dihidroksibenzaldehid [62], diaminobenzidin [63], gallik asit [64], alizarin violet [65], difenilkarbazon [66], trietilentetramin [67], tiyosalisilik asit [68], makrosiklik [69], aminotiyoamidoantrakinon [70].

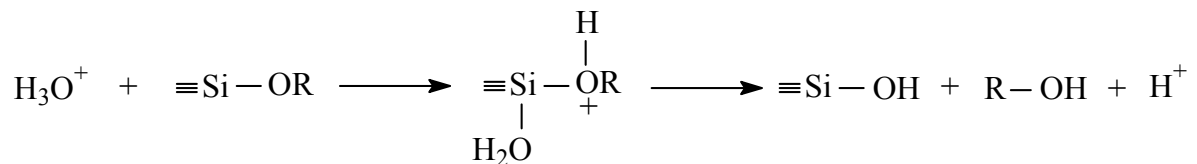
### 3.2.2. Sol Jel Yöntemi

Sol-jel prosesi esas olarak, koloidal süspansiyon (sol) oluşturma, bu süspansiyonu jel haline dönüştürme ve sonra bu jeli kat materyal haline getirmeden ibarettir [71].

Sol jel prosesinde başlangıç bileşiği olarak değişik metal tuzları ve metal alkoksitler yaygın olarak kullanılmaktadır [72]. Organik/silika hibrit materyallerin hazırlanmasında ise daha çok alkoksisilan (ya da silisyum alkoksit) bileşikleri kullanılmakta olup bunların başında da tetrametoksisilan (TMOS, Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>) ve tetraetoksisilan (TEOS, Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>) gelmektedir [73].

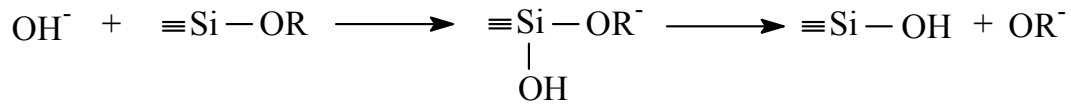
Organik/silika hibrit materyallerin sol jel prosesi ile hazırlanması hidroliz, kondenzasyon, jelleşme, yaşlandırma ve kurutma basamaklarından oluşmaktadır [73].

Hidroliz, alkoksisilan bileşiğinin asit ya da baz katalizörlüğünde su ile hidrolizidir [71]. Alkoksisilanlar genelde su ile karışmadıkları için ortama çözücü katılır. Yaygın olarak alkol (metanol, etanol gibi) kullanılır. Asit katalizörler hidrolizi hızlandırır. Daha çok HCl kullanılmasına rağmen asetik asit, sülfürik asit ve fosforik asit de kullanılmaktadır. Asit hidrolizi Şekil 3.8 de gösterilmektedir.



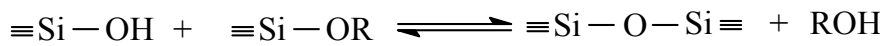
Şekil 3.8 Asit katalizli hidroliz

Baz katalizörlüğünde ise hidroksil iyonu silisyum atomuna nükleofilik atak yapar. Baz katalizli hidroliz ise Şekil 3.9 de gösterildi [73].

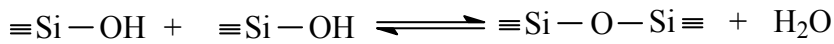


Şekil 3.9 Baz katalizli hidroliz

Kondenzasyon reaksiyonları ya su ya da alkol kondenzasyonu olabilir. Kondenzasyon reaksiyonları Şekil 3.10'da gösterildi [74];



Alkol Kondenzasyonu



Su Kondenzasyonu

Şekil 3.10 Su ve alkol kondenzasyonu

Kondenzasyon reaksiyonlarının tersi ise sırasıyla hidroliz ve alkolleşme olarak söylenebilir. Başlangıçta hidrolizde olduğu gibi kondenzasyon reaksiyonları asit ya da baz katalizörlüğünde olmaktadır. Asit ve baz katalizörlüğündeki reaksiyon mekanizmaları farklıdır. Bu nedenle asit katalizli kondenzasyon sonucunda lineer bir ürün elde edilirken, baz katalizlide ise dallanmış ve daha büyük gözenekli bir ürün elde edilir [71].

Jelleşme koloidal partiküllerin ve kondenze silika türlerinin arasında meydana gelen bağlanmalarla meydana gelir. Böylece üç boyutlu bir yapı elde edilir. Jelleşme ile viskozite hızla artar [75].

Yaşlandırma, maddeyi birkaç saatten başlayıp günlerce devam eden bir süre bekletme işlemidir. Bu esnada daha fazla çapraz bağlarla beraber kendiliğinden büzülmeler meydana gelmektedir [75, 73].

Kurutma işlemi gözeneklerden su, alkol ve uçucu bileşenler gibi sıvıların giderilmesi işlemidir [71, 75]. Kurutma ile beraber kapiler stres oluşur ki bu da kırılmalara neden olmaktadır. Bu kırılmaların önüne geçmek için süperkritik kurutma işlemi yapılır [71]. Ayrıca Triton-X gibi surfaktanların ilavesi bu kırılmaları önlemek için önerilmiştir [73].

Sol jel yöntemi ile modifiye silika jellerin hazırlanması esnasında ortama anyonik ya da katyonik surfaktanlar ya da suda çözülebilir polimerler ilave edilerek kontrollü poroziteye sahip materyaller üretilmektedir [76, 77].

Sol jel yöntemiyle hazırlanan modifiye silika jellerin adsorpsiyon ve zenginleştirme amacıyla kullanımı konusunda son yıllarda değişik çalışmalar bulunmaktadır. Bunlardan bazılarının sentezi aşağıda açıklanmaktadır.

Pavan ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada anilin-silika hibrit materyali sol-jel yöntemi ile sentezlenmiştir. Beç (batch) yöntemi ile su ve etanoldeki klorür tuzlarından hazırlanan çözeltilerinden Co(II), Zn(II) ve Cd(II) iyonlarının adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Anilin-silika materyalinin sentezi için önce 3-kloropropiltrimetoksisilan ile anilin reaksiyona sokularak anilin-propil trimetoksisilan (APTMS) hazırlanmıştır. APTMS'nin içinde bulunduğu 5 cm<sup>3</sup> THF'nin içine 5 cm<sup>3</sup> TEOS, 5 cm<sup>3</sup> etil alkol, 1,6 cm<sup>3</sup> su, 1,5 mmol HF ilave edilmiştir. Bu esnada sürekli olarak manyetik karıştırıcı ile karışmaktadır. Jelleşme pH=10'da meydana gelmektedir. Üzeri kapatılmadan 5 gün bekletildikten sonra toluen, THF, etil alkol, su ve eter ile yıkanmıştır. 100°C'de 30 dakika kurutulmuştur. Elementel analiz sonuçlarına göre materyalin gramı başına 1,4 mmol anilin bağlı olduğu bulunmuştur [78].

Fyfe ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada metil grubu içeren silika jel sentezlenmiştir. Bu amaçla değişik oranlarda metil trietoksisilan ve tetraetoksisilan karışımları kullanılmıştır. Hacimce etanoldeki %40'lık 100 mL karışımın üzerine sürekli karıştırma yapılırken 60 mL derişik HCl ilave edilmiştir. Jelleşme yaklaşık bir saat içinde gerçekleşmiştir. Bir gün bekletildikten sonra jeller küçük parçalara ayrılarak hacimce %50 etanol-su karışımının 200 ml'si içinde konularak 12 saat

bekletilmiştir. Sonra yıkama sularının pH:7 olana kadar defalarca destile su ile yıkanmıştır. Bir hafta oda sıcaklığında kurutulduktan sonra ince toz haline gelinceye kadar öğütülmüştür. Elde edilen ürün <sup>29</sup>Si katı hal MAS NMR ile karakterize edilmiştir [79].

Cestari ve Airoidi tarafından yapılan çalışmada etilendiamin silika hibrit materyali sol-jel yöntemi ile sentezlenmiştir. Bu madde önce glutaraldehit sonra da etilendiamin ile reaksiyona sokularak fonksiyonel grup uzatılmıştır. Ürün karbon ve azot elementel analizi, termogravimetri, kalorimetri, DSC, katı hal <sup>13</sup>C, ve <sup>29</sup>Si NMR ile karakterize edilmiştir. Sentez yöntemi; 50 cm<sup>3</sup> TEOS ile 25 cm<sup>3</sup> 3-trimetoksisilil propil etilendiamin karışımına 30 cm<sup>3</sup> 12M HCl çözeltisi eklenerek sürekli karıştırılmıştır. Elde edilen yeni silika süzölmüş ve 100 cm<sup>3</sup> bidestile suyla, 100 cm<sup>3</sup> etil alkolle ve aynı hacimdeki pH:8 olan %5 sodyum bikarbonat çözeltisi ile, daha sonra da yine bidestile su ve son olarak da 20 cm<sup>3</sup> eter ile yıkanmıştır. Elde edilen ürün 6 saat oda sıcaklığında vakumda kurutulmuştur. Çalışmanın devamında ise %1,5'lik glutaraldehit çözeltisi (pH:7 olan sitrat tamponunda) ile etilendiamin silika materyali reaksiyona sokulmuş, devamında da etilendiamin de aynı tamponda reaksiyona sokulmuştur. Ürün sodyum bor hidrür ile indirgenerek son ürün elde edilmiştir. İlk ürün olarak etilendiamin bağlı silikanın azot içeriği 2,7 mmol/g olarak bulunmuştur [80].

Hüsing ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmalarda amin ve etilendiamin silika materyalleri TEOS/silan oranı 9/1 ile 6/4 arasında değiştirilerek sentezlendikten sonra süperkritik CO<sub>2</sub> ile kurutulmuştur. Sentez yöntemi olarak TEOS, silan bileşiği ve metanol bir balonda karıştırıldıktan sonra yeterli miktarda su ilave edilerek 5 dakika karıştırılmış ve silindirik polietilen kaba transfer edilmiştir. Elde edilen jeller 7 gün 30°C'de yaşlandırılmıştır. Sonrada süperkritik CO<sub>2</sub> ile kurutma yapılmıştır. Elde edilen ürünlerin BET yüzey alanları 300 ile 450 m<sup>2</sup>/g arasında bulunmuştur [81].

Seneviratne ve Cox tarafından yapılan çalışmada dietilentriamin silika materyali sentezlendi. Sentez yöntemi 70 mL su, 7 mL 1M HCl, 1mL metanol, 0,5 mL 3-trimetoksisilil propildietilentriamin ve 10 ml TMOS karışımı manyetik karıştırıcı ile

42 saat karıştırıldıktan sonra elde edilen ürün 100 mL suyla yıkandıktan sonra oda sıcaklığında kurutulmuştur [82].

Pavan ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada p-anisidin silika materyali sol-jel yöntemi ile sentezlenmiştir. Önce hekzan (6.5 mL) ve THF (6.5 mL) içinde p-anisidin 3-kloropropiltrimetoksisilan ile reaksiyona sokulmuş ve elde edilen ürün olan p-anisidin propiltrimetoksisilanın 0,05-0,46 M konsantrasyonundaki çözeltisi ile 5 mL TEOS, 5 mL etil alkol, 0,1 mL HF ve 1,6 mL su karıştırılmıştır. Çözeltinin pH'sı 8 ile 10 arasındadır. 5 gün bekletilen karışım sonra 30 dakika 100°C de kurutulmuştur. Hazırlanan hibrit materyallerin organik içeriği 0,06 ile 0,77 mmol/g, BET yüzey alanları ise 83 ile 375 m<sup>2</sup>/g arasında değişmektedir [83].

Lee ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada tiyol grubu içeren silika materyali sol-jel yöntemi ile sentezlenmiştir. 3-merkaptotrimetoksisilan ile TEOS etanoldeki çözeltilerinde asit ilave edilerek hidroliz edilip TEA ilave edilerek jelleşmesi sağlanmıştır. İkinci sentez yönteminde ise silan ve TEOS bileşikleri alkol ve asidik su içersinde ayrı ayrı hidroliz edilmiş, sonra iki hidroliz birbiriyle karıştırılmıştır. Bunun üzerine gerekli miktarda trietilamin ilave edilerek jelleşme sağlanmıştır. Elde edilen ürün kadmiyum ve civa adsorpsiyonu için kullanılmıştır [84].

Tekin tarafından bir seri amino sol jel reçineleri hazırlanmıştır. 5 mL TEOS, 5,4 mL etanol, 1,6 mL 1M HCl karıştırılmış ve ele geçen çözelti 30 dakika boyunca manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Bunun üzerine 0,50 mL 3-amino-propil trimetoksisilanın 5 mL 1M HCl'deki çözeltisi katıldıktan sonra karışım 1 saat karıştırılmıştır. Jelleşmesi için 3 gün oda sıcaklığında kapalı kaplarda bekletilmiştir. Sonra yaklaşık 1 hafta belirli bir ağırlığa gelene kadar 60°C'de kurutulmuştur. Daha sonra ise elde edilen ürün porselen kapta öğütülmüş 100-150 µm arası kullanılmıştır [85]. Aynı reçine Sürdem tarafından hazırlanarak krom türlendirilmesi, zenginleştirilmesi ve tayini amacıyla kullanılmıştır [86].

Gay ve arkadaşları 1,4-fenilendiamin-1-propil silika materyalinin ısıl dayanıklılığına ve morfolojisine kondenzasyon sıcaklığının etkisini incelemişlerdir. Önce NaH ile 5 mL THF-5 mL toluen karışımı içerisindeki 1,4-fenilendiamini aktive

ettikten sonra 3-kloropropiltrimetoksisilan ile reaksiyona sokarak sol-jel prosesinde kullanılacak organik silan bileşimini sentezlemişlerdir. Oluşan yan ürün NaCl'yi ortamdan santrifüjleme ile ayırmışlardır. Sonra organik silan bileşiği içeren 5 mL THF-5 mL toluen çözeltisi karıştırılırken üzerine 5 mL TEOS, 5 mL etil alkol, 1,6 mL su ve 0,5 mml HF ilave etmişlerdir. Karışım saat camı ile örtülerek değişik sıcaklıklarda jelleşmesi için bekletilmiştir. Daha sonra elde edilen ürün toluen, THF, etil alkol, su ve dietileter ile yıkandıktan sonra 30 dak. süreyle 100°C'de kurutulmuştur [87].

El-Ashgar ve arkadaşları iminobis(n-2-aminofenilasetamit) ligandı bağlı silika sentezlemişlerdir. Önce 3-kloropropiltrimetoksisilan ile NaI'nın kuru asetondeki oda sıcaklığındaki reaksiyonundan 3-iyodopropiltrimetoksisilan bileşimini sentezledikten sonra bu bileşik ile TEOS'un 1:2 mol oranında karıştırılarak iyodopropil-silika materyali hazırlamışlardır. Sol jel işleminde çözücü olarak metanol, katalizör olarak da HCl çözeltisi kullanmışlardır. Sonra elde edilen ürün üzerinde bir seri reaksiyon yapılarak iminobis(n-2-aminofenilasetamit) ligandı bağlı silika hazırlanmıştır [88].

## BÖLÜM 4. MATERYAL VE METOD

### 4.1. Kullanılan Cihazlar

Deneylerde yani zenginleştirme çalışması yapılan elementlerin analizlerinde Shimadzu marka AA-6701F model alevli AAS cihazı kullanıldı. Yakıt olarak hava-asetilen karışımı kullanılan alevli atomik absorpsiyon spektrometresinde altın elementinin ölçüm koşulları Tablo 4.1 de gösterildi.

Tablo 4.1 Alevli atomik absorpsiyon spektrometresinde altının ölçüm koşulları

Element	Dalga Boyu (nm)	Slit Aralığı (nm)	Lamba Akımı (mA)	Asetilen Akış Hızı (L / dak.)
Au	242,8	0,5	12	1,8

Çalışmalarda kullanılan modifiye silika jellerin infrared spektrumları Shimadzu marka fourier transform infrared (FT-IR) cihazı ile çekildi. Ayrıca modifiye silika jelde karbon, hidrojen ve azot elementel analizleri Costech marka ECS 4010 model cihaz ile yapıldı.

Çalışmalarda çözeltilerin pH ölçümlerinde Schott marka CG 840 model pH metre kullanılmıştır

### 4.2. Kullanılan Kimyasallar

Zenginleştirmede kullanılan altın (III) çözeltileri Atomik Absorpsiyon spektrometresinin standart çözeltisinin seyreltilmesi ile hazırlandı. Kullanılan diğer çözeltiler ilgili maddeden gerekli miktarlar çözülerek hazırlandı.

TEOS, 3-aminopropiltrietoksisilan, 3-(2-aminoetilamino)propil trimetoksisilan etanol ve metanol Merck marka olup herhangi bir saflaştırma yapılmadan kullanıldı.

Çalışmalarda deiyonize su kullanıldı.

### 4.3. Modifiye Silikaların Sol Jel Yöntemiyle Hazırlanması

Modifiye silikalar literatürdeki [85, 86] oranlar esas alınarak hazırlandı.

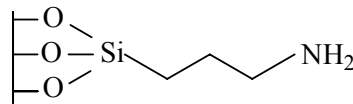
#### 4.3.1. Amino silika materyalinin hazırlanması

5 mL TEOS, 5,4 mL etil alkol, 1,6 mL 1M HCl birbirine katılarak 30 dakika süreyle manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak TEOS hidroliz edildi.

Aynı anda 1 mL 3-aminopropiltrietoksisilan ile 5 mL 1,5 M HCl içine ilave edilerek 30 dakika süreyle manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı.

TEOS hidrolizi, silan hidrolizinin üzerine ilave edilerek 30 dakika daha karıştırıldı.

İki hafta oda sıcaklığında üzeri saat camı ile örtülerek jelleştirildi. Sonra 3 gün 60°C'de, bir gün 80°C'de kurutuldu. Öğütülüp elendikten sonra 63 µm ile 210 µm aralığı alınarak su ve metanol ile iyice yıkandıktan sonra tekrar 60°C'de bir gün kurutuldu. Elde edilen ürün Ar atmosferinde kahverengi şişede muhafaza edildi. Amino-silikanın yapısı Şekil 4.1.'de gösterildi.



Şekil 4.1. Amino-silikanın yapısı



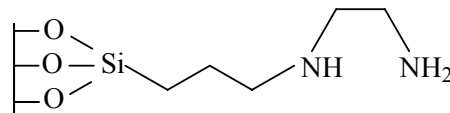
### 4.3.2. Etilendiamin silika materyalinin hazırlanması

5 mL TEOS, 5,4 mL etil alkol, 1,6 mL 1M HCl birbirine katılarak 30 dakika süreyle manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak TEOS hidroliz edildi.

Aynı anda 0,614 mL 3-(2-aminoetilamino)propiltrioksisilan ile 5 mL 1,57 M HCl içine ilave edilerek 30 dakika süreyle manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı.

TEOS hidrolizi, silan hidrolizinin üzerine ilave edilerek 30 dakika daha karıştırıldı.

İki hafta oda sıcaklığında üzeri saat camı ile örtülerek jelleştirildi. Sonra 3 gün 60°C'de, bir gün 80°C'de kurutuldu. Öğütülüp elendikten sonra 63 µm ile 210 µm aralığı alınarak su ve metanol ile iyice yıkandıktan sonra tekrar 60°C'de bir gün kurutuldu. Elde edilen ürün Ar atmosferinde kahverengi şişede muhafaza edildi. Etilendiamin-silikanın yapısı Şekil 4.2.'de gösterildi.



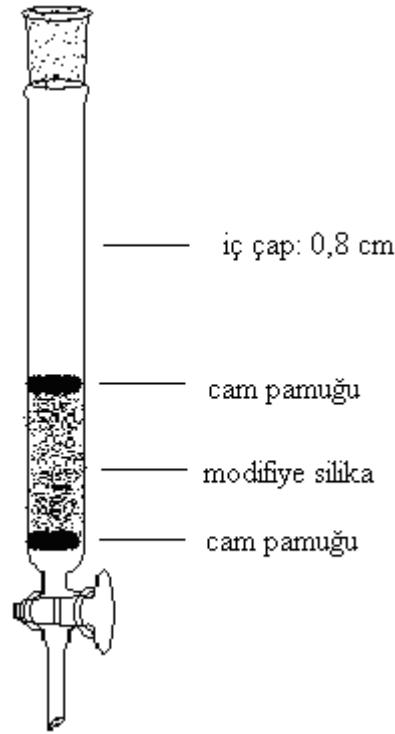
Şekil 4.2. Etilendiamin-silikanın yapısı

### 4.3.3. Kör silika materyalinin hazırlanması

Hazırlanan modifiye silikaların FT-IR spektrumları yorumlamada kullanmak için kör (blank) silika materyali hazırlandı. 5 mL TEOS, 5,4 mL etil alkol, 1,6 mL 1M HCl birbirine katılarak 30 dakika süreyle manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak TEOS hidroliz edildi. İki hafta oda sıcaklığında üzeri saat camı ile örtülerek jelleştirildi. Sonra 3 gün 60°C'de, bir gün 80°C'de kurutuldu. Öğütülüp elendikten sonra 63 µm ile 210 µm aralığı alınarak su ve metanol ile iyice yıkandıktan sonra tekrar 60°C'de bir gün kurutuldu.

#### 4.4. Zenginleştirme Deneyleri

Elementlerin zenginleştirilmesinde bir tarafı şilifli diğer tarafı musluklu olan 8 mm çapında 15 cm uzunluğunda cam boru kullanıldı. Kolonun şilifli olan üst kısmına geçirilecek çözeltinin konulacağı bir balon takıldı. Kolonun içine silika jeli tutması için cam pamuğu yerleştirildi ve bunun üzerine de modifiye silika jel konuldu. Silika jelin stabilizasyonunu ve çözeltinin düzenli geçişini sağlamak için silika jelin üzerine yine çok az miktarda cam pamuğu konuldu. Bu şekilde hazırlanmış kolon düzeneği Şekil 4.3. de gösterildi.



Şekil 4.3. Elementlerin zenginleştirilmesinde kullanılan kolon

Çözeltinin geçirilmesini sağlamak için, kolonun alt ucuna peristaltik pompa bağlandı. Bu amaçla, Cole-Parmer Instrument Co. tarafından üretilmiş dijital olarak akış hızını gösteren peristaltik pompa kullanıldı.

Modifiye silika jelden 0,3g alındı ve kolona yerleştirildi. Kolon deiyonize su ile iyice yıkandıktan sonra belirli pH, hacim ve konsantrasyondaki Au (III) çözeltileri belirli akış hızında kolondan geçirildi. Kolonda adsorplanan Au (III) iyonları uygun bir

çözelti ile elüe edildi. Elüatta bulunan altın konsantrasyonu AAS ile ölçüm yapılarak tayin edildi. Ölçüm sonuçlarından % geri kazanım (% R) hesaplandı. Kolon çalışmasında çözeltilerdeki metal iyonunun adsorplanmasında etkili olan çözeltinin pH sı, çözeltilerdeki matriks iyonları ve konsantrasyonları, çözeltinin kolondan geçiş hızı (akış hızı), çözeltinin hacmi, modifiye silika jelde adsorplanan iyonların geri alınmasında etkili olan elüsyon çözeltisi türü, hacmi, konsantrasyonu gibi faktörlerin geri kazanıma etkisi incelendi. Altın (III) iyonu için her iki modifiye silika jel ile optimum zenginleştirme şartları tespit edildi. Ayrıca optimum şartlar altında zenginleştirme deneyleri sekiz kez tekrar edilerek yöntemin güvenilirliği araştırıldı. Altın (III) çözeltilerinin pH ları HCl ve NaOH çözeltileri ile ayarlandı.

Yapılan çalışmalar sonunda % geri kazanım (%R) değerleri

$$\% R = \frac{W_f}{W_o} \cdot 100$$

eşitliği ile hesaplandı. Burada  $W_o$  ve  $W_f$  sırasıyla numunedeki ve zenginleştirme sonrasındaki çözeltilerdeki miktardır.

## BÖLÜM 5. SONUÇLAR

### 5.1. Modifiye Silikalarda CHN Elementel Analizleri

Amino ve etilendiamin silika materyallerinde elementel analiz cihazı kullanılarak karbon, azot ve hidrojen elementleri tayin edildi. Yapılan çalışmalar sonunda her iki modifiye silika jelde karbon, azot ve hidrojen elementlerinin elde edilen ağırlıkça yüzde değerleri Tablo 5.1 de verildi. Elementel analiz sonuçlarına göre azot miktarları esas alınarak amino-silika ve etilendiamin-silika materyallerinin gramı başına sırasıyla 1,86 ve 0,93 mmol fonksiyonel grup içerdiği bulundu.

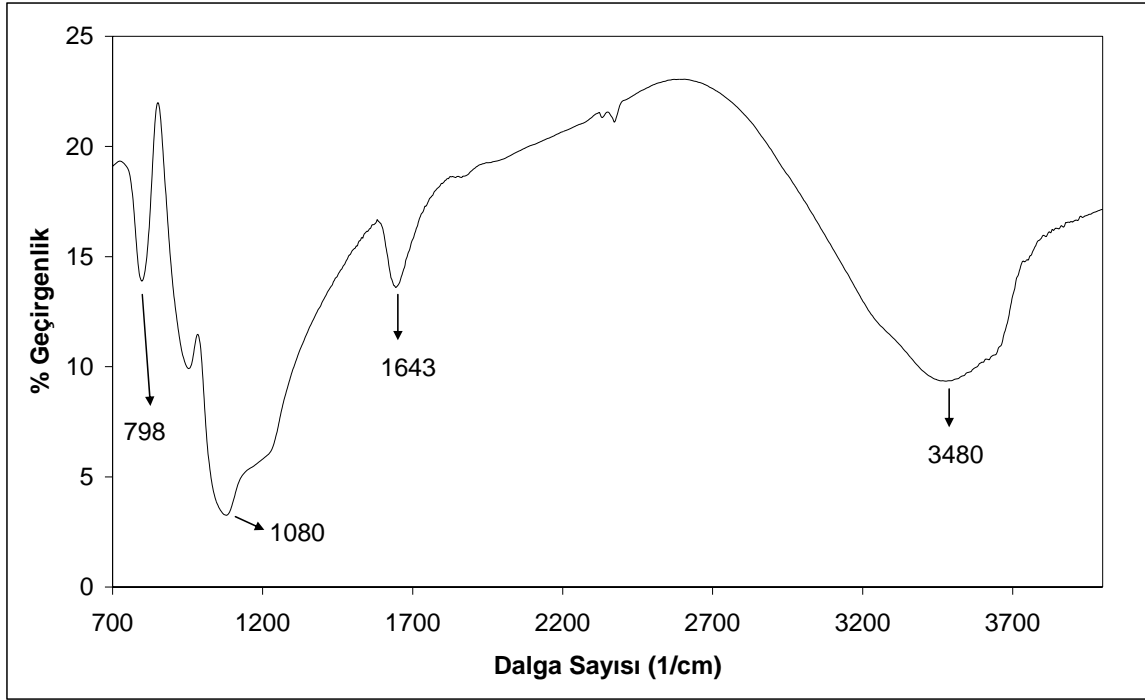
Tablo 5.1 Modifiye silika jellerde C, H, N elementlerinin miktarları

Madde	% Karbon	% Azot	% Hidrojen
Amino-silika	6,2	2,6	2,6
Etilendiamin-silika	5,8	2,6	2,4

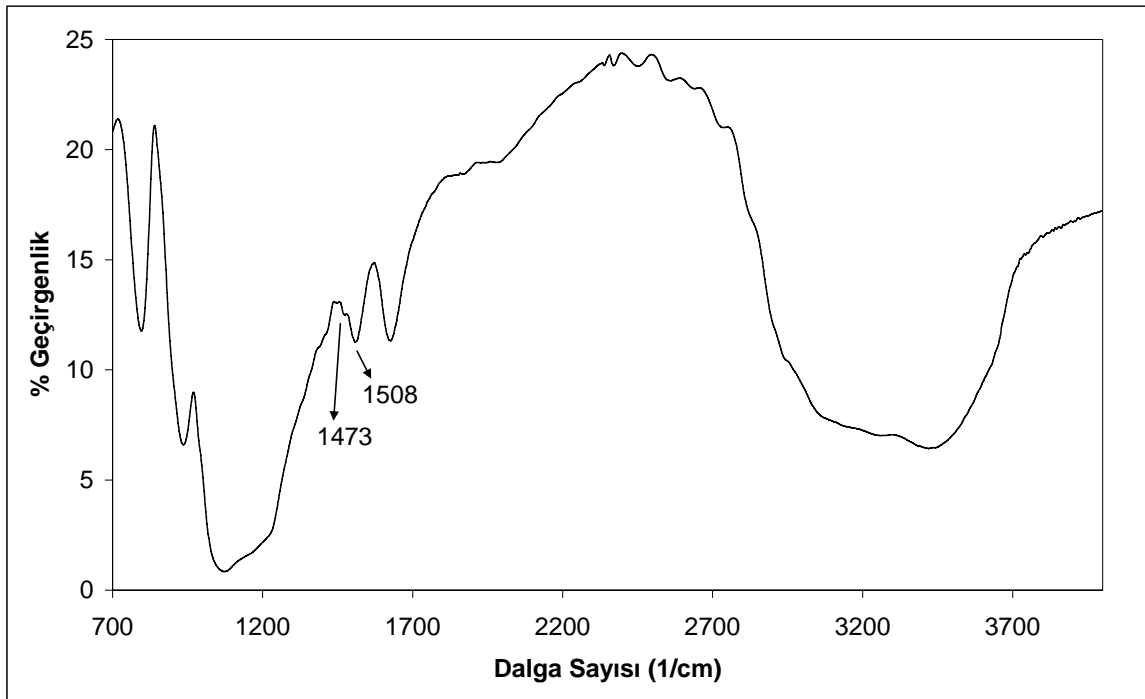
### 5.2. Hazırlanan Silikaların İnfrared Spektrumları

Kör (blank) silikanın FT-IR spektrumu Şekil 5.1 de, amino-silikanın FT-IR spektrumu Şekil 5.2 de, etilendiamin-silikanın FT-IR spektrumu Şekil 5.3 de gösterilmektedir.

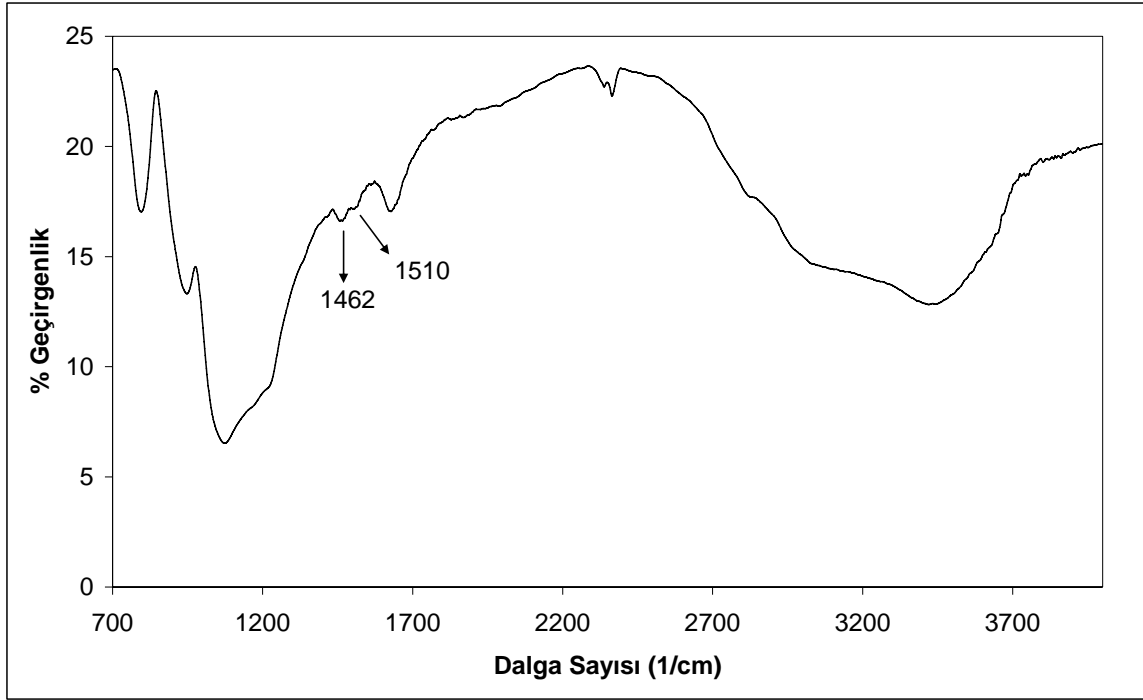
Saf silikanın FT-IR spektrumunda 1643, 1080 ve 798  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayılarında silika iskeletine ait gerilme ve bükülme titreşim pikleri, 3480  $\text{cm}^{-1}$  de ise O-H gerilme pikleri görülmektedir.



Şekil 5.1. Saf silika materyalinin FT-IR spektrumu



Şekil 5.2. Amino-silikanın FT-IR spektrumu



Şekil 5.3. Etilendiamin-silikanın FT-IR spektrumu

Saf silikanın piklerine ilaveten; amino-silikanın FT-IR spektrumunda 1473 ile 1508  $\text{cm}^{-1}$ 'de ve etilendiamin-silika materyallerinin spektrumunda ise 1462 ile 1510  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayılarında sırasıyla C-H pikleri ile N-H deformasyon pikleri görülmektedir.

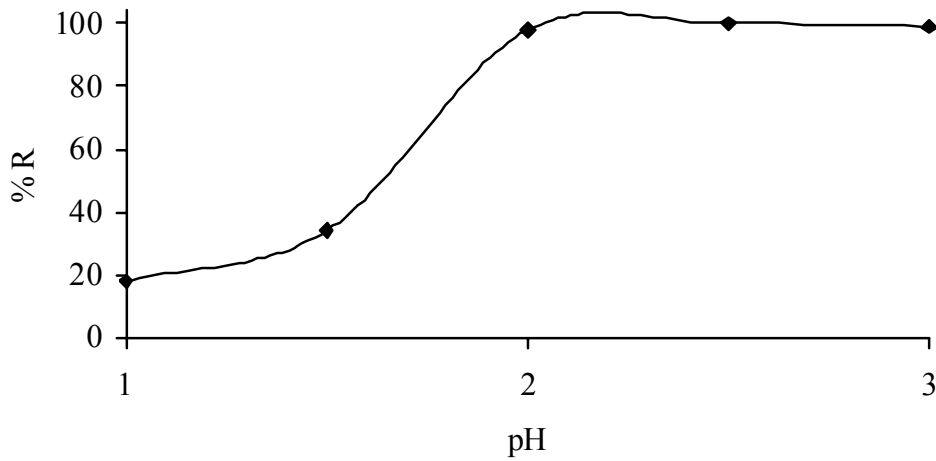
### 5.3. Amino-silika ile Au (III) Zenginleştirme Çalışmaları

#### 5.3.1. pH'nın etkisi

Modifiye silika jel ile altın (III) adsorpsiyonunda pH'nın etkisini incelemek amacıyla 0,4 mg/L konsantrasyonda ve 50 mL hacminde değişik pH'larda bir seri çözelti hazırlandı. Bu çözeltilerin her biri 7 mL/dak. akış hızında kolondan geçirilerek silika jel üzerinde tutulan altın (III) iyonları 10 ml hacminde 0,1 M HCl çözeltisi içinde %1 tiyoüre ile elüe edildi. Elde edilen sıyırma çözeltileri 10 ml lik balon jodede toplandı ve AAS ile ölçüm yapıldı. Elde edilen sonuçlar bir tablo halinde (Tablo 5.2) verildi. Adsorpsiyon üzerine pH'nın etkisini daha iyi görebilmek amacıyla elde edilen değerler yardımıyla çizilen grafik Şekil 5.4 de gösterildi.

Tablo 5.2. pH'nın altın (III) geri kazanımına etkisi

pH	Geri Kazanım (%R)
1,0	18 ± 5
1,5	34 ± 4
2,0	98 ± 2
2,5	100 ± 4
3,0	99 ± 2



Şekil 5.4. Altın (III) geri kazanımının pH ile değişimi

Altın (III) geri kazanımının pH ile değişimi sonuçları incelendiğinde, altın (III) iyonlarının geri kazanımı pH = 2,0 - 3,0 arasında maksimum düzeyde olduğu görülmektedir. Buna karşılık çözelti pH'nın 2,0'nin altında olduğu durumlarda geri kazanım hızla düşmektedir. Bu sonuçlardan altın (III) iyonunun maksimum geri kazanım veriminin sağlanabilmesi için uygun pH'nın 2,5 olacağı anlaşılmaktadır.

### 5.3.2. Elüsyon çözeltisinin geri kazanıma etkisi

Kolonda modifiye silika jelde adsorplanan altın (III) ü daha küçük hacimdeki bir çözeltiliye almak amacıyla 2M HCl çözeltisi ile değişik konsantrasyondaki HCl tiyoüre çözeltileri denendi. Ayrıca elüsyon çözeltisinin konsantrasyonun ve hacminin de geri kazanım verimine etkisi araştırıldı. Bu amaçla 50 mL hacminde 0,4 mg/L konsantrasyonda ve pH sı 2,5 olan bir seri altın (III) çözeltisi hazırlanarak 7 mL/dak. akış hızında kolondan geçirildi. Kolonda adsorplanan altın (III) değişik konsantrasyondaki HCl ve tiyoüre çözeltileri ile elüe edildi ve uygun balon jodede toplandı. Ele geçen çözeltilerin analizleri sonucunda geri kazanım verimleri hesaplanarak bir tablo halinde (Tablo 5.3) verildi.

Tablo 5.3 Elüsyon çözeltisinin altın (III) geri kazanımına etkisi

Elüent		Elüent Hacmi (mL)	Geri Kazanım (% R)
% 1 Tiyoüre	+ 0,1 M HCl	10	99 ± 4
	+ 1,0 M HCl	10	95 ± 1
% 0,1 Tiyoüre	+ 0,1 M HCl	10	91 ± 3
	+ 1,0 M HCl	10	76 ± 3
2 M HCl		10	20 ± 2
% 1 Tiyoüre + 0,1 M HCl		5	98 ± 1

Tablo 5.3 de verilen sonuçlar incelendiğinde elüsyon çözeltisi olarak en uygun 0,1 M HCl çözeltisi içinde %1 tiyoüre kullanılabileceği görülmektedir. Bu elüsyon çözeltisinin 5 mL ve 10 mL hacminde olması durumunda sırasıyla % 98 ve % 99 luk bir geri kazanım verimi elde edilmiştir. Bu değerlerden de anlaşıldığı gibi en uygun elüsyon çözelti hacminin 10 mL olacağı görülmektedir. Ancak, zenginleştirme katsayısının büyük olması istenilen durumlarda 5 mL hacminde bir elüsyon çözeltisi ile çalışmanın mümkün olduğu anlaşılmaktadır.

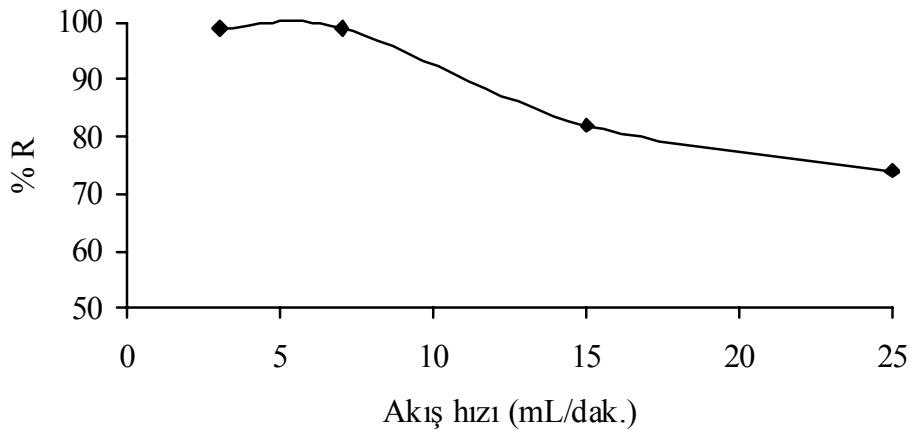


### 5.3.3. Akış hızının etkisi

Çalışma çözeltisinin kolondan akış hızının altın (III) ün adsorplanmasına etkisini incelemek amacıyla, 0,4 mg/L konsantrasyonda 50 mL hacminde pH sı 2,5 olan çözeltiler hazırlandı. Bu çözeltiler değişik akış hızlarında kolondan geçirildi. Kolonda silika jelde adsorplanan altın (III) 10 mL hacmindeki 0,1 M HCl çözeltisi içinde %1 tiyoüre ile elüe edilerek ele geçen çözelti 10 mL lik balon jodede toplandı. Bu çözeltilerde yapılan ölçümler sonunda geri kazanım değerleri hesaplanarak Tablo 5.4 de verildi. Modifiye silika jelden analiz çözeltilerinin geçiş hızına bağlı olarak geri kazanım yüzdesinin değişimi Şekil 5.5 de gösterildi.

Tablo 5.4 Akış hızının altın (III) geri kazanımına etkisi

Hız (mL/dak.)	Geri Kazanım (%R)
3	99 ± 4
7	99 ± 4
15	82 ± 3
25	74 ± 4



Şekil 5.5. Altın (III) geri kazanımının akış hızı ile değişimi

Altın (III) geri kazanımının akış hızı ile değişimi sonuçları incelendiğinde, akış hızının arttıkça altın (III) ün adsorplanmasını azalttığı, büyük akış hızlarında düşük % geri kazanım verimi elde edildiği görülmektedir. Daha sonraki çalışmalarda, hem deneyin kontrolünün sağlanabilmesi hem de olabildiğince yüksek verim elde etmek için 7 mL/dak. lik akış hızının uygun olacağı düşünüldü.

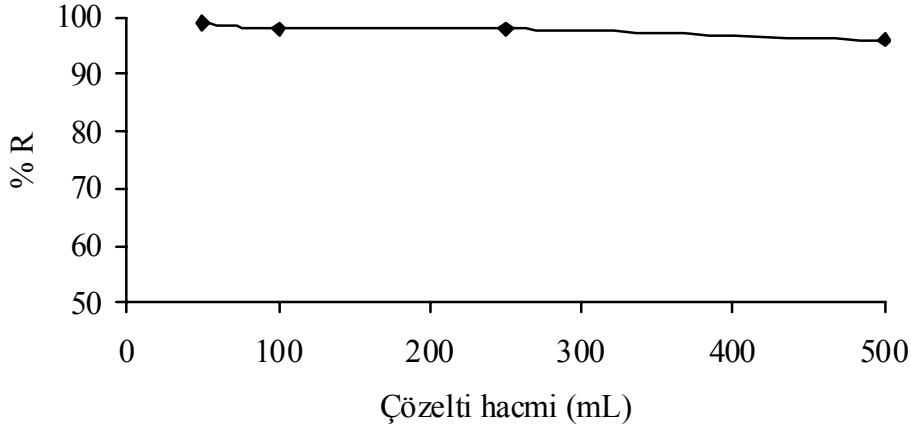
#### 5.3.4. Çözelti hacminin geri kazanıma etkisi

Çözelti hacminin geri kazanıma etkisini incelemek amacıyla 0,02 mg altın (III) içeren değişik hacimde pH sı 2,5 olan bir seri çözelti hazırlandı. Bu çözeltiler 7 ml/dak. akış hızında kolondan geçirilerek zenginleştirme yapıldı. Daha sonra, 10 mL hacmindeki 0,1 M HCl çözeltisi içinde %1 tiyoüre ile elüe edilerek 10 mL lik balon jodede toplandı. Toplanan bu çözeltilerde AAS ile ölçüm yapılarak elde edilen sonuçlar yardımıyla geri kazanım yüzdeleri hesaplandı. Bulunan sonuçlar Tablo 5.5 de verildi.

Tablo 5.5 Çözelti hacminin altın (III) geri kazanımına etkisi

Konsantrasyon (mg/L)	Hacim (mL)	Geri Kazanım (% R)
0,4	50	99 ± 4
0,2	100	98 ± 4
0,08	250	98 ± 4
0,04	500	96 ± 4

Aynı miktarda altın içeren farklı hacimdeki çözeltilerde elde edilen geri kazanım yüzde değişimleri Şekil 5.6 da gösterildi.



Şekil 5.6. Çözelti hacmi ile altın (III) geri kazanımının değişimi

Çözelti hacmi ile altın (III) geri kazanım değişimi sonuçları incelendiğinde, 0,4 mg/L altın (III) içeren 50 mL hacmindeki bir çözeltide geri kazanım değeri % 99 olarak elde edilmiştir. Çözelti seyreltikçe yani hacmi arttırıldığı zaman geri kazanım yüzdesinde hafif bir azalma göze çarpmaktadır. Ancak hacmin 10 katı olmasına rağmen yine de verim % 96 çıkmıştır.

### 5.3.5. Matriks iyonlarının geri kazanıma etkisi

Matriks iyonlarının altın (III) geri kazanımına etkisini incelemek amacıyla 50 mL hacminde 0,4 mg/L konsantrasyonda altın (III) içeren çözeltilere değişik miktarlarda klorürleri halinde sodyum, potasyum, magnezyum, kalsiyum, bakır ve demir katyonları ve nitratı halinde nikel çözeltileri ilave edilerek bir seri çözelti hazırlandı. Ayrıca bu çözeltilerin asidik durumu pH = 2,5 olacak şekilde ayarlanarak 7 mL/dak. akış hızında kolondan geçirildi. Kolonda tutulan altın (III) iyonları 10 ml hacmindeki 0,1 M HCl içinde %1 tıyoüre çözeltisi ile elüe edilerek 10 mL lik balon jodede toplandı. Bu çözeltilerde AAS ile ölçüm yapılarak bulunan sonuçlar yardımıyla geri kazanım yüzdeleri hesaplandı. İlave edilen katyonlara ve konsantrasyonlarına bağlı olarak değişen geri kazanım değerleri Tablo 5.6 da verildi.

Matriks iyonlarının altın (III) geri kazanımına etkisi sonuçları incelendiğinde demir hariç diğer katyonların olduğu durumlarda geri kazanım verimleri yüzde 90'dan yüksek olduğu, demir katyonunun ise geri kazanımı % 83'e düşürdüğü görülmektedir. Diğer taraftan elüatlarda ağır metal iyonları tayinleri yapılarak altın

(III) ile ağır metal iyonlarının ayrılıp ayrılmadığı incelendi. Elüatlardaki nikel, bakır ve demir iyonları konsantrasyonları (mg/L) sırasıyla  $0,1 \pm 0,03$ ;  $1,8 \pm 0,3$  ve  $11,4 \pm 1,5$  olarak bulundu.

Tablo 5.6 Matriks iyonlarının altın (III) geri kazanımına etkisi

<b>Matriks İyonu</b>	<b>Konsantrasyon (mg/L)</b>	<b>Geri Kazanım (%R)</b>
Sodyum	2000	$98 \pm 1$
Potasyum	1000	$99 \pm 2$
Kalsiyum	1000	$95 \pm 4$
Magnezyum	1000	$93 \pm 3$
Bakır	1000	$92 \pm 2$
Demir	1000	$83 \pm 2$
Nikel	1000	$90 \pm 2$

### 5.3.6. Optimum şartlarda geri kazanımın kesinliği ve gözlenebilme sınırı

Altın (III) iyonunun zenginleştirilmesi için optimum şartların; 7 mL/dak. çözelti akış hızı ve çözelti pH sınırı 2,5 olacağı, elüsyon çözeltisi olarak da 0,1M HCl içinde %1 Tiyöre çözeltisinden 5 ya da 10 mL lik bir hacmin yeterli olacağı belirlendi. Optimum şartlarda geri kazanım veriminin tekrarlanabilirliği araştırıldı. Bu amaçla sekiz ayrı zenginleştirme yapılarak sonuçların bağıl standart sapmaları ve % 95 güven seviyesinde geri kazanım verimleri hesaplandı ve  $99 \pm 2$  olarak bulundu.

Ayrıca kolonun tekrar kullanılabilirliğini araştırmak için altın (III) iyonu, tespit edilen optimum koşullarda aynı kolon kullanılarak art arda 30 kez zenginleştirme yapılmış ve % geri kazanım değerinde önemli bir azalma olmadığı bulunmuştur.

Gözlenebilme sınırlarını tespit etmek amacıyla kör (blank) çözeltide AAS ile 10 defa ölçüm yapılarak bu ölçümlerin standart sapmaları hesaplandı. Gözlenebilme sınırı,

standart sapmalarının 3 katına karşılık gelecek konsantrasyon olarak alınarak cihaza ait gözlenebilme sınırları (enstrümental gözlenebilme sınırı) hesaplandı. Geliştirilen yöntem ile analitiksel gözlenebilme sınırı ise, cihaza ait gözlenebilme sınırının uygulanabilir zenginleştirme katsayısı olan 100'e bölünmesiyle elde edildi. Enstrümental gözlenebilme sınırı 22,7 µg/L, analitiksel gözlenebilme sınırı ise 0,45 µg/L olarak bulundu [67, 89, 90].

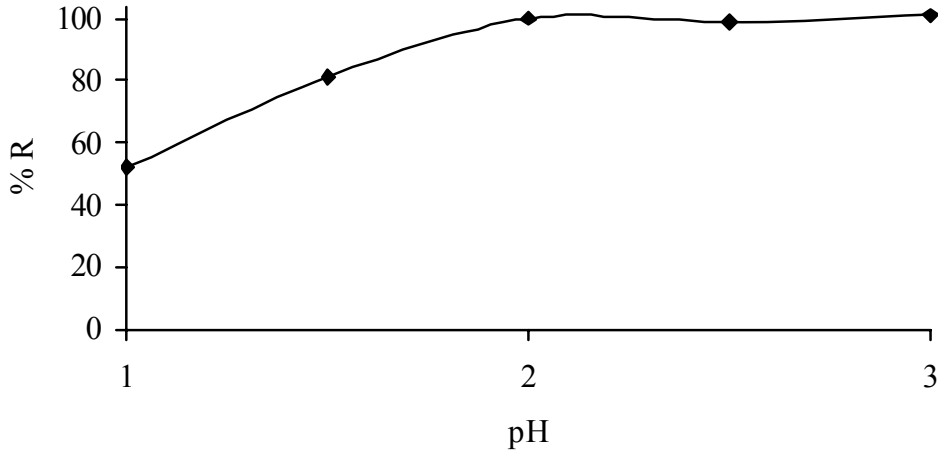
#### 5.4. Etilendiamin-silika ile Au (III) Zenginleştirme Çalışmaları

##### 5.4.1. pH'nın etkisi

Modifiye silika jel ile altın (III) adsorpsiyonunda pH'nın etkisini incelemek amacıyla 0,4 mg/L konsantrasyonda ve 50 mL hacminde değişik pH'larda bir seri çözelti hazırlandı. Bu çözeltilerin her biri 7 ml/dak. akış hızında kolondan geçirilerek silika jel üzerinde tutulan altın (III) iyonları 10 mL hacminde 0,1 M HCl çözeltisi içinde %1 tiyoüre ile elüe edildi. Elde edilen sıyırma çözeltileri 10 mL lik balon jodede toplandı ve AAS ile ölçüm yapıldı. Elde edilen sonuçlar Tablo 5.7'de verildi. Ayrıca altın (III) geri kazanımının pH ile değişimi Şekil 5.7 de gösterildi.

Tablo 5.7. pH'nın altın (III) geri kazanımına etkisi

pH	Geri Kazanım (%R)
1,0	52 ± 5
1,5	81 ± 3
2,0	100 ± 2
2,5	99 ± 2
3,0	101 ± 1



Şekil 5.7 Altın (III) geri kazanımının pH ile değişimi

Altın (III) geri kazanımının pH ile değişimi sonuçları incelendiğinde, altın (III) iyonlarının geri kazanımı pH 2,0 ile 3,0 arasında maksimum düzeyde olduğu görülmektedir. Buna karşılık çözelti pH sınırı 2,0 nin altında olduğu durumlarda geri kazanım hızla düşmektedir. Bu sonuçlardan altın (III) iyonunun maksimum geri kazanım veriminin sağlanabilmesi için uygun pH'nın 2 olacağı anlaşılmaktadır.

#### 5.4.2. Elüsyon çözeltisinin geri kazanıma etkisi

Kolonda modifiye silika jelde adsorplanan altın (III)'ü daha küçük hacimdeki bir çözeltiliye almak amacıyla 2M HCl çözeltisi ile değişik konsantrasyondaki HCl-tiyöüre karışım çözeltileri denendi. Ayrıca elüsyon çözeltisinin konsantrasyonun ve hacminin de geri kazanım verimine etkisi araştırıldı. Bu amaçla 50 mL hacminde 0,4 mg/L konsantrasyonda ve pH'si 2 olan bir seri altın (III) çözeltisi hazırlanarak 7 mL/dak. akış hızında kolondan geçirildi. Kolonda adsorplanan altın (III) değişik konsantrasyondaki HCl ve tiyöüre çözeltileri ile elüe edildi ve uygun balon jode toplandı. Ele geçen çözeltilerin analizleri sonucunda geri kazanım verimleri hesaplanarak Tablo 5.8'de verildi.

Tablo 5.8 Elüsyon çözeltisinin altın (III) geri kazanımına etkisi

Elüent		Elüent Hacmi (mL)	Geri Kazanım (% R)
% 1 Tiyöüre	+ 0,1 M HCl	10	100 ± 2
	+ 1,0 M HCl	10	98 ± 2
% 0,1 Tiyöüre	+ 0,1 M HCl	10	77 ± 2
	+ 1,0 M HCl	10	69 ± 1
2 M HCl		10	30 ± 2
% 1 Tiyöüre + 0,1 M HCl		5	99 ± 1

Tablo 5.8 de verilen sonuçlar incelendiğinde elüsyon çözeltisi olarak en uygun 0,1 M HCl çözeltisi içinde %1 tiyöüre kullanılabileceği görülmektedir. Bu elüsyon çözeltisinin 5 mL ve 10 mL hacminde olması durumunda sırasıyla % 99 ve % 100 lük bir geri kazanım verimi elde edildi. Buna göre uygun elüsyon çözeltisi 5 veya 10 mL hacmindeki 0,1 M HCl içinde %1 tiyöüre çözeltisidir.

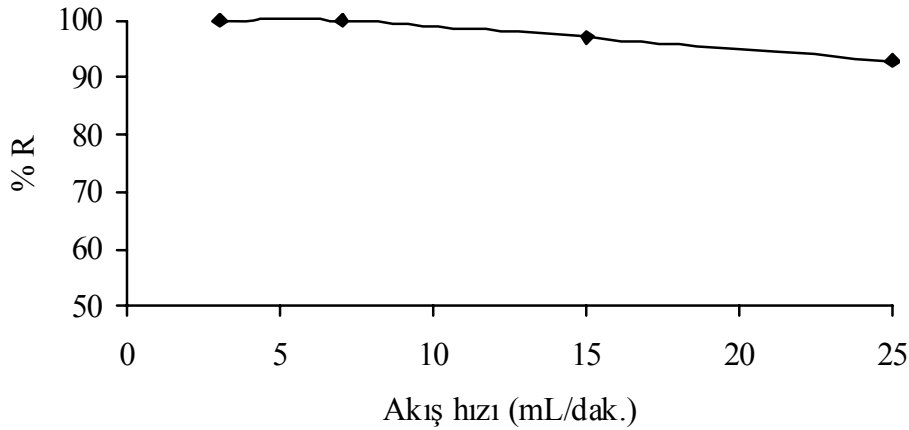
#### 5.4.3. Akış hızının etkisi

Çalışma çözeltisinin kolondan akış hızının altın (III) ün adsorplanmasına etkisini incelemek amacıyla, 0,4 mg/L konsantrasyonda 50 mL hacminde pH sı 2 olan çözeltiler hazırlandı. Bu çözeltiler değişik akış hızlarında kolondan geçirildi. Kolonda silika jelde adsorplanan altın (III) 10 mL hacmindeki 0,1 M HCl çözeltisi içinde %1 tiyöüre ile elüe edilerek ele geçen çözelti 10 mL lik balon jodede toplandı. Bu çözeltilerde yapılan ölçümler sonunda geri kazanım değerleri hesaplanarak Tablo 5.9 da verildi.

Tablo 5.9. Akış hızının altın (III) geri kazanımına etkisi

Hız (mL/dak.)	Geri Kazanım (%R)
3	100 ± 1
7	100 ± 2
15	97 ± 2
25	93 ± 4

Modifiye silika jelden analiz çözeltilerinin geçiş hızına bağlı olarak geri kazanım yüzdesinin değişimi Şekil 5.8 de gösterildi.



Şekil 5.8. Altın (III) geri kazanımının akış hızı ile değişimi

Altın (III) geri kazanımının akış hızı ile değişimi sonuçları incelendiğinde, akış hızının artması az da olsa altın (III) ün adsorplanmasını azalttığı, büyük akış hızlarında düşen bir % geri kazanım verimi elde edildiği görülmektedir. Buna göre hazırlanan etilendiamin silika materyali ile gerek duyulduğunda 15 mL/dak. gibi yüksek hızlarda çalışılabilir. Bu çalışmada, hem deneyin kontrolünün sağlanabilmesi hem de olabildiğince yüksek verim elde etmek için 7 mL/dak. lık akış hızının uygun olacağı düşünüldü.



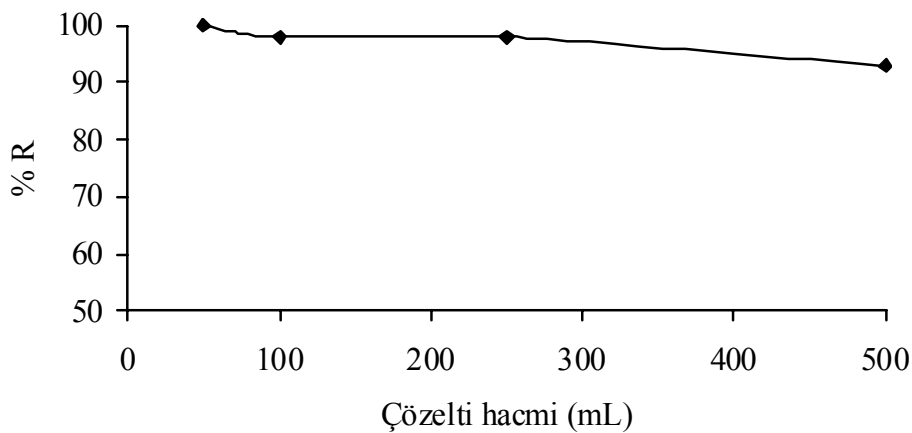
#### 5.4.4. Çözelti hacminin geri kazanıma etkisi

Çözelti hacminin geri kazanıma etkisini incelemek amacıyla 0,02 mg altın (III) içeren değişik hacimde pH sı 2,0 olan bir seri çözelti hazırlandı. Bu çözeltiler 7 ml/dak. akış hızında kolondan geçirilerek zenginleştirme yapıldı. Daha sonra, 10 mL hacmindeki 0,1 M HCl çözeltisi içinde %1 tiyoüre ile elüe edilerek 10 mL lik balon jøjede toplandı. Toplanan bu çözeltilerde AAS ile ölçüm yapılarak elde edilen sonuçlar yardımıyla geri kazanım yüzdeleri hesaplandı. Bulunan sonuçlar Tablo 5.10 da verildi.

Tablo 5.10 Çözelti hacminin altın (III) geri kazanımına etkisi

Konsantrasyon (mg/L)	Hacim (mL)	Geri Kazanım (% R)
0,4	50	100 ± 2
0,2	100	98 ± 3
0,08	250	98 ± 2
0,04	500	95 ± 3

Aynı miktarda altın içeren farklı hacimdeki çözeltilerde elde edilen geri kazanım yüzde değışimleri Şekil 5.9 da gösterildi.



Şekil 5.9. Çözelti hacmi ile altın (III) geri kazanımının değışimi

Şekil 5.9 da verilen çözelti hacmi ile altın (III) geri kazanım değişimi incelendiğinde, 0,4 mg/L altın (III) içeren 50 ml hacmindeki bir çözeltide geri kazanım değeri % 100 olarak elde edilmiştir. Çözelti seyreltikçe yani hacmi arttırıldığı zaman geri kazanım yüzdesinde hafif bir azalma göze çarpmaktadır. Ancak hacmin 10 katı olmasına rağmen yine de verim % 93 çıkmıştır.

#### 5.4.5. Matriks iyonlarının geri kazanıma etkisi

Matriks iyonlarının altın (III) geri kazanımına etkisini incelemek amacıyla 50 mL hacminde 0,4 mg/L konsantrasyonda altın (III) içeren çözeltiye değişik miktarlarda klorürleri halinde sodyum, potasyum, magnezyum, kalsiyum, bakır ve demir katyonları, nitratı halinde nikel çözeltileri ilave edilerek bir seri çözelti hazırlandı. Ayrıca bu çözeltilerin asidik durumu pH = 2,0 olacak şekilde ayarlanarak 7 mL/dak. akış hızında kolondan geçirildi. Kolonda tutulan altın (III) iyonları 10 mL hacmindeki 0,1 M HCl çözeltisi içinde %1 tiyoüre ile elüe edilerek 10 mL lik balon jode toplandı. Bu çözeltilerde AAS ile ölçüm yapılarak bulunan sonuçlar yardımıyla geri kazanım yüzdeleri hesaplandı. İlave edilen katyonlara ve konsantrasyonlarına bağlı olarak değişen geri kazanım değerleri Tablo 5.11 de verildi.

Tablo 5.11 Matriks iyonlarının altın (III) geri kazanımına etkisi

<b>Matriks İyonu</b>	<b>Konsantrasyon (mg/L)</b>	<b>Geri Kazanım (%R)</b>
Sodyum	2000	98 ± 1
Potasyum	1000	98 ± 2
Kalsiyum	1000	99 ± 2
Magnezyum	1000	96 ± 2
Bakır	1000	96 ± 1
Demir	1000	97 ± 2
Nikel	1000	99 ± 2

Matriks iyonlarının altın (III) geri kazanımına etkisi sonuçları incelendiğinde genel olarak matriks iyonlarının geri kazanım yüzdelerinde bir düşüşe neden olduğu görülmektedir. Ancak yine de geri kazanım değerleri en düşük % 96 düzeylerine düşmekte olduğundan hazırlanan modifiye silika jel, bu matriks iyonlarını yukarıdaki konsantrasyonlara kadar içeren çözeltilerden altın (III) ün zenginleştirilmesi amacıyla kullanılabilceği anlaşılmaktadır.

Diğer taraftan elüatlarda ağır metal iyonları tayinleri yapılarak altın (III) ile ağır metal iyonlarının ayrılıp ayrılmadığı incelendi. Elüatlardaki nikel, bakır ve demir iyonları konsantrasyonları sırasıyla (mg/L)  $0,1 \pm 0,04$ ;  $1,4 \pm 0,2$  ve  $6,5 \pm 1,5$  olarak bulundu.

#### **5.4.6. Optimum şartlarda geri kazanımın kesinliği ve gözlenebilme sınırı**

Altın (III) iyonunun zenginleştirilmesi için optimum şartların; 7 mL/dak. çözelti akış hızı ve çözelti pH sınırın 2,0 olacağı, elüsyon çözeltisi olarak da 0,1M HCl içinde %1 Tiyöre çözeltisinden 5 ya da 10 mL lik bir hacmin yeterli olacağı belirlendi. Optimum şartlarda geri kazanım veriminin tekrarlanabilirliği araştırıldı. Bu amaçla sekiz ayrı zenginleştirme yapılarak sonuçların bağıl standart sapmaları ve % 95 güven seviyesinde geri kazanım verimleri hesaplandı ve  $99 \pm 2$  olarak bulundu.

Ayrıca kolonun tekrar kullanılabilirliği araştırmak için altın (III) iyonu, tespit edilen optimum koşullarda aynı kolon kullanılarak art arda 30 kez zenginleştirme yapılmış ve % geri kazanım değerinde önemli bir azalma olmadığı bulunmuştur.

Gözlenebilme sınırlarını tespit etmek amacıyla kör (blank) çözeltilerde AAS ile 10 defa ölçüm yapılarak bu ölçümlerin standart sapmaları hesaplandı. Gözlenebilme sınırı, % 99,7 güven seviyesinde ve standart sapmalarının 3 katına karşılık gelecek konsantrasyon olarak alınarak cihaza ait gözlenebilme sınırları (enstrümental gözlenebilme sınırı) hesaplandı. Geliştirilen yöntem ile analitiksel gözlenebilme sınırı ise, cihaza ait gözlenebilme sınırının uygulanabilir zenginleştirme katsayısı olan 100'e bölünmesiyle elde edildi. Enstrümental gözlenebilme sınırı  $20,30 \mu\text{g/L}$ , analitiksel gözlenebilme sınırı ise  $0,41 \mu\text{g/L}$  olarak bulundu [67, 89, 90].

## **BÖLÜM 6. TARTIŞMA VE ÖNERİLER**

Bu çalışmada, Au (III) iyonlarının amino ve etilendiamin- silika materyalleri ile zenginleştirilmesi için optimum şartlar tespit edilmiştir..

Modifiye silikalar FT-IR spektroskopisi ve elementel analiz ile karakterize edilmiş, amino ve etilendiamin silika materyallerinin gramı başına sırasıyla 1,86 ve 0,93 mmol fonksiyonel grup bağlandığı bulunmuştur.

Amino-silika materyali ile dolgulu kolonda Au (III) altın zenginleştirilmesi için optimum şartların; 7 mL/dak. çözelti akış hızı ve çözelti pH sınırı 2,5 olacağı, elüsyon çözeltisi olarak da 0,1M HCl içinde %1 Tiyoüre çözeltisinden 5 ya da 10 mL lik bir hacmin yeterli olacağı belirlendi.

Etilendiamin- silika materyali ile dolgulu kolonda Au (III) altın zenginleştirilmesi için optimum şartların; 7 mL/dak. çözelti akış hızı ve çözelti pH sınırı 2,0 olacağı, elüsyon çözeltisi olarak da 0,1M HCl içinde %1 Tiyoüre çözeltisinden 5 ya da 10 mL lik bir hacmin yeterli olacağı belirlendi.

Sonuç olarak altın tayini için yeni sorbentler hazırlanmış ve AAS ile ölçüm öncesi Au (III)'ün zenginleştirilmesi amacıyla kullanılabileceği ortaya konulmuştur.

## KAYNAKLAR

- [1] BAREFOOT, RR., VAN LOON, JC., Recent advances in the determination of the platinum group elements and gold. *Talanta*. 1999; 49(1):1-14.
- [2] COEDO, AG., DORADO, MT., PADILLA, I., ALGUACIL, F., Preconcentration and matrix separation of precious metals in geological and related materials using metalfix-chelamine resin prior to inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*. 1997; 340(1-3):31-40.
- [3] MOKHODOEVA, OB., MYASOEDOVA, GV., KUBRAKOVA, IV., Sorption preconcentration in combined methods for the determination of noble metals. *Journal Of Analytical Chemistry*. 2007; 62(7):607–622.
- [4] MYASOEDOVA, GV., MOKHODOEVA, OB., KUBRAKOVA, IV., Trends in sorption preconcentration combined with noble metal determination. *Analytical Sciences*. 2007; 23(9):1031-1039.
- [5] BEHPOUR, M., ATTARAN, AM., GHOREISHI, SM., SOLTANI, N., Column preconcentration of gold by adsorbing AuCl<sub>4</sub>-onto methyltrioctyl ammonium chloride-naphthalene and subsequent atomic absorption spectrometric determination. *Analytical And Bioanalytical Chemistry*. 2005; 382(2):444-447.
- [6] JERMAKOWICZ-BARTKOWIAK, D., KOLARZ, BN., SERWIN, A., Sorption of precious metals from acid solutions by functionalised vinylbenzyl chloride-acrylonitrile-divinylbenzene copolymers bearing amino and guanidine ligands. *Reactive & Functional Polymers*. 2005; 65(1-2):135–142.
- [7] OGATA, T., NAKANO, Y., Mechanisms of gold recovery from aqueous solutions using a novel tannin gel adsorbent synthesized from natural condensed tannin. *Water Research*. 2005; 39(18):4281-4286.
- [8] CHAKRAPANI, G., MAHANTA, PL., MURTY, DSR., GOMATHY, B., Preconcentration of traces of gold, silver and palladium on activated carbon and its determination in geological samples by flame AAS after wet ashing. *Talanta*. 2001; 53(6):1139-1147.
- [9] ELCI, L., SOYLAK, M., BUYUKSEKERCI, EB., Separation of gold,

- palladium and platinum from metallurgical samples using an amberlite XAD-7 resin column prior to their atomic absorption spectrometric determinations. *Analytical Sciences*. 2003; 19(12):1621-1624.
- [10] AL-MEREY, R., HARIRI, Z., ABU HILAL, J., Selective separation of gold from iron ore samples using ion exchange resin. *Microchemical Journal*. 2003; 75(3):169-177.
- [11] LI, CS., CHAI, CF., YANG, XF., HOU, XL., MAO, XY., Anew preconcentration method for platinum and gold based on a macropore anion resin HHY-10A. *Talanta*. 1997; 44(7):1313-1317.
- [12] CHOI, KS., LEE, CH., PARK, YJ., JOE, KS., KIM, WH., Separation of gold, palladium and platinum in chromite by anion exchange chromatography for inductively coupled plasma atomic emission spectrometric analysis. *Bulletin Of The Korean Chemical Society*. 2001; 22(8):801-806.
- [13] ZENG, ZT., MCCREEDY, T., TOWNSHEND, A., Flow-injection spectrophotometric determination of gold using 5-(4-sulphophenylazo)-8-aminoquinoline. *Analytica Chimica Acta*. 1999; 401(1-2):237-241.
- [14] BASARGIN, NN., ZUEVA, MV., ROZOVSKII, YG., PASHCHENKO, KP., Preconcentration of gold on chelating polymer adsorbents and its determination in rocks and ores. *Journal Of Analytical Chemistry*. 2005; 60(3):234-239.
- [15] YANG, D., CHANG, XJ., LIU, YW., WANG, S., Synthesis and efficiency of a spherical macroporous epoxy-polyamide chelating resin for preconcentrating and separating trace noble metal ions. *Annali Di Chimica*. 2005; 95(1-2):111-114.
- [16] LIU, P., PU, QS., SU, ZX., Synthesis of silica gel immobilized thiourea and its application to the on-line preconcentration and separation of silver, gold and palladium. *Analyst*. 2000; 125(1):147-150.
- [17] DI, P., DAVEY, DE., Online preconcentration and separation of palladium, platinum and iridium using alpha-amino pyridine resin with flame atomic-absorption spectrometry. *Talanta*. 1995; 42(5):685-692.
- [18] SU, ZX., PU, Q.S., LUO, X.Y., CHANG, X.J., ZHAN, G.Y., REN, F.Z., Application of a macroporous resin containing imidazoline groups to preconcentration and separation of gold, platinum and palladium prior to ICP-AES determination. *Talanta*. 1995; 42(8):1127-1133.
- [19] DI, P., DAVEY, D.E., Trace gold determination by online preconcentration with flow-injection atomic-absorption spectrometry. *Talanta*. 1994; 41(4): 565-571.

- [20] MYASOEDOVA, GV., SHCHERBININA, NI., ZAKHARTCHENKO, EA., KOLOBOV, SS., LILEEVA, LV., KOMOZIN, PN., MAROV, IN., BELYAEVA, VK., Sorption of platinum group metals and gold chlorocomplexes by amine polymeric sorbents. *Solvent Extraction And Ion Exchange*. 1997; 15(6):1107-1118.
- [21] ALGUACIL, FJ., ADEVA, P., ALONSO, M., Processing of residual gold (III) solutions via ion exchange. *Gold Bulletin*. 2005; 38(1):9-13.
- [22] IGLESIAS, M., ANTICO, E., SALVADO, V., Recovery of palladium(II) and gold(III) from diluted liquors using the resin duolite GT-73. *Analytica Chimica Acta*. 1999; 384:61-67.
- [23] PYRZYNSKA, K., Flow-injection preconcentration of gold (III) on cellex-t for determination by flame atomic-absorption spectrometry. *JAAS*. 1994; 9:801-803.
- [24] PARK, C., CHUNG, J.S., CHA, K.W., Separation and preconcentration method for palladium, platinum and gold from some heavy metals using Amberlite IRC 718 chelating resin, *Bulletin of the Korean Chemical Society*. 2000; 21(1):121-124.
- [25] CHANG, X.J., SU, Z.X., YANG, D., GONG, B.L., PU, Q.S., LI, S.K., Synthesis and efficiency of a spherical macroporous epoxy-imidazole complexing resin for preconcentrating trace noble metal ions. *Analytica Chimica Acta*. 1997; 354:143-149.
- [26] SANCHEZ, JM., HIDALGO, M., SALVADO, V., A comparison of the separation behavior of some new coordinating resins and commercial quaternary ammonium resins with reference to their separation of gold(III) and palladium(II) in hydrochloric acid media. *Solvent Extraction And Ion Exchange*. 2004; 22(2):285-303.
- [27] TONG, A., AKAMA, Y., TANAKA, S., Selective preconcentration of Au(III), Pt(IV) and Pd(II) on silica-gel modified with  $\gamma$ -aminopropyltriethoxysilane. *Analytica Chimica Acta*. 1990; 230(1):179-181.
- [28] IMAMOGLU, M., AYDIN, A.O., DUNDAR, M.S., Determination of gold, palladium and copper by flame atomic absorption spectrometry after preconcentration on silica gel modified with 3-(2-aminoethylamino)propyl group *Central European Journal of Chemistry*. 2005; 2(3):252-262.
- [29] IMAMOGLU, M., AYDIN, AO., Column solid phase extraction of gold, palladium and copper at trace levels on modified silica gel for their atomic absorption spectrometric determination. *Fresenius Environmental Bulletin*. 2005; 14(10):940-946.
- [30] MIZUIKE, A., Preconcentration techniques for inorganic trace analysis.

*Fresen Z. Anal. Chem.* 1986; 324:672-677.

- [31] TERADA, K., Preconcentration of trace elements by sorption. *Analytical Science*. 1991; 7:187-198.
- [32] GARG, BS., SHARMA, RK., BHOJAK, N., MITTAL, S., Chelating resins and their applications in the analysis of trace metal ions. *Microchemical Journal*. 1999; 61:94-114.
- [33] ZOLOTOV, YUA., KUZMIN, NM., Preconcentration of trace elements. *CRC Press Inc. USA*. 1992.
- [34] IRVING, H., Separation and preconcentration. *Z. Anal. Chem.* 1973; 263:264-271.
- [35] TOWNSHEND, A., Trends and developments in on-line preconcentration. *I. Ege Analitik Kimya Günleri Ege Univ. Fen Fak. Kimya Böl. İzmir*. 1998.
- [36] ALFASSI, ZB., WAI, CM., Preconcentration techniques for trace elements. *CRC Press. Inc. USA*. 1992.
- [37] ZOLOTOV, YUA., Preconcentration in inorganic trace analysis. *Pure&Appl. Chem.* 1978; 50:129-148.
- [38] MARCZENKO, Z., BALCEERZAK, M., Separation, preconcentration and spectrophotometry in inorganic analysis. *Elsevier, Amsterdam*, 2000.
- [39] MINCZEWSKI, J., CHAWASTOWSKA, J., DYBCZYNSKI, R., Separation and preconcentration methods in inorganic trace analysis. *Ellis Horwood Limited Publisher. Poland*. 1982.
- [40] Qu, Y.B., Recent developments in the determination of precious metals. *Analyst* 1996; 121(2):139-161.
- [41] TASCIOGLU, S., Bor ve silis kimyası. *Marmara Univ. Yayın No:515 Fen Ed. Fak. Yayın No:27. Istanbul*. 1992.
- [42] STANDEN, A., Encyclopedia of chemical technologies. *LaKirk-Othmer 2.Edition Newyork*. 1967; 18:46.
- [43] DOGAN, M., ALKAN, M., Silica gels: surface chemistry. *Encyclopedia Of Surface And Colloid Science Second Edition Taylor Francis Publishing*. 2006; 5608-5620.
- [44] SCOTT, RPW., Silica gel and bonded phases. *John Wiley & Sons England*. 1993.
- [45] ILER, RK., The chemistry of silica. *John Wiley & Sons Newyork*. 1979.



- [46] LEGRAND, AP., The surface properties of silicas. *John Wiley & Sons England*. 1998.
- [47] VANSANT, EF., VAN DER VOORT, P., VRANCKEN, KC., Characterization and chemical modification of the silica surface. *Elsevier Sci. BV. Netherland*. 1997.
- [48] BIERNAT, JF., KONIECZKA, P., TARBET, BJ., BRADSHAW, JS., IZATT, RM., Complexing and chelating agents immobilized on silica-gel and related materials and their application for sorption of inorganic species. *Separation And Purification Methods* 1994; 23(2):77-348.
- [49] VORONKOV, MG., VLASOVA, NN., POZHIDAEV, YUN., Organosilicon ion-exchange and complexing adsorbents. *Appl. Organometal. Chem.* 2000; 14:287–303.
- [50] LEYDEN, DE., LUTTRELL, GH., Preconcentration of trace metals using chelating groups immobilized via silylation. *Anal. Chem.* 1975; 47(9):1612-1617.
- [51] CHAIMBERG, M., COHEN, Y., Note on the silylation of inorganic oxide supports. *J. Colloid Interf. Sci.* 1990; 134(2):576-579.
- [52] MAHMOUD, ME., Comparison of metal uptake properties of silica gel-bound ion exchangers and some amine derivatives. *Anal. Lett.* 1996; 29(10):1791-1804.
- [53] SOLIMANN, EM., Synthesis and metal collecting properties of mono, di, tri and tetramine based on silica gel matrix. *Anal. Lett.* 1997; 30(9):1739-1751.
- [54] HILL, JM., The preparation of 8-hydroxyquinoline substituted silica gel for the chelation chromatography of some trace metals. *Journal Of Chromatography*. 1973; 76:455-458.
- [55] LIU, F., LI, KA., WU, YS., WANG, X., TONG, SY., Study on preconcentration and separation of trace Pd(II) and Pt(IV) with silica gel bonded by aminopropyl-benzoylazo-1-(2-pyridylazo)-2-naphthol. *Microchem. J.* 1995; 52(3):274–281.
- [56] HE, Q., CHANG, XJ., HUANG, XP., Determination of trace elements in food samples by ICP-AES after preconcentration with p-toluenesulfonylamide immobilized on silica gel and nanometer SiO<sub>2</sub>. *Microchimica Acta*. 2008; 160(1-2):147-152.
- [57] CASTRO, GR., CRISTANTE VM., PADILHA, CCF., JORGE, SMA., FLORENTINO, AO., PRADO, AGS., PADILHA, PM., Determination of Cd(II), Cu(II) and Ni(II) in aqueous samples by ICP-OES after on-line preconcentration in column packed with silica modified with 2-

- aminothiazole. *Microchimica Acta*. 2008; 160(1-2):203–209.
- [58] CUI, YM., CHANG, XJ., ZHU, XB., Chemically modified silica gel with p-dimethylaminobenzaldehyde for selective solid-phase extraction and preconcentration of Cr(III), Cu(II), Ni(II), Pb(II) and Zn(II) by ICP-OES. *Microchemical Journal*. 2007; 87(1):20-26.
- [59] SIVANI, C., NAIDU, GR., NARASIMHULU, J., Determination of Co(II) in water and soil samples using spectrophotometry coupled with preconcentration on 4-amino methyl pyridine anchored silica gel column. *Journal Of Hazardous Materials*. 2007; 146(1-2):137-141.
- [60] FAN, J., WU, CL., WEI, W., Preparation of xylenol orange functionalized silica gel as a selective solid phase extractor and its application for preconcentration-separation of mercury from waters. *Journal Of Hazardous Materials*. 2007; 145(1-2):323-330.
- [61] YANOVSKAYA, ES., KARMANOV, VI., SLOBODYANIK, NS., X-ray fluorescence determination of trace toxic metals with extraction and preconcentration on silica gel chemically modified with mercapto groups. *Journal Of Analytical Chemistry*. 2007; 62(6):549-553.
- [62] ALAN, M., KARA, D., FISHER, A., Preconcentration of heavy metals and matrix elimination using silica gel chemically modified with 2-3-dihydroxybenzaldehyde. *Separation Science And Technology*. 2007; 42(4):879-895.
- [63] SREEVANI, P., MAMATHA, P., SIVANI, C., Diaminobenzidine –coated silica gel used for solid phase extraction preconcentration separation of Cu(II) and Cd(II) in soil samples prior to flame AAS determination. *Atomic Spectroscopy*. 2007; 28(1):24-29.
- [64] XIE, FZ., LIN, XC., WU, XP., Solid phase extraction of lead (II), copper (II), cadmium (II) and nikel (II) using gallic asid-modified silica gel prior to determination by flame atomic absorption spectrometry. *Talanta*. 2008; 74(4):836-843.
- [65] FAN, J., WU, CL., XU, HZ., Chemically functionalized silica gel with alizarin violet and its application for selective solid-phase extraction of lead from environmental samples. *Talanta*. 2008; 74(4):1020-1025.
- [66] FAN, J., QIN, YX., YE, CL., Preparation of the diphenylcarbazone-functionalized silica gel and its application to on-line selective solid-phase extraction and determination of mercury by flow-injection spectrophotometry. *Journal Of Hazardous Materials*. 2008; 150(2):343-350.
- [67] IMAMOGLU, M., GUNES, V., Column solid phase extraction of copper and nickel on triethylenetetramine bonded silica gel for their atomic

- absorption spectrometric determination. *Instrumentation Science & Technology*. 2008; 36(1):105-116.
- [68] DOGAN, CE., AKCIN, G., Solid phase extraction and determination of lead in water samples using silica gel homogeneously modified by thiosalicylic acid. *Analytical Letters*. 2007; 40(13):2524-2543.
- [69] SHANG, XH., YAN, XP., Selective detection of trace lead in lead-free solder alloy by flow injection on-line solid-phase extraction using a macrocycle immobilized silica gel as sorbent coupled with hydride generation atomic fluorescence spectrometry. *Journal Of Analytical Atomic Spectrometry*. 2007; 22(10):1284-1289.
- [70] NGEONTAE, W., AEUNGMAITREPIROM, W., TUNTULANI, T., Chemically modified silica gel with aminothioamidoanthraquinone for solid phase extraction and preconcentration of Pb(II), Cu(II), Ni(II), Co(II) and Cd(II). *Talanta*. 2007; 71(3):1075-1082.
- [71] WRIGHT, JD., SOMMERDIJK, NAJM., Sol-gel materials : chemistry and applications. *CRC Press, Boca Raton*. 2001.
- [72] PIERRE, AC., Introduction to sol-gel processing. *Kluwer Academic Publishers. Boston*. 1998.
- [73] EL-NAHHAL, IM., EL-ASHGAR, NM., A review on polysiloxane-immobilized ligand systems: Synthesis, characterization and applications. *Journal Of Organometallic Chemistry*. 2007; 692(14):2861–2886.
- [74] WEN, JY., WILKES, GL., Organic/inorganic hybrid network materials by the sol-gel approach. *Chemistry Of Materials*. 1996; 8(8):1667-1681.
- [75] HENCH, LL., WEST, JK., The sol-gel process. *Chemical Reviews*. 1990; 90(1):33-72.
- [76] FRYXELL, GE., The synthesis of functional mesoporous materials. *Inorganic Chemistry Communications*. 2006; 9(11):1141-1150.
- [77] ARENAS, LT., SIMM, CW., GUSHIKEM, Y., DIAS, SLR., MORO, CC., COSTA, TMH., BENVENUTTI, EV., Synthesis of silica xerogels with high surface area using acetic acid as catalyst. *Journal Of The Brazilian Chemical Society*. 2007; 18(5):886-890.
- [78] PAVAN, FA., COSTA, TMH., BENVENUTTI, EV., Adsorption of CoCl<sub>2</sub>, ZnCl<sub>2</sub> and CdCl<sub>2</sub> on aniline/silica hybrid material obtained by sol-gel method. *Colloids And Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2003; 226:95-100.
- [79] FYFE, CA., ZHANG, Y., AROCA, P., An alternative preparation of organofunctionalized silica gels and their characterization by two-

dimensional high-resolution solid-state heteronuclear NMR correlation spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc.* 1992; 114:3252-3255.

- [80] CESTARI, AR., AIROLDI, C., Diamine immobilization on silica gel through the sol gel process and increase in the organic chain by using glutaraldehyde followed by ethylenediamine. *Langmuir*. 1997; 13:2681-2686.
- [81] HUSING, N., SCHUBERT, NH., MEZEI, R., FRATZI, P., RIEGEL, B., KIEFER, W., KOHLER, D., MADER, W., Formation and structure of gel networks from  $\text{Si}(\text{OEt})_4/(\text{MeO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NR}'_2$  mixtures ( $\text{NR}'_2$ ) ( $\text{NH}_2$  or  $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ ). *Chem. Mater.* 1999; 11:451-457.
- [82] SENEVIRATNE, J., COX, JA., Sol-gel materials for the solid phase extraction of metals from aqueous solution. *Talanta*. 2000; 52:801-806.
- [83] PAVAN, FA., FRANKEN, L., MOREIRA, CA., COSTA, TMH., BENVENUTTI, EV., GUSHIKEM, Y., Synthesis of a thermally stable silica/p-anisidine sol-gel powdered material. *Journal Of Colloid And Interface Science*. 2001; 241:413-416.
- [84] LEE, JS., SALAZAR, G., TALVARIDES, LL., Synthesis of thiol functionalized organo-ceramic adsorbent by sol-gel technology. *Reactive & Functional Polymers*. 2001; 49:159-172.
- [85] TEKIN, S., Preconcentration and speciation of iron by using renewable surface flow injection system (RS-FIA). *Yüksek Lisans Tezi, Ortadoğu Teknik Universitesi, Ankara*. 2003.
- [86] SURDEM, S., On-line preconcentration, speciation and determination of chromium by flame atomic absorption spectrometry (FAAS) and chemiluminescence (CL). *Yüksek Lisans Tezi, Ortadoğu Teknik Universitesi, Ankara*. 2004.
- [87] GAY, D., GUSHIKEM, Y., MORO, CC., COSTA, TMH., BENVENUTTI, EV., The effects of temperature of condensation on the thermal stability and morphology of 1,4-phenylenediamine-1-propylsilica xerogels. *Journal Of Sol-Gel Science And Technology*. 2005; 34(2):189-195.
- [88] EL-ASHGAR, NM., EL-NAHHAL, IM., CHEHIMI, MM., DELAMAR, M., BABONNEAU, F., LIVAGE, J., Extraction of metal ions ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$ ) using immobilized-polysiloxane iminobis(n-2-aminophenylacetamide) ligand system. *Journal Of Sol-Gel Science And Technology*. 2007; 41(1):3-10.
- [89] BAYTAK, S., TURKER, A.R., Determination of lead and nickel in environmental samples by flame atomic absorption spectrometry after column solid-phase extraction on Ambersorb-572 with EDTA, *Journal of*

*Hazardous Materials B*, 2006; 129: 130–136.

- [90] AKL, M.A.A., KENAWY, I.M.M., LASHEEN, R.R., Organically modified silica gel and flame atomic absorption spectrometry: employment for separation and preconcentration of nine trace heavy metals for their determination in natural aqueous systems, *Microchem. J.*, 2004; 78;143–156.

## **ÖZGEÇMİŞ**

1984 yılında Sakarya’ da doğdu. İlköğrenimini Adapazarı Atatürk İlköğretim Okulu’ nda, ortaokul ve lise öğrenimini ise Sakarya Anadolu Lisesi’ nde 2002 yılında tamamladı. 2002 yılında girdiği İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Bölümü’ nden 2006 yılında mezun oldu. Aynı yıl Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya EABD’da Yüksek Lisans öğrenimine başladı.