

**T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**TETA BAĞLI SİLİKA JEL İLE BAZI ESER  
ELEMENTLERİN ZENGİNLEŞTİRME ŞARTLARININ  
ARAŞTIRILMASI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Veysel GÜNEŞ**

**Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA**

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

**Mayıs 2007**

T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**TETA BAĞLI SİLİKA JEL İLE BAZI ESER  
ELEMENTLERİN ZENGİNLEŞTİRME ŞARTLARININ  
ARAŞTIRILMASI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Veysel GÜNEŞ**

**Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA**

**Bu tez 15/05/2006 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği ile kabul edilmiştir.**

**Y.Doç.Dr.Mustafa İMAMOĞLU Prof.Dr.Ali Osman AYDIN Prof.Dr.İ.Ayhan ŞENGİL**  
**Jüri Başkanı Üye Üye**

Bu alışma, Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi Komisyonu tarafından desteklenmiştir (Proje No: 2006.50.01.050).

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans öğrenimimde çalışmalarımı yönlendiren, maddi ve manevi desteğini esirgemeyen, bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım saygıdeğer danışman hocam Sayın Yard. 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 AYDIN olmak üzere tüm bölüm öğretim üyelerine teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarım sırasında yardımlarını gördüğüm Sayın Öğr. Gör. Mustafa ZENGİN'e ve Sayın Araş. Gör. Hülya DUYMUŐ'a ayrı ayrı 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.....	viii
ÖZET.....	x
SUMMARY.....	xi
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2.	
ZENGİNLEŞTİRME YÖNTEMLERİ.....	3
2.1. Ekstraksiyon.....	4
2.2. Çöktürme ve Birlikte Çöktürme.....	5
2.3. Buharlaştırma.....	6
2.4. Flotasyon.....	6
2.5. Sorpsiyon.....	7
BÖLÜM 3.	
SİLİKA JEL.....	10
3.1. Silisyum ve Silika Jel.....	10
3.2. Silika Jelin Modifiye Edilmesi.....	14
3.3. Silika Jele Bağlanmış Gruplar ve Zenginleştirilen Eser Elementler.....	19

## BÖLÜM 4.

MATERYAL VE METOD.....	29
4.1. Kullanılan Cihazlar.....	29
4.2. Kullanılan Kimyasallar.....	29
4.3. Deneysel Yöntem.....	30
4.3.1. TETA bağlı silika jelin hazırlanması.....	30
4.3.2. Zenginleştirme deneyleri.....	31
4.3.3. Çeşitli numunelerde tayinler.....	33

## BÖLÜM 5.

SONUÇLAR.....	36
5.1. TETA Bağlı Silika Jelde Elementel Analizler.....	36
5.2. Saf ve Modifiye Silika Jelin İnfrared Spektrumları.....	36
5.3. TETA Bağlı Silika Jel İle Yapılan Zenginleştirme Çalışmaları.....	40
5.3.1. Altın zenginleştirme deneyleri.....	40
5.3.1.1. pH'nın etkisi.....	40
5.3.1.2. Elüsyon çözeltisinin geri kazanıma etkisi.....	41
5.3.1.3. Akış hızının etkisi.....	42
5.3.1.4. Çözelti hacminin geri kazanıma etkisi.....	43
5.3.1.5. Matriks iyonlarının geri kazanıma etkisi.....	43
5.3.2. Paladyum zenginleştirme deneyleri.....	45
5.3.2.1. pH'nın etkisi.....	45
5.3.2.2. Elüsyon çözeltisinin geri kazanıma etkisi.....	47
5.3.2.3. Akış hızının etkisi.....	48
5.3.2.4. Çözelti hacminin geri kazanıma etkisi.....	48
5.3.2.5. Matriks iyonlarının geri kazanıma etkisi.....	50
5.3.3. Bakır zenginleştirme deneyleri.....	51
5.3.3.1. pH'nın etkisi.....	51
5.3.3.2. Elüsyon çözeltisinin geri kazanıma etkisi.....	53
5.3.3.3. Akış hızının etkisi.....	53
5.3.3.4. Çözelti hacminin geri kazanıma etkisi.....	54
5.3.3.5. Matriks iyonlarının geri kazanıma etkisi.....	55

5.3.4. Nikel zenginleştirme deneyleri.....	57
5.3.4.1. pH'nın etkisi.....	57
5.3.4.2. Elüsyon çözeltisinin geri kazanıma etkisi.....	58
5.3.4.3. Akış hızının etkisi.....	59
5.3.4.4. Çözelti hacminin geri kazanıma etkisi.....	60
5.3.4.5. Matriks iyonlarının geri kazanıma etkisi.....	61
5.3.5. Optimum şartlarda Au (III), Pd (II), Cu (II) ve Ni (II) % geri kazanım kesinliği.....	62
5.3.6. Au (III), Pd (II), Cu (II) ve Ni(II) iyonlarının gözlenebilirlik sınırları.....	63
5.4. Çeşitli Numunelerde Au (III), Pd (II), Cu (II) ve Ni (II) Tayinleri..	63
5.4.1. Sentetik deniz suyunda Cu (II) ve Ni (II) tayini.....	64
5.4.2. Sakarya nehri suyunda Cu (II) ve Ni (II) tayini.....	64
5.4.3. Platin cevherinde Au (III) ve Pd (II) tayini .....	65
BÖLÜM 6.	
TARTIŞMA VE ÖNERİLER.....	66
KAYNAKLAR.....	68
ÖZGEÇMİŞ.....	98

## 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
t	: İstatistiksel parametre
s	: Numune standart sapması
N	: Ölçüm sayısı
TETA	: Trietilentetramin
AAS	: Atomik Absorpsiyon Spektrometresi



## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 3.1	SiO <sub>2</sub> nin kristal yapısı.....	10
Şekil 3.2	Silika jelin yüzeyindeki hidroksil grupları.....	12
Şekil 3.3	Silika jelin suyu çok tabakalı olarak adsorplaması.....	12
Şekil 3.4	Silika jelin dehidrasyon ve dehidroksilasyonu.....	13
Şekil 4.1	Elementlerin zenginleştirilmesinde kullanılan kolon.....	32
Şekil 5.1	Saf silika jelin IR spektrumu.....	37
Şekil 5.2	3-Kloropropil bağlı silika jelin IR spektrumu.....	38
Şekil 5.3	TETA bağlı silika jelin IR spektrumu.....	39
Şekil 5.4	Au (III) geri kazanımının pH ile değişimi.....	41
Şekil 5.5	Çözelti hacmi ile Au (III) geri kazanımının değişimi.....	44
Şekil 5.6	Pd (II) geri kazanımının pH ile değişimi.....	46
Şekil 5.7	Çözelti hacmi ile Pd (II) geri kazanımının değişimi.....	49
Şekil 5.8	Cu (II) geri kazanımının pH ile değişimi.....	52
Şekil 5.9	Çözelti hacmi ile Cu (II) geri kazanımının değişimi.....	55
Şekil 5.10	Ni (II) geri kazanımının pH ile değişimi.....	58
Şekil 5.11	Çözelti hacmi ile Ni (II) geri kazanımının değişimi.....	60

## TABLolar LİSTESİ

Tablo 3.1	Silika jeldeki OH gruplarının kurutma sıcaklığı ile değişimi.....	13
Tablo 3.2	Silika jele bağlanmış gruplar ve zenginleştirilen eser elementler.....	19
Tablo 4.1	Alevli atomik absorpsiyon spektrometresinde elementlerin ölçüm koşulları.....	29
Tablo 4.2	Platin cevherinin bileşimi.....	34
Tablo 4.3	Sentetik deniz suyunun bileşimi.....	35
Tablo 5.1	TETA bağlı silika jelde C, H, N elementlerinin miktarları.....	36
Tablo 5.2	pH'nın Au (III) geri kazanımına etkisi.....	40
Tablo 5.3	Elüsyon çözeltisinin Au (III) geri kazanımına etkisi.....	42
Tablo 5.4	Akış hızının Au (III) geri kazanımına etkisi.....	42
Tablo 5.5	Çözelti hacminin Au (III) geri kazanımına etkisi.....	43
Tablo 5.6	Alkali ve toprak alkali metallerin Au (III) geri kazanımına etkisi.....	44
Tablo 5.7	Ağır metallerin Au (III) geri kazanımına etkisi.....	45
Tablo 5.8	pH'nın Pd (II) geri kazanımına etkisi.....	46
Tablo 5.9	Elüsyon çözeltisinin Pd (II) geri kazanımına etkisi.....	47
Tablo 5.10	Akış hızının Pd (II) geri kazanımına etkisi.....	48
Tablo 5.11	Çözelti hacminin Pd (II) geri kazanımına etkisi.....	49
Tablo 5.12	Alkali ve toprak alkali metallerin Pd (II) geri kazanımına etkisi.....	50
Tablo 5.13	Ağır metallerin Pd (II) geri kazanımına etkisi.....	51
Tablo 5.14	pH'nın Cu (II) geri kazanımına etkisi.....	52
Tablo 5.15	Elüsyon çözeltisinin Cu (II) geri kazanımına etkisi.....	53

Tablo 5.16	Akış hızının Cu (II) geri kazanımına etkisi.....	54
Tablo 5.17	Çözelti hacminin Cu (II) geri kazanımına etkisi.....	54
Tablo 5.18	Matriks iyonlarının Cu (II) geri kazanımına etkisi.....	56
Tablo 5.19	pH'nın Ni (II) geri kazanımına etkisi.....	57
Tablo 5.20	Elüsyon çözeltisinin Ni (II) geri kazanımına etkisi.....	59
Tablo 5.21	Akış hızının Ni (II) geri kazanımına etkisi.....	59
Tablo 5.22	Çözelti hacminin Ni (II) geri kazanımına etkisi.....	60
Tablo 5.23	Matriks iyonlarının Ni (II) geri kazanımına etkisi.....	61
Tablo 5.24	Optimum şartlarda % geri kazanım kesinliği.....	62
Tablo 5.25	İncelenen elementler için gözlenebilme sınırları.....	63
Tablo 5.26	Sentetik deniz suyunda TETA-SG ile Cu (II) ve Ni (II) tayini.....	64
Tablo 5.27	Sakarya nehri suyunda TETA-SG ile Cu (II) ve Ni (II) tayini.....	64
Tablo 5.28	Platin cevherinde Au (III) ve Pd (II) tayini sonuçları.....	65

## ÖZET

Anahtar Kelimeler: Zenginleştirme, eser element, silika jel, trietilentetramin, modifikasyon, altın, paladyum, bakır, nikel, atomik absorpsiyon spektrometresi

Bu çalışmada, trietilentetramin bağlı silika jel (TETA-SG) sentezlendi. Sentezlenen modifiye silika jel elementel analiz ve FT-IR spektroskopisi ile karakterize edildi.

Sentezlenen modifiye silika jel ile kolon yöntemi kullanılarak Au (III), Pd (II), Cu (II) ve Ni (II) elementlerinin zenginleştirilme şartları incelendi. Çözelti pH'ı, çözelti hacmi, akış hızı, elüsyon çözeltisi türü ve matriks iyonları gibi faktörlerin etkileri çalışıldı. Optimum zenginleştirme koşulları belirlendi. Geliştirilen metot, bakır ve nikel tayini amacıyla sentetik deniz suyu ve nehir suyuna uygulandı. Ayrıca bu yöntem altın ve paladyum tayini amacıyla standart referans madde olan cevher numunesine uygulandı. Eser elementlerin analizi için Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi cihazı kullanıldı.

# **INVESTIGATION OF PRECONCENTRATION CONDITIONS OF SOME TRACE ELEMENTS USING A TETA BONDED SILICA GEL**

## **SUMMARY**

**Key words:** Preconcentration, trace elements, silica gel, triethylenetetramine, modification, gold, palladium, copper, nickel, atomic absorption spectrometry

In this study, triethylenetetramine bonded silica gel (TETA-SG) was synthesized. The modified silica gel was characterized by elemental analysis and FT-IR spectroscopy.

Preconcentration conditions of Au (III), Pd (II), Cu (II) and Ni (II) elements with the synthesized modified silica gel were investigated using column technique. 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. Developed method was applied to the synthetic sea water and river water for copper and nickel analysis. Furthermore, the method was applied to the ore sample which is a standard reference material for gold and palladium analysis. Flame Atomic Absorption Spectrometry was used for analysis of trace elements.

## BÖLÜM 1. GİRİŞ

İnsan ve diğer canlı türlerinin yaşam fonksiyonlarını devam ettirebilmeleri için eser elementlerin miktarlarının besin zincirinde, kullandıkları eşyalarda ve maruz kaldıkları çevrede belli sınırlar içinde bulunması hayati bir önem arz etmektedir. Son yıllarda sanayileşmedeki hızlı büyüme sonucu çevre kirliliğindeki artışın insan ve diğer canlıların sağlıklarını tehlikeye atacak düzeye ulaşması, eser elementlerin analizinin önemini bir kat daha attırmaktadır [1].

Analitik kimyada en çok çalışılan konuların başında eser elementlerin analizi gelmektedir. Büyük önem arz eden eser elementlerin analizlerinde doğru ve kesin değerler elde edilmesinde bazı zorluklar ortaya çıkarabilir. Bu zorlukları kısaca; eser elementin derişiminin tayin sınırı altında olması ve eser elementin tayini yapılan ortamda girişime neden olabilecek matriks bileşenlerinin bulunması olarak sayabiliriz. Ortaya çıkan zorlukların giderilmesi için ya alet tekniğini geliştirmek ya da analiz öncesi ön işlemler yapmak gerekir. Alet tekniğinin geliştirilmesi, analiz öncesi yapılan ön işlemlerle karşılaştırıldığında dezavantajlı olarak görülür. Dezavantajlar olarak yüksek maliyet ve yüksek teknoloji sayılabilir [2].

Analiz öncesi yapılan işlemlerin başında zenginleştirme gelmektedir. Zenginleştirme, eser elementin büyük bir hacimden küçük bir hacme alınarak konsantrasyonunun artırılması işlemidir. Zenginleştirme ile eser elementin konsantrasyonunun artırılması yanında matriks bileşenlerinden ayrılması da sağlanır. Yaygın olarak kullanılan ve araştırılan zenginleştirme yöntemleri arasında ekstraksiyon, çöktürme ve birlikte çöktürme, buharlaştırma, flotasyon ve sorpsiyon gibi çeşitli yöntemler sayılabilir. Sorpsiyon yönteminde sorbent olarak aktif karbon, şelat reçineleri, iyon değiştirici reçineler ve çeşitli polimerler kullanılır [3-5].

Bu çalışmada, sorpsiyon metoduyla zenginleştirmede sorbent olarak kullanılmak üzere trietilentetramin bağı silika jel (TETA-SG) sentezlenerek elementel analiz ve FT-IR spektroskopisi ile karakterize edildi. Modifiye silika jel ile kolon yöntemi kullanılarak Au (III), Pd (II), Cu (II) ve Ni (II) elementlerinin zenginleştirilme şartları incelendi. Çözelti pH'ı, çözelti hacmi, akış hızı, elüsyon çözeltisi türü ve matriks iyonları gibi faktörlerin etkileri incelenerek uygun zenginleştirme şartları belirlendi. Geliştirilen zenginleştirme yöntemi ile cevherde altın ile paladyum, su numunelerinde ise bakır ve nikel tayini yapıldı. Elementlerin analizinde ise Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi cihazı kullanıldı.

## BÖLÜM 2. ESER ELEMENTLERİN ZENGİNLEŞTİRİLMESİ

Eser element analizi, 19. Yüzyılın sonlarından başlanılarak günümüze kadar gelen önemli çalışma konularının başında yer almaktadır. Tarihte ilk eser element analizi, 1879 yılında Gutzeit tarafından Marsh metodu esas alınarak yapılan arsenik tayini olmuştur [2,6].

Eser elementlerin zenginleştirilmesi, teknolojideki hızlı büyüme, yüksek saflıkta maddeye olan ihtiyaç, atmosfer, toprak ve sudaki eser elementlerin miktarının belli değerlerde olmasının canlılar açısından önemi ile analitik kimyada büyük gelişme kaydeden konuların başında yer almaktadır. Eser elementin konsantrasyon aralığı  $10^{-2} - 10^{-6}$  olarak, ultra eser elementin konsantrasyon aralığı ise  $10^{-6}$ 'nın altında olarak kabul edilmektedir [1,6].

Eser elementlerin zenginleştirilmesinde, zenginleştirmenin verimliliği geri kazanım ve zenginleştirme katsayısı terimleri ile ifade edilir. Zenginleştirme verimliliği ölçüsü olan geri kazanım (R), eser elementin ikinci ortama alınan miktarının numunedeki başlangıç miktarına oranı olarak ifade edilir ve

$$\%R = \frac{q_c}{q_s} \cdot 100 \quad (2.1)$$

şeklinde formülü yazılabilir [7, 8]. Burada;  $q_c$  eser elementin ikinci ortamdaki,  $q_s$  ise eser elementin numunedeki miktarıdır. Geri kazanma verimi, zenginleştirme esnasındaki buharlaşma veya kullanılan cam ve plastik malzemelerdeki adsorpsiyonla düşebilir.



Zenginleştirme verimliliğinin diğer bir ölçüsü olan zenginleştirme katsayısı;

$$K = \frac{\frac{q_c}{Q_c}}{\frac{q_s}{Q_s}} = R \cdot \frac{Q_s}{Q_c} \quad (2.2)$$

eşitliği ile verilir. Burada;  $Q_s$  matriksin numunedeki,  $Q_c$  ise ikinci ortamdaki miktardır [8, 9].

Eser elementlerin zenginleştirilmesi işlemlerinde iki ayırma yöntemi uygulanır. Matriks uzaklaştırılır veya eser element uzaklaştırılır. Matriks uzaklaştırılarak yapılan ayırma işlemi, asıl bileşen en fazla bir yada iki element içeriyorsa düşünülür. Eğer daha fazla element içeriyorsa ayırma güç olacağından ve eser elementi sürükleyebileceğinden tercih edilmez. Eser elementin uzaklaştırılması daha yaygın kullanılır [9].

Eser elementlerin zenginleştirilmesinde kullanılan başlıca yöntemler; ekstraksiyon, çöktürme ve birlikte çöktürme, buharlaştırma, flotasyon ve sorpsiyondur [3-9].

## 2.1. Ekstraksiyon

Ekstraksiyon yöntemi basitliği ve hızlı uygulanabilir olması sebebiyle eser element analizlerinde geniş bir yer tutar. Ekstraksiyon; çözünen maddenin birbirine karışmayan iki sıvı faz arasındaki dağılımına dayanır [10]. Genellikle eser element uygulamalarında fazlardan biri su, diğeri ise organik çözücüdür. Organik çözücüdeki toplam çözünen madde miktarının sulu fazdaki toplam çözünen madde miktarına oranı dağılım katsayısı olarak ifade edilir.

$$K_d = \frac{\sum C_o}{\sum C_w} \quad (2.3)$$

Burada;  $K_d$  dağılma katsayısını,  $\sum C_o$  organik fazdaki toplam çözünen madde miktarını,  $\sum C_w$  sulu fazdaki toplam çözünen madde miktarını göstermektedir [8, 9].

Ekstraksiyon yönteminde dağılım katsayısını pH, metal iyonu, sulu fazda meydana gelen yan reaksiyonlar, şelat oluşturan bileşiğin özellikleri, çözücünün türü ve sıcaklık etkiler [6].

Eser elementleri ekstrakte etmek amacıyla kullanılan bileşikler sekiz grup altında toplanabilir [6,8];

- a.  $\beta$ -Diketonlar: Asetilaseton (AA), tiyoniltrifloroaseton (TTA), dibenzoilmetan (DBM), 1-fenil-3-metil-4-benzoil-5-pirazolon (PMBP),
- b. 8-Hidroksikinolin ve türevleri: 8-Hidroksikinolin, 2-metil-8-hidroksikinolin, 5,7-dikloro-8-hidroksikinolin, 8-merkaptokinolin,
- c. Nitroarilhidroksilaminler: Kupferon (N-nitro N-fenilhidroksilaminin amonyum tuzu), hidroksiamik asit, N-benzoil N-fenilhidroksilamin,
- d. Ditizon,
- e. Ditiyokarbamatlar: Sodyumdietilditiyokarbamat (NaDDTC),
- f. Organofosfor bileşikleri: Organofosforik asitler (örneğin, monoalkil fosforik asit), trialkilfosfat bileşikleri (örneğin, tri-n-butilfosfat), fosfinoksit bileşikleri (örneğin, tri-n-oktilfosfinoksit),
- g. Halojenürler,
- h. Makrosiklik bileşikler.

## 2.2. Çöktürme ve Birlikte Çöktürme

Eskiden beri kullanılan zenginleştirme ve ayırma metotlarından biri olan çöktürme, çözeltideki bileşenlerin farklı çözünürlüklere sahip olmaları esasına dayanır. Çöktürme için; kuvvetli ve zayıf asit tuzları, bazı elementel maddeler ve şelat yapıcı organik maddeler kullanılır. Çözelti bileşimi, pH ve sıcaklık çöktürme ile yapılan zenginleştirme işlemini etkileyen faktörlerdendir [1].

Çöktürme ile zenginleştirme yöntemi ya matriksin ya da eser elementin çöktürülmesi olmak üzere iki şekilde uygulanır. Matriks çöktürülmesi; fazla reaktif tüketimi,

işlemin uzunluğu ve eser elementlerin çökeltinin üzerinde toplanmasıyla eser element miktarında kayıpların olması gibi dezavantajlarından dolayı çok sık kullanılan bir yöntem değildir. Genelde eser elementlerin çöktürülmesi tercih edilmektedir [6].

Birlikte çöktürme ise istenilen şartlarda çökmeyen maddenin başka bir çökelek üzerinde toplanarak çöktürülmesidir. Birlikte çöktürme; adsorpsiyon, çökelek içinde hapsolma, izomorf karışık kristalizasyon ve karışık kimyasal bileşik oluşturma ile meydana gelir. Birlikte çöktürme yönteminde eser elementleri çökmesini sağlayan bileşiklere toplayıcı adı verilir. Toplayıcıların saf olması, kolay bulunması, istenilen elementi çöktürüp matriks elementlerini çöktürmemesi ve matriks çözeltisinden kolayca ayrılabilir olması toplayıcılarda aranan özelliklerdir. Bu yöntemde kullanılan çöktürücüleri organik ve inorganik olmak üzere ikiye ayırabiliriz. İnorganik çöktürücüler, çeşitli metallerin hidroksit, sülfür ve fosfat bileşikleridir. Organik çöktürücüler ise daha çok şelat oluşturan bileşikler kullanılır. Bunlar; ditiyokarbamat ve türevleri, butilksantant, 8-hidroksikinolin ve ditizon örnek verilebilir [6,8].

### **2.3. Buharlaştırma**

Buharlaştırma ile zenginleştirme işlemi eser element ile matriksin uçuculuk farkının büyük olmasından yararlanılarak yapılır. Metallerin uçurma ile zenginleştirilmesi pek tercih edilmez. Bu yöntemin birçok dezavantajı bulunmaktadır. Bunları; çalışma süresinin uzunluğu, tayin edilen elementin buharlaşması ve tayindeki katı madde içeriği çok olmasından dip kısmında çökelek oluşarak eser elementin tuzlarının da çökmesi olarak sayabiliriz [6,9].

### **2.4. Flotasyon**

Flotasyon, çözeltide bulunan katı partikülün, kolloidlerin ve çökeleğin gaz kabarcıkları yardımıyla çözelti yüzeyine alınması olarak tarif edilir. Hidrofobik maddeler kolaylıkla gaz kabarcıklarına yapışarak yüzeye çıkarlar, ancak hidrofilik maddelerin ayrılması için bir yüzey aktif madde muamele edilerek hidrofobik özellik kazandırılarak işlem gerçekleştirilir. Çözeltinin pH'sı, iyonik şiddeti, sıcaklık, gaz

akış hızı ve çözeltinin konsantrasyonu flotasyon işleminin verimliliğini etkileyen faktörlerdir. Flotasyon yönteminde Fe (OH)<sub>3</sub>, Al (OH)<sub>3</sub> gibi inorganik çöktürücüler ile ditizon, 1-nitroso-2-naftol, 2-merkaptobenzimidazol, tiyoanilid gibi organik çöktürücüler ve sodyum dodesil sülfonat, dodesilamin, okta desilamin, sodyumoleat gibi yüzey aktif maddeler kullanılır [8, 9].

## 2.5. Sorpsiyon

Gaz yada sıvı fazda bulunan iyon veya moleküllerin bir katı tarafından tutulmasına dayanan sorpsiyon yöntemi üçe ayrılır. Bunlar; adsorpsiyon, absorpsiyon ve kemisorpsiyondur. Adsorpsiyon, gaz veya çözülmüş maddenin katı veya sıvı materyal yüzeyine tutunmasıdır. Absorpsiyon, gaz veya çözülmüş maddenin katı veya sıvı materyal içine nüfuz etmesi olayıdır. Kemisorpsiyon ise, gaz veya çözülmüş maddenin katı veya sıvı materyal yüzeyine kimyasal bağ oluşturarak tutunmasıdır.

Gaz veya çözülmüş maddenin katı veya sıvı yüzeyinde tutunmasına ait bağıntılara adsorpsiyon izotermi denir. Çözeltideki maddelerin adsorpsiyonu ile ilgili olanlara Freundlich ve Langmuir izotermi denir. Freundlich izotermi;

$$\frac{x}{m} = kC^n \quad (2.4)$$

eşitliği ile ifade edilir. Burada; m adsorban miktarı, x adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı, C konsantrasyon, k ve n ise Freundlich sabitlerini ifade etmektedir.

Langmuir izotermi ise;

$$\frac{C}{x/m} = \frac{1}{KX_m} + \frac{1}{X_m} C \quad (2.5)$$

eşitliği ile ifade edilir. Burada; C konsantrasyon,  $x$  m gram adsorban tarafından adsorplanan miktar,  $X_m$  adsorbe olan maddenin maksimum miktarı ile ilgili olan sabit, K adsorbe olan maddenin bağlanması ile ilgili olan sabittir [11-13].

Sorpsiyon yöntemi ile zenginleştirme üç yolla yapılmaktadır. Bunlar; beç, kolon ve filtrasyon yöntemleridir. Beç metodunda belirli miktar çözeltiye belirli miktar sorbent katılarak belirli bir süre çalkalanır. Sorbent çözülden filtre edilerek ayrılır. Beç yönteminde maddenin sorpsiyonuna, çözeltinin pH'ı ve sorbent ile temas süresi etki eder. Bu metodun alıkonma veriminin yüksek olmaması, madde kaybına neden olması ve tekrarlanabilirliğinin az olması gibi dezavantajları bulunmaktadır. Filtrasyon yöntemi ince tabaka halindeki sorbent yada sorbentle kaplanmış süzgeç kağıdından çözelti geçirilir. Sonra tutulan madde uygun bir çözelti ile desorbe edilir. Kolon yöntemi analitik uygulamalarda daha çok tercih edilir. Bu yöntemde ise belirli miktardaki sorbent kolona yerleştirilir, çözelti sorbent ile doldurulmuş kolondan geçirilir ve uygun bir çözelti ile elüe edilir. Kolon yönteminin verimliliğini çözeltinin pH'ı, akış hızı, elüsyon çözeltisinin türü ve matriks iyonları etki eder [4, 8].

Sorpsiyon yönteminde kullanılan sorbentlerin başlıcaları aktif kömürler, sentetik iyon değiştiriciler, gözenekli organik polimerler, selüloz ve kitin gibi doğal polimerlerdir.

Büyük yüzey alanına sahip olan aktif kömür, karbonca zengin maddelerdir. Bileşimi; % 80-95 karbon, % 1-8 oksijen, % 0,6-3 hidrojen, % 0-0,6 azot ve % 0-0,3 kükürt içerir. Aktif kömür, karbonca zengin maddenin su buharı, çinko klorür veya sodyum fosfat gibi kimyasallar ile muamele edilerek inert atmosferde kalsinasyonu ile elde edilir. Aktif kömür ile zenginleştirme çalışmaları ortama kompleksleştirici katılarak ve katılmaksızın iki şekilde gerçekleştirilir. Kompleksleştirici olarak ditizon, ditiyokarbamat türevleri, 8-hioksikinolin gibi şelat oluşturan bileşikler kullanılır [14-16].

İyon değiştiriciler toz halinde, gözenekli, tersinir olarak değişebilen iyonları taşıyan ve iyon değişimi esnasında yapısı bozulmayan maddelerdir. İyon değiştiriciler inorganik ve organik esaslı olabilir. İnorganik iyon değiştiriciler doğal ve sentetik

olmak üzere ikiye ayrılır. Doğal inorganik iyon değiştiricilere killer ve zeolit mineralleridir. Sentetik iyon değiştiricilere ise metal oksitleri, metal tuzları ve hidropoli asit tuzlarıdır.

Sentetik iyon değiştiriciler ana iskelet yapı ve iyon değişimine uygun fonksiyonel gruplardan meydana gelmektedir. Sentezi polimerizasyon ile iskeletin oluşturulması ve iyon değişimi yapan fonksiyonel grubun bağlanması ile gerçekleşir. Bu tip sorbentler reçine olarak da adlandırılır [1,17].

İyon değiştiriciler içerdikleri fonksiyonel gruplara göre ikiye ayrılır. Katyon değişimi iyon değiştiricideki asidik grup üzerinden gerekleşiorsa bunlara katyonik veya asidik iyon değiştiriciler adı verilir. Fonksiyonel grubun yapısına göre de zayıf ve kuvvetli asit olmak üzere sınıflandırılır. Fenolik ve karboksilik asit türevlerinden oluşan fonksiyonel grupları içeren iyon değiştiriciler zayıf asidi, sülfon(-SO<sub>3</sub>H) grubu içeren iyon değiştiriciler kuvvetli asidik iyon değiştiricilerdir. Anyon değişimi iyon değiştiricideki bazik grup tarafından gerekleşiorsa bunlara anyonik veya bazik iyon değiştiriciler denir. Fonksiyonel grubun yapısına göre de zayıf ve kuvvetli bazik olmak üzere sınıflandırılır. Amin yada türevlerinden oluşan fonksiyonel grup içeren iyon değiştiriciler zayıf bazik, kuvvetli bazikler ise OH<sup>-</sup> veya Cl<sup>-</sup> formundadır [18].

Sorpsiyon ile zenginleştirmede gözenekli polimerler de sorbent olarak yaygın bir şekilde kullanılır. Bunlara rnek olarak polistirendivinilbenzen kopolimerleri (Amberlit XAD-1, XAD-2 ve XAD-4), metilmetakrilat esaslı kopolimerler (Amberlit XAD-7, SM-7) ve poliklorotrifloroetilen verilir. XAD reçineleri ile eser elementlerin zenginleştirilmeleri, metallerin sulu fazda kompleksleri oluşturulup adsorplanması ile yapılır. Mn(II), Fe(II), Co(II), Cu(II), Cd(II), Zn(II), Pb(II) ve Ni(II) iyonlarının 8-hidroksikinolin ile kompleks oluşturulduktan sonra XAD-2000 reçinesiyle zenginleştirilmesi örnek verilebilir [19].

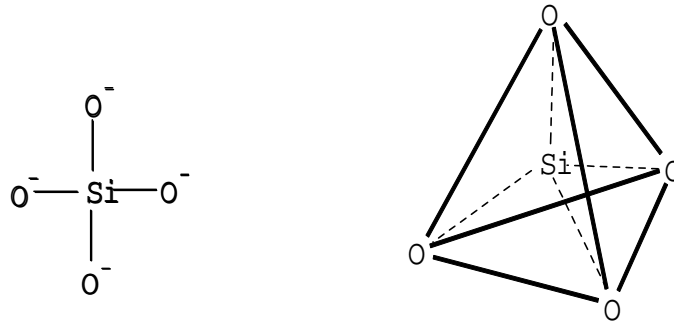
## BÖLÜM 3. SİLİKA JEL

### 3.1. Silisyum ve Silika Jel

Silisyum elementi, yer kabuğunun yaklaşık % 28 ini oluşturmaktadır. Ayrıca doğada oksijenden sonra en fazla bulunan elementtir. Silisyum doğada serbest olarak değil de kuvars ( $\text{SiO}_2$ ), çeşitli silikat ve aluminosilikat bileşikleri halinde bulunmaktadır.

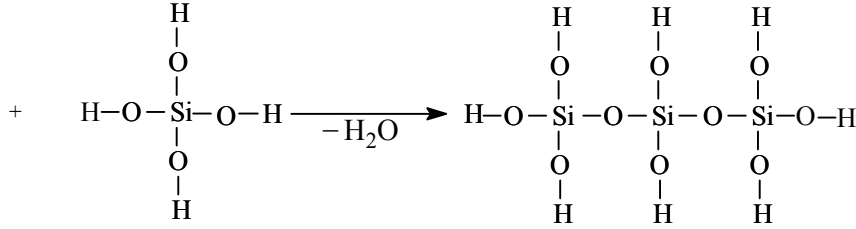
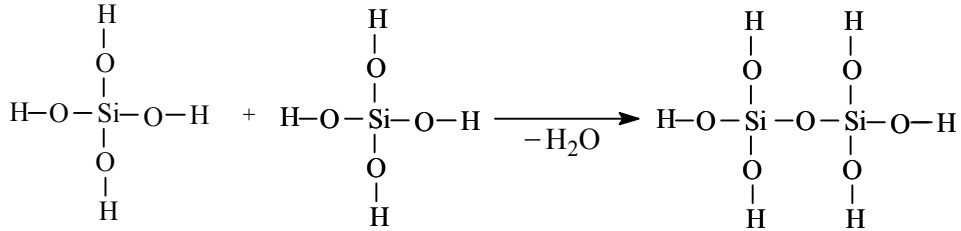
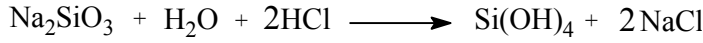
Elementel silisyum,  $\text{SiO}_2$  nin kok kömürü, karpit veya alüminyum ile indirgenmesi ile ya da  $\text{SiCl}_4$  ün bir metal ile indirgenmesiyle elde edilir [20].

Silisyumun en çok bilinen kararlı oksidi, formülü  $\text{SiO}_2$  şeklinde yazılan silisyum dioksit olup, silis (kuvars) olarak adlandırılır [21]. Kuvars tabiatta nadir olarak beyaz, daha çok demirle kirletilmiş olarak sarı renkte bulunur. Kuvarsın yeryüzü hareketleriyle öğütülmesi ve yağmurlarla yıkanması ile kum oluşur [22].  $\text{SiO}_2$ , karbon dioksit ( $\text{CO}_2$ ) gibi yazılmasına rağmen, silisyum karbon gibi ( $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ ) çift bağlar yapmaz.  $\text{SiO}_2$  deki her bir silisyum dört oksijen atomu ile çevrili olup, her oksijen atomu da aynı zamanda bir diğer silisyum atomuna bağlıdır [21].  $\text{SiO}_2$  nin Şekil 3.1 de gösterildiği gibi düzgün dörtyüzlü bir kristal yapısı vardır [23].



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

Silika jel, 1861 yılında Sir Thomas Graham tarafından keşfedilmiştir. Graham, sodyum silikatın sudaki çözeltisi ile hidroklorik asidi karıştırarak elde ettiği silika solunu diyaliz ederek silika jeli hazırlamıştır [22]. Bugün de silika jel hemen hemen aynı yolla Patrick prosesiyle üretilmektedir. Bu süreçte yıkanıp temizlenmiş kum sodyum karbonat ile 700°C sıcaklıkta muamele edilerek sodyum silikat elde edilir. Sodyum silikat çözeltisi ile hidroklorik asit reaksiyona sokulur ve silisik asit oluşur. İki mol silisik asitten bir mol su çıkması şeklinde yürüyen reaksiyonlar sonucu polimerik silisik asit oluşur. Sodyum silikattan itibaren olayın reaksiyonları şöyle yazılabilir.

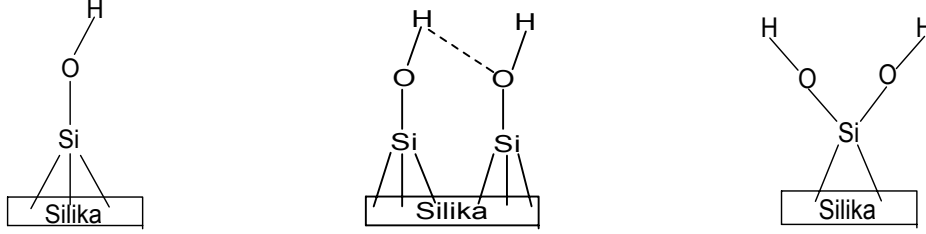


Belirtilen reaksiyonun devam etmesi sonucu polimer büyüyerek kümeler oluşturur. Böylece çözelti jelleşmeye başlar. Oluşan jeller dinlenmeye bırakılır. Sonra yıkanır, kurutulur ve istenilen büyüklükte öğütülür. Silika jelin üretiminde reaksiyon sıcaklığı, jelleşme anında reaksiyon karışımının pH sı, oluşan jelin yıkanma ve öğütülme şartları gibi faktörler elde edilen silika jelin gözenek çapını, gözenek hacmini, yüzey alanını, tanecik büyüklüğünü etkiler [22,24].

Silika jel, yüzeyinde hidroksil (silanol, Si-OH) grupları içeren, büyük bir yüzey alanına sahip, oldukça gözenekli bir materyaldir. Yüzeydeki hidroksil grupları

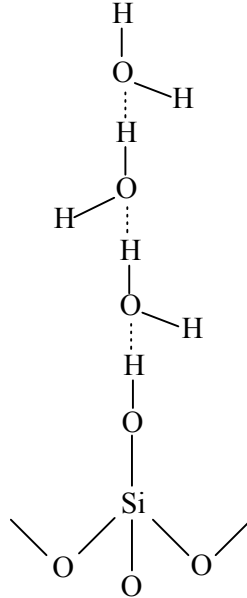


fiziksel olarak adsorplanmış su molekülleri olmayıp, kimyasal olarak bağlıdır. Silika jelin yüzey kimyası ve reaktivitesi esas olarak bu yüzey hidroksil gruplarına bağlıdır. Silika jelin yüzeyindeki hidroksil grupları Şekil 3.2 de gösterildiği gibi üç halde bulunabilir [25].



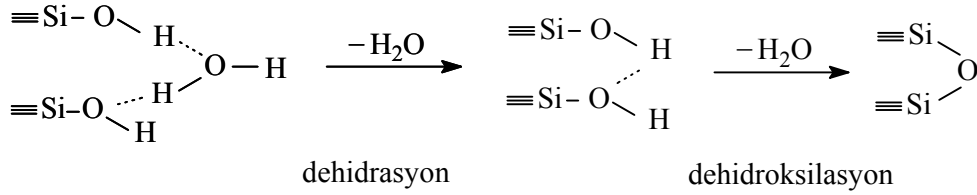
Şekil 3.2 Silika jelin yüzeyindeki hidroksil grupları

Silika jelin su adsorplama kapasitesi yüksektir. Suyun silika jele adsorplanması çok tabakalı adsorpsiyon ile açıklanabilir (Şekil 3.3). İkinci ve üçüncü tabakadaki adsorplanmış su zayıf olarak tutunur ve silika jelin 120°C ye ısıtılması ile kopar. Birinci tabakadaki su daha kuvvetli tutunur ve silika jelin ancak 150-200°C ye ısıtılması ile kopar [22,26].



Şekil 3.3 Silika jelin suyu çok tabakalı olarak adsorplaması

Silika jelin ısıtılmasıyla adsorplanmış suyun buharlaşmasından (dehidrasyon) sonra -OH grupları kopar ki buna dehidroksilasyon denir. Reaksiyonlar Şekil 3.4 de gösterildi.



Şekil 3.4 Silika jelin dehidrasyon ve dehidroksilasyonu

Değişik sıcaklıklarda vakumda kurutulmuş silika jel örneklerindeki hidroksil miktarlarının değişimi Tablo 3.2 de gösterilmiştir [27].

Tablo 3.1 Silika jeldeki OH gruplarının kurutma sıcaklığı ile değişimi

Kurutma Sıcaklığı (K)	Silanol Sayısı (OH grubu / nm <sup>2</sup> )
473	4.60
573	3.55
673	2.35
773	1.80
873	1.50
973	1.15
1073	0.70

### 3.2. Silika Jelin Modifiye Edilmesi

Silika jelin ağır metal adsorplama özellikleri zayıftır. Bu nedenle silika jel, metal iyonları ile şelat oluşturabilen organik fonksiyonel gruplar ile modifiye edilmektedir. Silika jelin modifikasyonu, fonksiyonel grubun

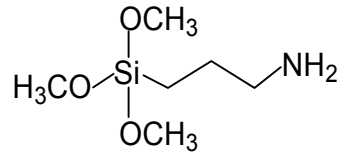
- a. yüzeyde adsorpsiyon, hidrojen bağı oluşumu, elektrostatik ve diğer etkileşimler ile tutunması ya da
- b. yüzeye kovalent olarak bağlanması ile gerçekleştirilmektedir [28].

Fonksiyonel grubun silika jelin yüzeyinde fiziksel olarak tutunmasına (a yöntemi) impegrenasyon da denilmektedir. Bu yöntemde organik fonksiyonel grup içeren bileşik, 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 yöntemde organik fonksiyonel grubun sahip olması gereken özellikler şöyle sıralanabilir;

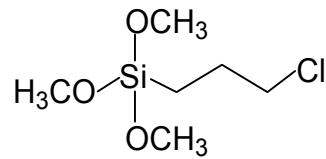
- a. suda çözünmemeli,
- b. düşük kaynama noktasına sahip çözücülerde büyük bir çözünürlüğü olmalı,
- c. düşük pH'daki çözeltilerde yapısı bozulmamalı,
- d. metaller ile çözünmeyen kompleksleri hızlı oluşturmali [29].

8-Hidroksikinolin, p-dimetilaminobenzilidinrodanin, 2-merkaptobenzotiyazol, tiyoanilid (2-merkaptο-n-2-naftilasetamid), 2,5-dimerkaptο-1,3,4-benzotiyazol, 1-nitroso-2-naftol, gibi bir çok değişik fonksiyonel grubun impegrenasyonu ile değişik modifiye silika jeller hazırlanmıştır [29].

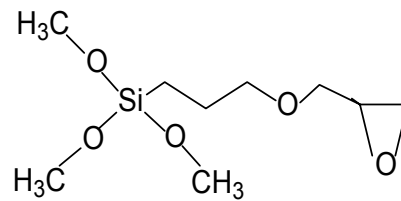
Silika jelin modifiye edilmesinde ikinci yöntem olan fonksiyonel grupların silika jelin yüzeyine kovalent olarak bağlanması, silika jelin yüzeyindeki silanol gruplarının reaksiyonu ile yapılmaktadır. Bu amaç için bir çok reaksiyon türü olmakla beraber organik fonksiyonel grupların silika jelle bağlanması için en uygun reaktifler alkoksisilan bileşikleridir [22,24,26]. Alkoksisilan bileşiklerinin genel formülü  $(R_1O)_3-Si-R_2$  şeklindedir. Burada  $R_1$  metil ya da etil grubu,  $R_2$  ise fonksiyonel gruptur [27,30]. Ticari olarak satılan bazı alkoksisilan bileşiklerin yapıları şöyledir[31].



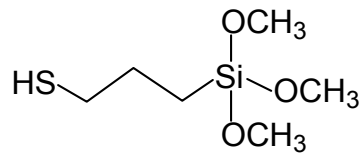
(3-Aminopropil)trimetoksisilan



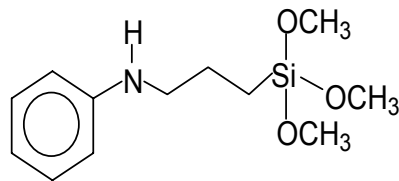
(3-Kloropropil) trimetoksisilan



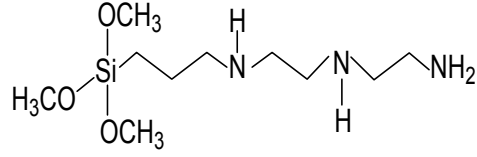
(3-Glisidoksi)propil)trimetoksisilan



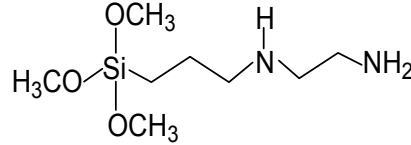
(3-Merkaptopropil)trimetoksisilan



Trimetoksi[3-(fenilamino)propil]silan

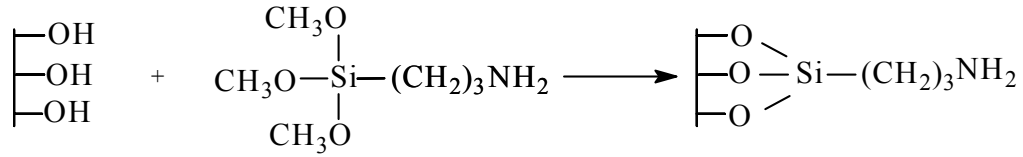


3-[2-(2-Aminoetilamino)etilamino]propil-trimetoksisilan



[3-(2-Aminoetilamino)propil]trimetoksisilan

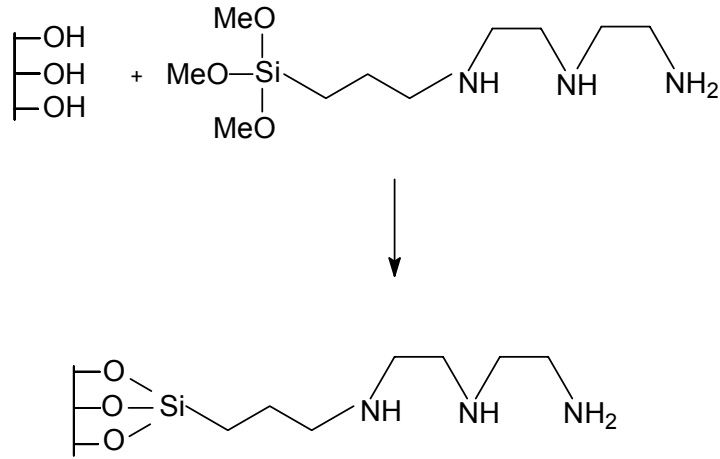
Alkoksisisilan bileşiği ile silika jelin reaksiyonuna sililasyon ve sililleşme reaksiyonu denir. Bu reaksiyon şu şekilde yazılabilir [32].



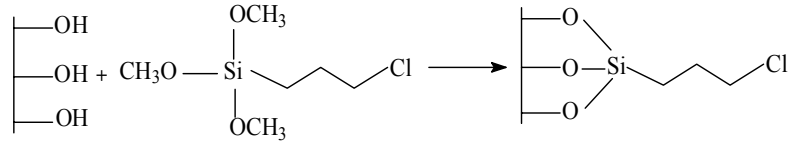
Sililasyon reaksiyonu sulu ya da susuz (kuru) ortamda yapılabilir [26,33,34]. Sulu ortamdaki reaksiyona, silika jelin viniltrietoksisilan ile modifiye edilmesi örnek olarak verilebilir. Bu amaçla viniltrietoksisilanın etanol-su karışımında % 2 lik çözeltisi hazırlanmış ve bu çözeltinin pH sı glasiyel asetik asit ile 5 olarak ayarlanmıştır. Bu şartlar altında viniltrietoksisilan hidrolizlenerek hidrokisisilanları oluşturur. Oluşan hidrokisisilanlar 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 [33,34].

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

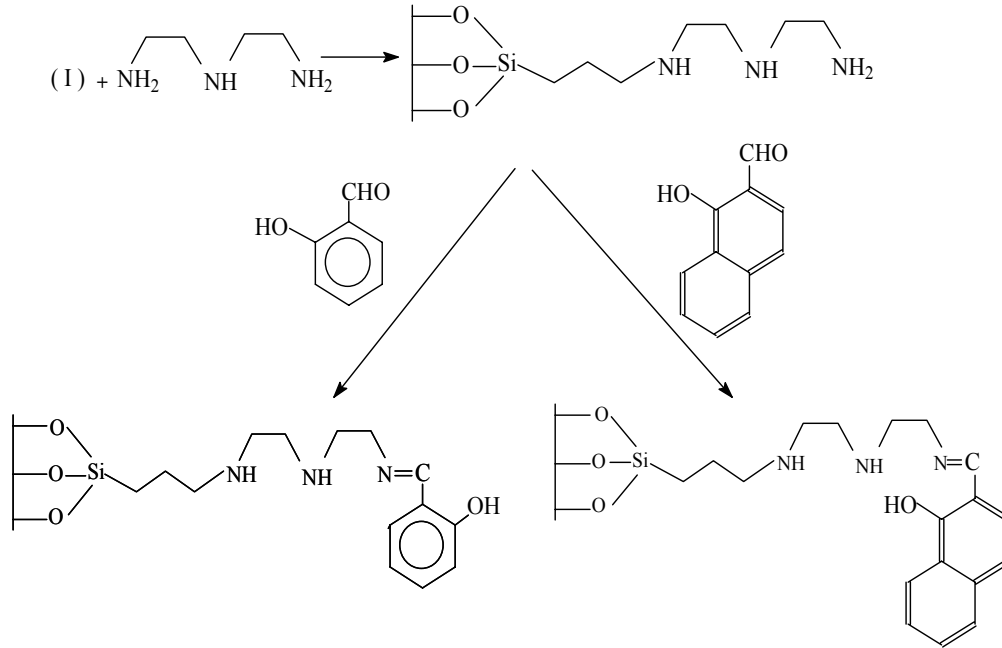
jelin 3-[2-(2-aminoetilamino)etilamino]propil-trimetoksisilan ile reaksiyonu verilebilir. Önce silika jel derişik hidroklorik asitte geri soğutucu altında 4 saat kaynatılır. Soğutulan silika jel destile su ile klor gelmeyinceye kadar yıkanır ve 150°C de kurutulur. Daha önce kurutulmuş olan toluen içine 3-[2-(2-aminoetilamino)etilamino]propil-trimetoksisilan katılır ve üzerine silika jel ilave edilir. Karışım 24 saat geri soğutucu altında kaynatıldıktan sonra soğumaya bırakılır. Daha sonra sırasıyla toluen, etanol ve eter ile yıkanarak 60 °C kurutulur. Reaksiyon şöyle yazılabilir [35].



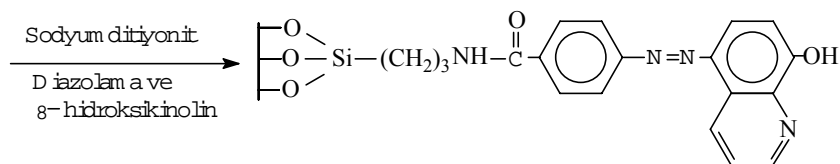
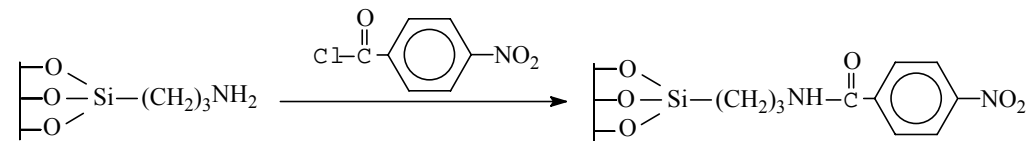
Alkoksisisilan bileşiklerinin fonksiyonel grubu ile şelat oluşturabilen organik gruplar reaksiyona sokularak şelat oluşturan fonksiyonel grup silika jele bağlanır. Örnek olarak salisilaldehidin ve naftaldehidin silika jele bağlanması verilebilir. Bu amaçla birinci aşamada (3-kloropropil) trimetoksisilan silika jel ile reaksiyona sokularak (3-kloropropil) bağlı silika jel elde edilmiştir. Sonra (3- kloropropil) bağlı silika jel, dietilen triamin (DETA) ile reaksiyona sokularak DETA bağlı silika jel elde edilmiş ve en son aşamada salisilaldehit ve naftaldehit grupları bağlanarak DETA salikilaldehit silika jel ve DETA naftaldehit bağlı iki tür modifiye silika jel elde edilmiştir. Salisilaldehidin ve naftaldehidin silika jele bağlanmasının reaksiyon aşmaları şöyle gösterilebilir [36].



(I)



Bir başka çalışmada da 8-hidroksikinolinin silika jele bağlanmıştır. Bu amaçla 3-aminopropiltrimetoksisilan silika jel ile reaksiyona sokularak, aminopropil bağlı silika jel (APSG) elde edilmiştir. Kurutulan APSG, p-nitrobenzoilchlorür ile benzoillenmiş, -NO<sub>2</sub> grubu -NH<sub>2</sub> ye indirgenmiştir. Sonra -NH<sub>2</sub> grubu diazolanarak 8-hidroksikinolin ile reaksiyona sokulmuştur. APSG den itibaren 8-hidroksikinolinin silika jele bağlanmasına ait reaksiyon aşamaları basit olarak şöyle gösterilebilir [26, 37].



### 3.3. Silika Jele Bağlanmış Gruplar ve Zenginleştirilen Eser Elementler

Silika jele değişik organik fonksiyonel gruplar bağlanmış ve eser elementlerin zenginleştirilmesi çalışmaları yapılmıştır. Silika jele bağlanan fonksiyonel gruplar veya doldurulan şelat oluşturu bileşikler ile eser elementin zenginleştirilmesi ya da sorpsiyonu uygulamaları Tablo 3.4 de gösterilmiştir.

Tablo 3.2 Silika jele bağlanmış gruplar ve zenginleştirilen eser elementler

Bağlanan Fonksiyonel Grup	Zenginleştirilen Elementler	Kaynak
3-Aminopropil grubu	Zn, Cd, Hg	38
	Fe, Co, Ni	39
	Ag, Au, Cu	40
	Au, Pt, Pd	41
	Cu, Cd	42
	V, Mn, Ag, Pb	43
	Cu, Co	44
	Cu, Cd, Cr(III)	45
	Bi, Pb, Ni	46
	Co, Ni	47
Etilendiamin	Cu, Ni, Co, Zn	48
	Cu, Co, Ni, Zn	49
	Cu, Ni, Zn	50
Etilendiamin, Etilendiamintriasetat	V (IV), V (V)	51
Etilendiamin, Fenildiamin	Co, Cu, Zn, Ni, Fe, Mn, Cr, Mg, Pb	32
3-Aminopropil, Etilendiamin, dietilentriamin	Co, Cu, Zn, Ni, Cd, Pb	52
	Çeşitli metaller	53
Etilendiamin ve dietilentriamin grubu	Cu, Co, Hg	54
Etilenimin	Co, Cu, Ni	55
	Cu	56
	Co, Ni, Cu, Pb, Hg	57
	Cu, Ni, Co	58
Poli (etilenimin)	Pb, Zn, Cd, Ni	59



Primer ve sekonder aminler ve bunların ditiyokarbamatları	Hg, Ag, Cr, Mn, Cu, Ag	33
N-(2-Aminoetil-3-aminopropil) grubu	SeO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> , MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , AsO <sub>4</sub> <sup>-3</sup> , Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>-2</sup>	60
	Co, Cu, Zn, Ni	61
N-(2-Aminoetil-3-aminopropil) ve bunun ditiyokarbamatları	Cu, Ni, Co, Fe	62
3-(2-Aminoetilamino)propil grubu	Cu	63
3-N-propilpridinyumsilesquioksanklorür	Fe, Cu, Zn	64
N-benzoil-N-fenilhidroksilamin	Fe, V, Nb, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb	65
4-Fenilendiaminpropil	Cu	66
(bis-3,4-dihidroksibenzil)p-fenilendiamin	U(VI), Th(IV)	67
(bis-2-hidroksi benzil)p-fenilendiamin	U(VI), Th(IV)	68
(2-[(2- (E) - 1-(2-hidroksifenil)etiliden] amino)fenil)etanimidoil]-fenol	Pb, Cu	69
N-(3-propil)-o-fenilendiamin	Cd, Zn, Fe, Cu, Pb, Mn, Cr, Co, Ni	70
Polimelamin	Pt(IV)	71
Poliamin	Pd	72
Poliamidoamin	Pd	73
	Au, Pd, Pt, Ag, Cu, Zn, Hg, Cd	74
1,3-Diamin propan	Ni, Cu, Co, Zn	75
	Cu	76
β-diketon	UO <sub>2</sub> <sup>-2</sup>	77
β -diketoamin grubu	Cu	78
Aminofosfat	Cu, Mn, Co, Zn, Ni, Pb, Cd	79
Zirkonyumfosfat	Pb, Cu	80
	Cr(III), Cr(VI)	81
4-Aminoantipren	Zn, Hg, Cd, Pb, Cu	82
2-Aminoasetiltiofenol	Cd, Hg, Ag, Ni, Co, Cu, Zn	83
Trioktilamin	Fe, Cd, Zn, Ni, Mn, Cr, Cu	84
7-Amino-4-azaheptil	Fe	85
3-Merkaptopropil grubu	Zn, Cd, Hg	38
	As (III)	86

	Cd, Zn, Pb, Cu	87
	Cu, Cd	88
	Te (IV)	89
	Ge	90
	Cu	91
	Au	92
	Pd	93
	Hg	94
	V, Cr, Mn, Pb	95
	Hg	96
	Hg	97
Merkaptanlar	Cd, Cu, Pb, Ni	98
Tiyoanilid (2-merkaptο-N-2-naftilasetamid)	Pd	99
	As (III), As (V)	100
	Bi	101
2-Hidroksi-2-merkaptopirimidin (2-tiyourasil)	Cd	102
2-Merkaptopiridin	Hg	103
2-Merkaptοbenzotiyazol	Au, Pd, Pt	104
	Ag	105
	Ag	106
2-Merkaptotiyazol	Au, Pd	107
Aminopropilbenzοilazo-2-merkaptο- benzotiyazol	Hg	108
2,5-Dimerkaptο-1,3,4-tiyadiazol	Cu, Zn, Cd, Ni, Pb, Co, Fe	109
2-Merkaptοbenzotiyazol, 2,5-dimerkaptο-1,3,4-benzotiyazol	Cu	110
2,5-Dimerkaptο-1,3,4-benzotiyazol	Bi	111
	Hg	112
2-Merkaptοbenzimidazol	Fe (II), Fe (III)	113
	Hg	114
2-Merkaptοimidazol	Hg	115
2-Merkaptο-5-fenilamino-1,3,4- tiyadiazol	Pb, Cd, Cu, Hg	116

2,2'-Dipiridil-4-amino-3-hidrazino-5-merkpto-1,2,4-triazolhidrazon	Cu, Zn, Pb, Cd, Ni, Co	117
	Cu, Zn, Pb, Cd, Ni, Co	118
	Ag, Au, Pd	119
2-Aminotiyazol	Cu	120
	Cu, Ni, Zn	121
	Cd	122
	Cu, Fe, Ni, Zn	123
	Hg	124
2-Amino-1,3,4-tiyadiazol	Cu	125
	Hg, Cd, Cu, Zn, Pb, Co, Ni, Mn	126
5-Amino-1,3,4-tiyadiazol-2-tiyol	Cd, Cu, Co, Fe, Ni, Pb, Zn	127
	Cd, Co, Cu, Fe, Ni, Pb, Zn	128
Aminopropil-benzoilazo-1-(2-piridilazo)-2-naftol	Pd, Pt	129
1-(2-Piridilazo)-2-naftol	Sm, Pr, Nd, Y	130
1-Nitroso-2-naftol	Co	131
1-(2-Tiyasolilazo)-2-naftol	Cu, Zn	132
1-(4-Adamantil-2-tiyasolilazo)-2-naftol	Co	133
2-Tiyazolin-2-tiyol-hekzadesilamonyum	Hg	134
3-Trimetoksisilil-1-propantiyol	Ni, Co, Cu, Hg	135
	Ni, Co, Cu, Hg	136
	Ag, Hg, Cu, Zn, Ni	137
2-(Metiltiyo)anilin	Cd, Hg, Ni, Co, Cu, Zn	138
2[(2-(Trietoksisilil)etil)tiyo]anilin	Pd	139
8-Hidroksikinolin	Cu, Mn, Zn	37
	Fe, Cu	140
	Ni, Co, Cd, Pb, Zn, Cu, Fe, Mn	141
	Cu	142
	Cu, Co, Cd, Ni, Pb, Zn	143
	Cu	144
	Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb, Cr	145
	Cu, Ni, Co, Fe, Mn, Cr, Zn	146

8-Hidroksikinolin	Cd, Pb, Hg	
	Co, Ni, Cd, Pb	147
	Cd, Pb, Zn, Cu, Fe, Mn, Ni, Co	148
	Cu, Ni, Cd	149
	La, Eu	150
	Çeşitli metallar	151
	Cu, Cd, Zn, Pb, Fe	152
	Mn, Cd, Cu, Z, V, Ni, Pb, Fe	153
	Fe	154
	Cu, Pb, Ni, Fe, Cd, Zn, Co	155
	Cr	156
	Eu	157
8-Hidroksi-5-sülfonikasit kinolin	Cu, Ni, Zn	158
3(1-İmidazolil)propil grubu	Cu, Ni, Fe, Zn, Cd	159
	Mn, Ni, Cu, Zn, Cd	160
	Co	161
	Cu	162
3-(2-Tiyoimidazolil)propil	Hg	163
İmidazol	Co	164
Benzimidazol	Mn, Ni, Cu, Zn, Cd	165
5-Metilen-2-(2'-tiyazolilazo)-anisol	Pd	166
Pirazol	Hg, Cd, Pb	167
4-(2-Piridilazo) resorcinol (PAR), 2-(2-piridilazo)-5-dimetilaminofenol (PADMAP)	Cd	168
1-(2-Piridilazo)-2-naftol(PAN), 4-(2-piridilazo)resorcinal,2-(5-brom- 2piridilazo)-5-dietilaminofenol (5-Br-PADAP)	In	169
4-(2-Piridilazo) resorcinol (PAR), 1-(2-piridilazo)-2-naftol(PAN), sülfoklorofenolazorodanin	Ag, Cd, Cu, Co, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn	170
4-(2-Piridilazo) resorcinol (PAR), 1-(2-piridilazo)-2-naftol(PAN), 8-hidroksikinolin	Cu	171
4-(2-Piridilazo) rezorsinol (PAR)	Mn	172

3-Aminopiridin	Co, Cu, Zn, Ni	173
Piridin	Co, Cd, Cu, Zn, Hg	174
Pirimidin	Cu, Hg, Cd, Pb	175
2-Aminometilpiridin	Cu, Co, Ni, Zn	176
4-Aminometilpiridin	Co	177
Üre türevleri	Ni, Co, Zn, Cu, Cd, Hg	178
Tiyoüre	Ag, Au, Pd	179
	Pt	180
N-Açıl-N'-benzoiltiyoüre	Cu, Zn, Cd	181
Benzoiltiyoüre	U(VI)	182
1-Allil-3-propiltiyoüre	Hg	183
Amidnotiyoüre	Ag	184
	Ag, Au, Pd	185
Ditizon , Çinko Ditizonat	Ag, Hg, Pb	186
Ditizon	Hg	187
	Cd	188
1,8-Dihidroksiantrakinon	Pb, Zn, Cd	189
	Fe, Co, Ni, Cu	190
1-Aminoantrakinon	Cu, Cr	191
Quercetin	Sn(IV)	192
	Mo	193
	Mn, Co, Ni, Cu, Zn	194
Makrosiklik bileşikler	Pb	195
	Cd, Cu, Pb	196
	Pb	197
	U(VI)	198
Tetraazomakrosiklik	Cr(III)	199
Triizobütilfosfin sülfid	Hg	200
Etilen sülfid	Cu, Ni, Co, Pb, Hg	201
Di(n-propil)tiyuram disülfid	Ag	202
Ditiyokarbamat grubu	Co, Ni, Cu, Zn	203
	Hg	204
	Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb	205

	Çeşitli metaller	206
Dietil ditiyokarbamat	Cu	207
Dietilamonyum ditiyokarbamat	Pd	208
1,5-Bis(di-piridil)metilen Tiyokarbohidrazid	Hg	209
	Zn	210
	Cd	211
	Cd	212
	Pt(IV)	213
	Co	214
1-(Di-piridil)metilentiyokarbohidrazid	Ni	215
	Cr(III),Cr(VI)	216
Karbohidrazid	K, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Hg, U	217
Aminopolikarboksilat	Hg, Pb, Ag	218
Tetrakis(4-karboksifenil)-porfirin	V(IV), V(V)	219
Metiltiyosalisilat	Cd	212
Metiltiyosalisilat	Hg	220
	Pb	221
Naftaldehit Mono ve bis-salisilaldehit	Fe, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb	36
Salisilaldehit	U(VI)	222
Tiyofen-2-karbaldehit	Pd	223
2-Hidroksi-1-Naftaldehit	Çeşitli metaller	224
2-Piridilketon salisilalhidrazon	Cu	225
N,N'-bis(salisiliden)fenilen-1,3-diamin	Cd, Cu, Zn, Ni	226
N-Propilsalisilaldimin	Cd, Cr, Cu, Mn, Pb	227
	Al, Ag, Hg	228
3-Amino-1,2,4-triazol	Cu, Co	229
2,4,6-Trimorpholino-1,3,5-triazin	Ag	230
p-Dimetilaminobenzilidinrodanin	Ag, Au, Pd	231
Rodanin	Ag, Au, Pd	232
3-Hidroksi-2-metil-1,4-naftokinon	Fe, Co, Cu, Zn	233
1,10-Fenontirolin	Fe, Cu, Ag	234
Metiltrikaprililamonyumklorür	Cd	235
Tetrafenilporfirin	Cu, Zn	236

	Cu, Fe, Co, Cr	237
Kromosorb	Cu	238
Oktadesil	Bi	239
Kupferon	Cd	240
Dimetilglioksim	Pd	241
Hidroflorik ve perklorik asit	Mn, Co, Zn, Cd	242
o-Dihidroksi benzen	Cu, Pb, Fe, Zn, Co, Ni, Cd	243
Purpald	Cd, Hg, Pb	244
Lumogallion	Al	245
N-metilglusamin	B	246
İminodiasetik asit	Eu	247
Aminotiyoamidoantrakinon	Pb, Cu, Ni, Co, Cd	248
Morin	Ag, Au, Pd, Pt, Rh	249
Gliserol	Co	250
Guanidinyum	Pd, Pt, Rh	251
Pirogallol	Ni, Co, Cu, Hg	252
2,4-diklorofenoksi asetik asit	Cu, Ni, Zn, Cd	253
İminodiasetik asit grubu	Fe, Cu, Mn, Ni, Co, Zn, Cd, Pb	254
	Mg, Ca	255
N-[(3-trimetoksisilil)propil] etilendiamin triasetik asit	Pb, Ag	256
2-Etilhekzil 2-etilhekzil fosfonik asit	Zn	257
Di-2,4,4-trimetilpentil fosfonik asit	Zn	258
Fosfonik asit	La	259
Sülfürik asit	Ti, Zr, V, Nb, Ta, Mo, W	260
4-Amino-3-hidroksi-2-(2-klorobenzen)-azo-1-naftalin sülfonik asit	Cr, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb	261
7-İyodo-8-hidroksikinolin-5-sülfonik asit	Cu, Cd, Zn, Pb, Co, Ni, Fe	262
5-Formil-3-(1-karboksifenilazo)salisilik asit	Cd, Zn, Fe, Cu, Pb, Mn, Cr, Co, Ni	263
5-Formil-3-arilazo-salisilik asit	Fe(III)	264
Formilsalisilik asit	Fe(III)	265
Aurin trikarboksilik asit	Cu	266

Tiyoglikolik asit	Cu, Zn, Hg	267
2-Merkaptonikotinik asit	Pb, Cu	268
Aminofenol, aminobenzoik asit	Fe, Co, Ni, Cu, Pb	269
4-Amino-3,5,6-trikloropikolinik asit	Cu, Ni, Zn, Cd	270
Ditiyoasetal türevleri	Hg	271
Didesilaminoetil- $\beta$ -tridesilamonyumiyodür	Co, Cu, Zn, Mn	272
	Co, Cu, Zn	273
o-Vanilin	Cu, Co, Fe, Zn	274
Asit red 88	Çeşitli metaller	275
1-Fenil-3-metil-4-stearoil-5-pirazolon	In	276
	Co, Cu, Ni	277
Metil timol mavisi	Çeşitli metaller	278
Pirotekolviolet	Çeşitli metaller	279
5-p-Karboksifenil-10,15,20-trifenilporfirin	Mo (VI), V (IV)	280
Purpurogallin	Fe	281
Resasetofenon	Co, Pb, Ni, Fe, Cd, Zn	282
Poli(12-crown-4)	Li, Na, K, Rb, Cs	283
Poli(benzo-15-crown-5) Bis(benzo-15-crown-5)	Li, Na, K, Rb, Cs	284
Poli(benzo-15-crown-6) Bis(benzo-15-crown-6)	Li, Na, K, Rb, Cs	285
N,N-Dibenzildiaza-18-crown-6	Sr, Ba, Cd, Tl, Ag, K	286
Etildiaza-18-crown-6	Cu	287
1,4-Ditiyo-19-crown-6 1,4,7,10-Tetratiyo-18-crown-6	Pd, Au, Ag, Hg	288
1,4,7,10-Tetraaza-18-crown-6 Pentaaza-15-crown-5, Hekzaaza-18-crown-6	Ag, Hg, Pb, Cd	289
18-Crown-6	K	290
Crown eter karboksilik asit	Li, Na, K, Rb, Cs	291
Kalkonkarboksilik asit	Çeşitli metaller	292
Kalkon	Çeşitli metaller	293
Kalgamit	Çeşitli metaller	294
Zinkon	Çeşitli metaller	295



Titan sarısı	Ca, Mg, Al, Cu, Fe, Ni, Co, Cd, Zn, Pb, Hg, Cr	296
Eriochrome Black T	Cu, Pb, Fe, Ca, Mg	297
	Zn, Mg, Ca	298
Salisilaldoksim	Co, Cu, Zn, Zn, Fe	299
İminosalisil grubu	Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd	300

## BÖLÜM 4. MATERYAL VE METOD

### 4.1. Kullanılan Cihazlar

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

Tablo 4.1 Alevli atomik absorpsiyon spektrometresinde elementlerin 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
Pd	244,8	0,5	10	1,8
Cu	324,8	0,5	6	1,8
Ni	232,0	0,2	12	2,2

Çalışmalarda kullanılan modifiye silika jelin infrared spektrumları Mattson marka 9495 model fourier transform infrared (FT-IR) cihazı ile alındı. Ayrıca modifiye silika jelde karbon, hidrojen ve azot elementel analizleri Carlo Erba marka 1106 model cihaz ile yapıldı. Yine bütün çalışmalarda pH ölçümlerinde Hanna marka 213 model pH metre kullanıldı.

### 4.2. Kullanılan Kimyasallar

Zenginleştirmede kullanılan elementlerin çözeltileri Atomik Absorpsiyon spektrometresinin standart çözeltilerinin seyreltilmesi ile hazırlandı. Kullanılan diğer çözeltiler ilgili maddeden gerekli miktarlar çözülerek hazırlandı.

Silika jel, 3-kloropropiltrimetoksisilan, trietilamin Merck marka, trietilentetramin Fluka marka olup herhangi bir saflaştırma yapılmadan kullanıldı.

Etanol, dietileter ve toluen gibi organik çözücüler Merck marka olup saflaştırılıp kurutulduktan sonra kullanıldı.

Etanolün saflaştırılması için bir litre etanol içine magnezyum ve iyot katılarak 1 gün boyunca rengi beyaz olana kadar kaynatıldıktan sonra destillenmesi ile gerçekleştirildi.

Toluenin saflaştırılması için bir litre toluen üç kere 25 mL sülfat asidiyle çalkalanıp sodyum karbonatın derişik çözeltisiyle iyice yıkandı ve fosfor pentaoksit üzerinden destillendi.

Dietileterin saflaştırılması için bir litre eter üç kere 100 mL sodyum bikarbonatın doygun çözeltisi ile iyice yıkandı. Magnezyum sülfat üzerinden kurutulan eter, fosfor pentaoksit üzerinden destillendi [301, 302].

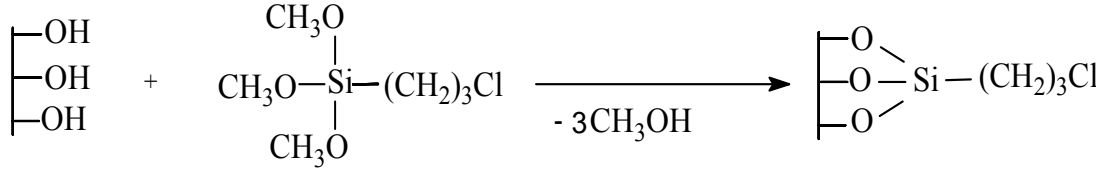
### **4.3. Deneysel Yöntem**

TETA bağı silika jel sentezlenerek Au (III), Pd (II), Cu (II) ve Ni (II) elementlerinin kolon yöntemiyle zenginleştirilme şartları araştırıldı. Tespit edilen optimum şartlarda çeşitli numunelerde ile Au (III), Pd (II), Cu (II) ve Ni (II) zenginleştirilerek tayin edildi.

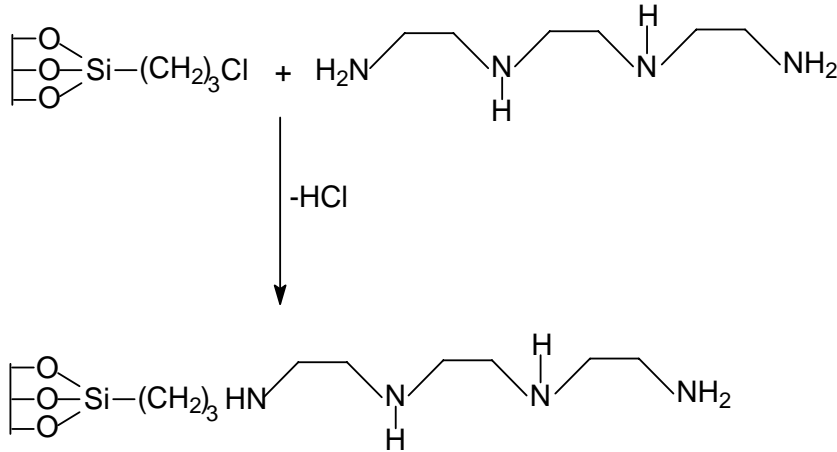
#### **4.3.1. TETA bağı silika jelin hazırlanması**

10 g silika jel 6 M HCl de 4 saat geri soğutucu altında kaynatıldı, daha sonra süzülerek deiyonize saf su ile yıkama suyunda klor gelmeyinceye kadar yıkandı. Klorun gelip gelmediği seyreltik gümüş nitrat çözeltisiyle kontrol edildi. Yıkanan silika jel 24 saat 150 °C de kurutuldu. 10 kuru silika jel 100 mL saflaştırılmış ve kurutulmuş olan toluen içine konuldu ve üzerine 10 mL 3-kloropropiltrimetoksisilan ilave edilerek yirmi dört saat azot atmosferinde refluks edildi.. Elde edilen ürün olan

3-kloropropil bağı silika jel süzüldü ve sırasıyla toluen, etanol ve dietileter ile yıkandı. 60 °C de 6 saat kurutuldu. Burada oluşan reaksiyon şöyle yazılabilir.



10 g 3-Kloropropil bağı silika jel ile 3 mL TETA ve 2 mL trietilamin ile kurutulmuş toluen içinde 24 saat süre ile refluks edildi.. Reaksiyon sonucu elde edilen ürün olan TETA bağı silika jel süzülerek sırasıyla toluen, etanol ve dietileter ile yıkandıktan sonra 60 °C de 6 saat süreyle kurutuldu. TETA ile 3-kloropropil bağı silika jelin reaksiyonu şöyle yazılabilir.

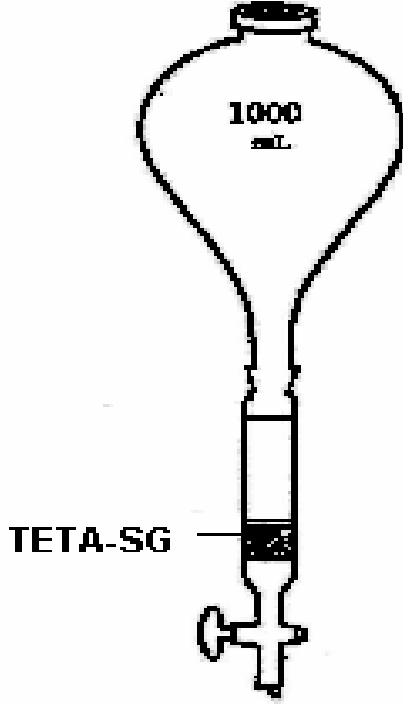


3-Kloropropil ile TETA bağı silika jel infrared spektroskopisi ile karakterize edildi. Ayrıca TETA bağı silika jelde karbon, azot, hidrojen elementel analizleri yapıldı.

#### 4.3.2. 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 4.1 de gösterildi.



Şekil 4.1 Elementlerin zenginleştirilmesinde kullanılan kolon

Çözeltinin geçirilmesini sağlamak için, kolonun alt ucuna peristaltik pompa bağlandı. Bu amaçla, Cole-Parmer Instrument Co. tarafından üretilmiş 7553-75 model, 0-600 devir/dak. aralığında çalışabilen peristaltik pompa kullanıldı.

Modifiye silika jelden 0,3 g alındı ve kolona yerleştirildi. Kolon 100 mL deiyonize su ile yıkandı. Belirli pH, hacim ve konsantrasyondaki çözeltiler belirli akış hızında kolondan geçirildi. Kolonda adsorplanan element uygun bir çözelti ile elüe edildi. Elüatta bulunan element miktarı AAS ile ölçüm yapılarak tayin edildi. Ölçüm sonuçlarından % geri kazanım (% R) hesaplandı. Kolon çalışmasında çözeltideki metal iyonunun adsorplanmasında etkili olan çözeltinin pH sı, çözeltideki 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. Au (III), Pd (II), Cu (II) ve Ni (II) iyonları için TETA bağlı modifiye silika jel ile optimum zenginleştirme şartları tespit edildi. Ayrıca optimum şartlar altında

Au (III), Pd (II), Cu (II) ve Ni (II) zenginleştirme deneyleri sekiz kez tekrar edilerek yöntemin güvenilirliği araştırıldı. Au (III) ve Pd (II) çözeltilerinin pH'ları HCl ve NaOH ile ayarlandı. Cu (II) ve Ni (II) çözeltilerinin pH'ları ise HCl, NaOH ya da asetik asit-sodyum asetat çözeltisi ile ayarlandı.

Yapılan çalışmalar sonunda % geri kazanım değerleri (%R),

$$\%R = \frac{q_c}{q_s} \cdot 100 \quad (4.1)$$

eşitliği ile hesaplandı. Burada;  $q_s$  eser elementin numunedeki miktarı,  $q_c$  ise elüattaki miktarıdır. Örneğin, konsantrasyonu 0,2 ppm olan 100 mL hacmindeki bir çözelti kolondan geçirildikten sonra elüsyon çözeltisi ile 10 mL lik bir hacme alındığında teorik olarak bulunması gereken konsantrasyon 2 ppm dir. Dolayısıyla 0,2 ppm konsantrasyondaki 100 mL çözeltideki eser element miktarı ( $q_s$ ) 0,02 mg dır. 2 ppm 10 mL çözeltideki eser element miktarı da ( $q_c$ ) 0,02 mg'dır. Bu durumda, 4.1 eşitliği kullanılarak % geri kazanım değeri % 100 olarak bulunur.

#### 4.3.3. Çeşitli numunelerde tayinler

Geliştirilen zenginleştirme metodu ile çeşitli numunelerde Au (III), Pd (II), Cu (II) ve Ni (II) tayinleri yapıldı.

Altın ve paladyum Güney Afrika'dan temin edilen SARM7-B kodlu standart referans madde olan platin cevherinde zenginleştirilerek tayin edildi. Referans madde olarak kullanılan bu cevherin bileşimi Tablo 4.2 de verildi.

Cevherde bulunan altın miktarı  $0,27 \pm 0,015$  ppm, paladyum miktarı ise  $1,54 \pm 0,032$  ppm olarak verilmiştir.

Tablo 4.2 Platin cevherinin bileşimi

Bileşen	Miktarı (%)
SiO <sub>2</sub>	52
MgO	20
FeO	9
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8
CaO	5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2
Na <sub>2</sub> O	0,8
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,6
Cu	0,1
Ni	0,2
Diğer	2,3

Cevher çok ince toz halinde öğütülmüş olarak hazırlanmış olduğundan çözündürme işleminden önce tekrar öğütülmemiştir. 2,00 g tartım alınarak 40 mL üç kısım HNO<sub>3</sub> ve bir kısım HCl karışımında soğukta 6 saat karıştırıldı. Sonra kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Bu işlem iki defa tekrar edildi. Elde edilen kütleye 1/1 oranında HCl ve HNO<sub>3</sub> asit karışımından 20 mL ilave edilerek 2 saat 60-70 °C de karıştırıldıktan sonra yine kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Sonra % 10 luk HCl çözeltisinden 30 mL ilave edilerek ısıtıldı ve sıcak olarak süzme yapıldı. Elde edilen çözeltinin pH sı, kullanılan modifiye silika jel için tespit edilen optimum pH ya NaOH çözeltisi ile ayarlanarak çözeltinin hacmi 100 mL ye tamamlandı. Çözelti, daha önceki çalışmalarda tespit edilen optimum şartlarda zenginleştirildikten sonra Alevli AAS ile altın ve paladyum miktarı ölçüldü.

Bakır ve nikel ise Sakarya nehri suyunda zenginleştirilerek tayin edildi. Sakarya nehri suyu numunesi D-100 karayolu Sakarya köprüsünün 100 m aşağısından alındı ve pH sı 1 olacak şekilde nitrik asit ilave edildi. Sonra su numunesi 0,45 µm lik süzgeç kâğıdından süzöldükten sonra sodyum hidroksit ile nötürleştirildi. Optimum şartlarda zenginleştirildikten sonra Alevli AAS ile bakır ve nikel elementleri tayin edildi.

Yine geliştirilen yöntemin uygulanması amacıyla, sentetik olarak hazırlanan deniz suyunda da zenginleştirme sonunda Cu (II) ve Ni (II) tayini yapıldı.

Belirli miktarlarda sodyum, magnezyum, potasyum ve kalsiyum içeren sentetik deniz suyu, bu elementlerin klorür tuzlarından gerekli miktarlar alınarak hazırlandı. Sentetik deniz suyunun bileşimi Tablo 4.3 de verildi [303].

Tablo 4.3 Sentetik deniz suyunun bileşimi

<b>Element</b>	<b>Derişim (mg/L)</b>
Sodyum	10500
Magnezyum	1350
Kalsiyum	400
Potasyum	380

Hazırlanan bu sentetik deniz suyundan alınan 100 mL lik kısımlara sırasıyla 10 ve 20  $\mu\text{g}$  bakır içeren  $\text{CuCl}_2$  tuzu çözeltisi ya da 10 ve 20  $\mu\text{g}$  bakır içeren  $\text{NiCl}_2$  tuzu çözeltisi ilave edildi. Optimum şartlarda zenginleştirilen numunelerde Cu ve Ni tayini Alevli AAS ile yapıldı.



## BÖLÜM 5. SONUÇLAR

### 5.1. TETA Bağlı Silika Jelde Elementel Analizler

TETA bağlı silika jelde karbon, azot ve hidrojen elementleri elementel analiz cihazı ile tayin edildi. TETA bağlı silika jelde karbon, azot ve hidrojen elementlerinin bulunan ağırlıkça yüzde değerleri Tablo 5.1 de verildi.

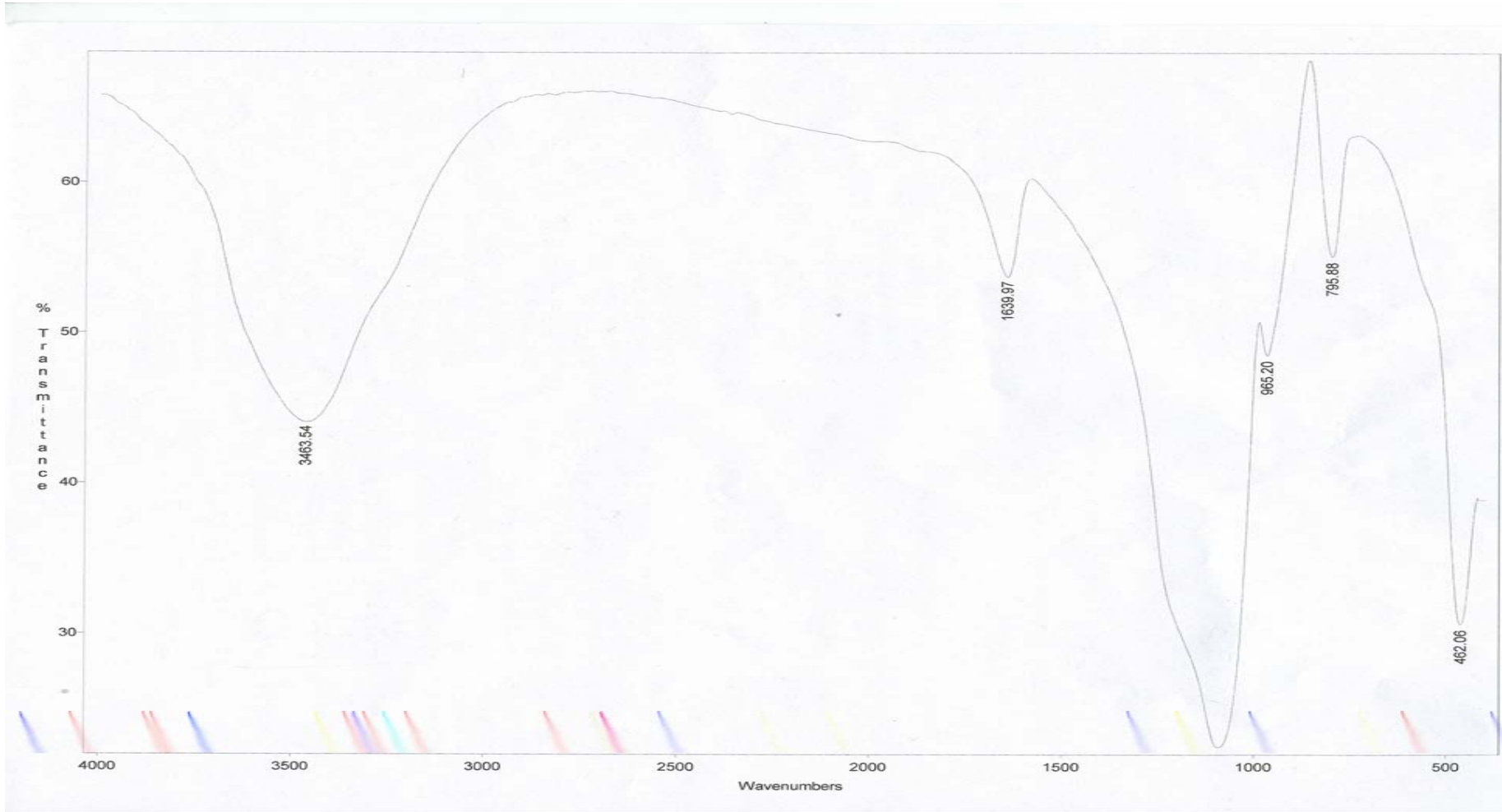
Tablo 5.1 TETA bağlı silika jelde C, H, N elementlerinin miktarları

Madde	% Karbon	% Azot	% Hidrojen
TETA-SG	10,85	5,00	2,29

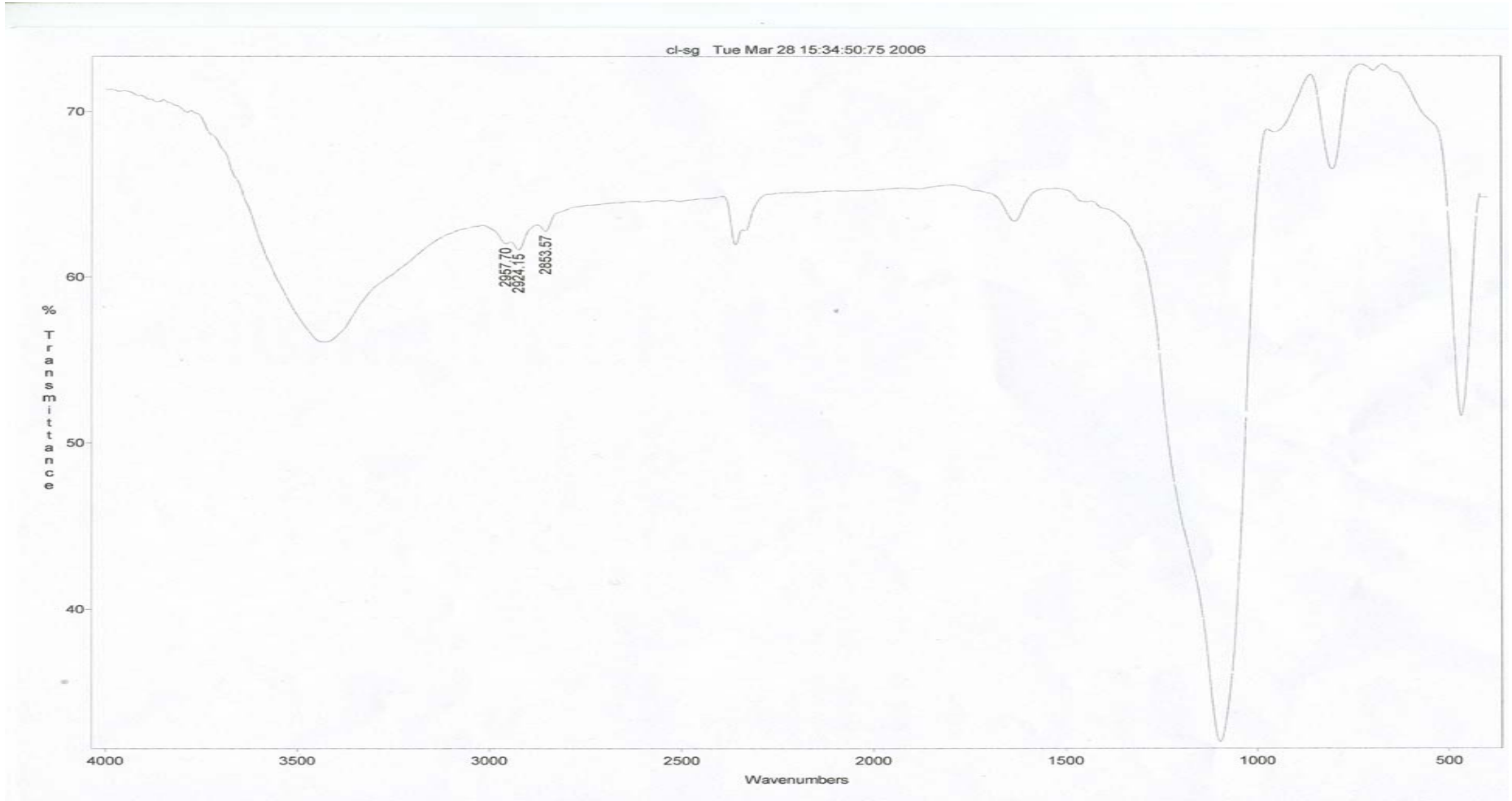
Modifiye silika jeldeki azot miktarı esas alınarak, modifiye silika jelin gramı başına 0,89 mmol TETA grubu bağlı olduğu hesaplandı.

### 5.2. Saf ve Modifiye Silika Jelin İnfrared Spektrumları

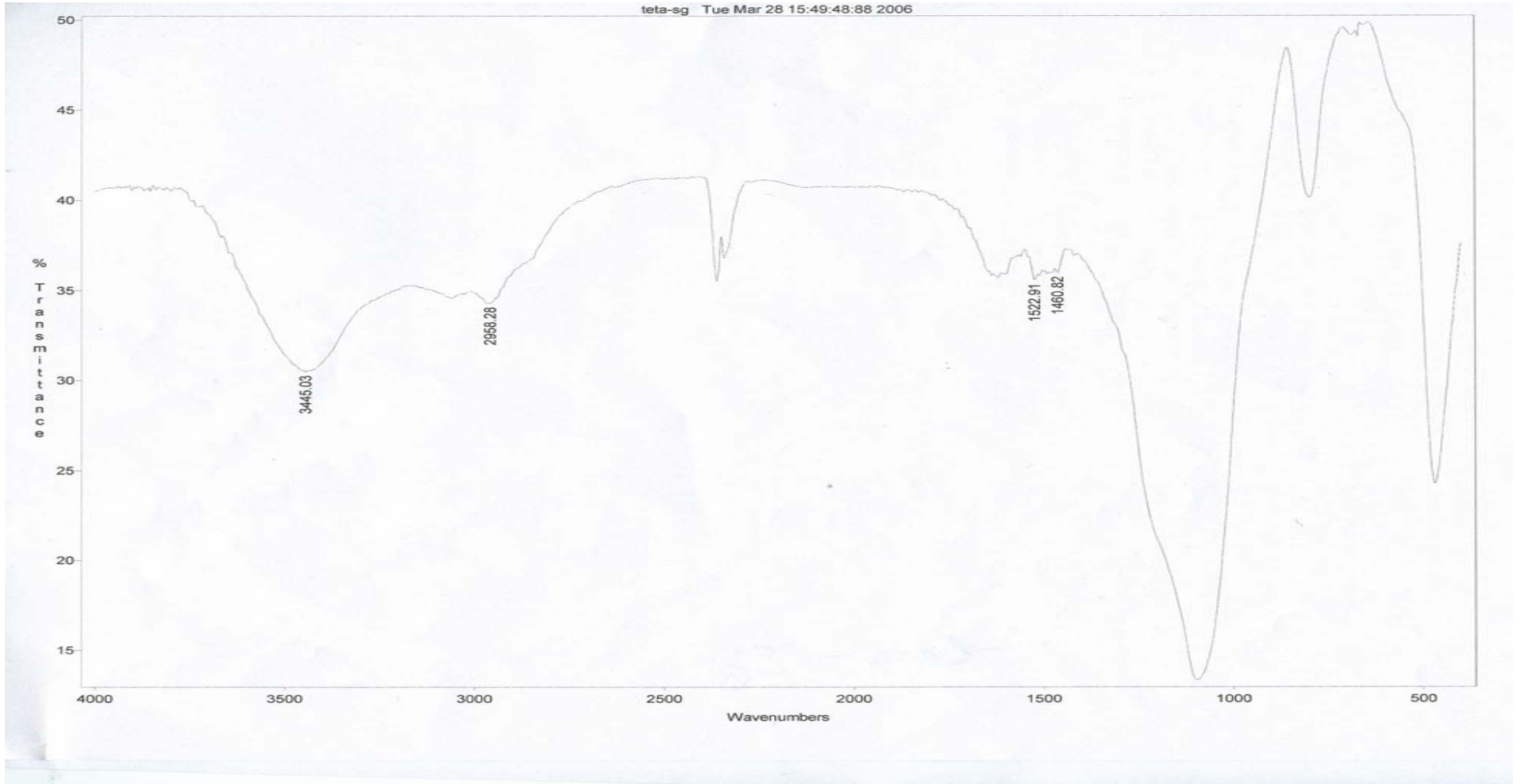
Hidroklorik asit ile muamale edilmiş ve 150 °C de kurutulmuş olan saf silika jelin infrared spektrumu alınarak Şekil 5.1 de verilmiştir. Yine benzer şekilde 3-kloropropil, bağlı silika jel ve TETA bağlı silika jelin infrared spektrumları alınarak sırasıyla Şekil 5.2, ve 5.3 de gösterildi. Şekil 5.1 de verilen silika jelin spektrumu incelendiğinde 462, 796 ve 965  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayılarında Si-O pikleri, 3464  $\text{cm}^{-1}$  de ise O-H pikleri görülmektedir. Şekil 5.2 de verilen spektrum incelendiğinde O-H piklerinde bariz bir azalma ortaya çıkarken 2854, 2924 ve 2958  $\text{cm}^{-1}$  de ise C-H pikleri görülmektedir. Şekil 5.3 de ise 3-kloropropil bağlı silika jelin spektrumundaki piklere ilaveten, 1461 ve 1523  $\text{cm}^{-1}$  de silika jele bağlı trietilentetramin grubunu karakterize eden N-H pikleri görülmektedir.



Şekil 5.1 Saf silika jelin FT-IR spektrumu



Şekil 5.2 3-Kloropropil bağlı silika jelin FT-IR spektrumu



Şekil 5.3 TETA bağlı silika jelin FT-IR spektrumu

### 5.3. TETA Bağlı Silika Jel İle Yapılan Zenginleştirme Çalışmaları

#### 5.3.1. Altın zenginleştirme deneyleri

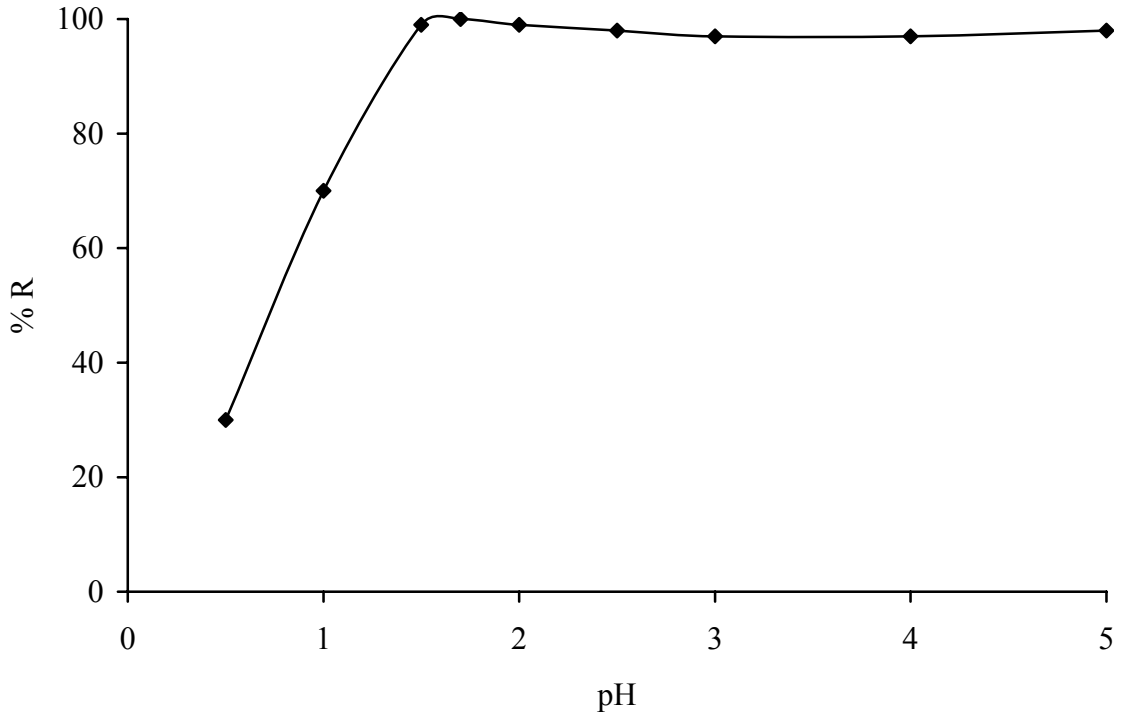
##### 5.3.1.1. pH'nın etkisi

Modifiye silika jel ile Au (III) zenginleştirilmesinde pH'nın etkisini incelemek amacıyla 0,2 mg/L konsantrasyonda ve 100 mL hacminde değişik pH'larda bir seri çözelti hazırlandı. Bu çözeltilerin her biri 10 mL/dak. akış hızında kolondan geçirilerek silika jel üzerinde tutulan Au (III) iyonları 10 mL hacminde 1,0 M HCl içindeki % 1'lik tiyoüre çözeltisi 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 de verildi. Ayrıca sonuçlar Şekil 5.4 de gösterildi.

Tablo 5.2 pH'nın Au (III) geri kazanımına etkisi

pH	Geri Kazanım (%R)
0,5	30 ± 4
1,0	70 ± 4
1,5	99 ± 2
1,7	100 ± 1
2,0	99 ± 2
2,5	98 ± 2
3,0	97 ± 1
4,0	97 ± 1
5,0	98 ± 2

Au (III) geri kazanımının pH ile değişimi sonuçları incelendiğinde, Au (III) iyonlarının geri kazanımı pH = 1,5 - 5,0 arasında maksimum düzeyde olduğu görülmektedir. Buna karşılık çözelti pH sınırı 1,5 un altında olduğu durumlarda geri kazanım hızla düşmektedir. Bundan sonraki çalışmalar için optimum pH 1,7 olarak seçildi.



Şekil 5.4 Au (III) geri kazanımının pH ile değişimi (çözelti hacmi 100 mL, konsantrasyonu 0,2 mg/L, akış hızı 10 mL/dak., elüent 1,0 M HCl içinde %1,0'lik tiyoüre çözeltisi)

### 5.3.1.2. Elüsyon çözeltisinin geri kazanıma etkisi

Kolonda modifiye silika jelde adsorplanan Au (III) iyonlarını daha küçük hacimdeki bir çözeltiliye almak amacıyla değişik konsantrasyonlardaki tiyoüre çözeltisi ile hidroklorik asit çözeltisinin karışımları denendi. Bu amaçla 100 mL hacminde 0,2 mg/L konsantrasyonda ve pH sı 1,7 olan bir seri Au (III) çözeltisi hazırlanarak 10 mL/dak. akış hızında kolondan geçirildi. Kolonda adsorplanan Au (III) değişik konsantrasyondaki tiyoüre çözeltisi ile hidroklorik asit çözeltisinin karışımı ile elüe edildi ve 10 mL lik balon jodede toplandı. Ele geçen çözeltilerin analizleri sonucunda geri kazanım verimleri hesaplanarak bir tablo halinde Tablo 5.3 de verildi.

Tablo 5.3 de verilen sonuçlara göre incelenen bütün elüent çözeltileri ile kantitatif geri kazanım değerleri ( $\geq$ %95) elde edildiği görülmektedir. Bundan sonraki çalışmalarda 1,0 M HCl içinde hazırlanan % 1 lik tiyoüre çözeltisi elüent olarak kullanıldı.

Tablo 5.3 Elüsyon çözeltisinin Au (III) geri kazanımına etkisi

Elüent		Elüent Hacmi (mL)	Geri Kazanım (% R)
% 0,1 Tiyöüre	+ 0,1 M HCl	10	100 ± 1
	+ 0,5 M HCl	10	95 ± 2
	+ 1,0 M HCl	10	98 ± 2
% 0,5 Tiyöüre	+ 0,1 M HCl	10	96 ± 1
	+ 0,5 M HCl	10	98 ± 2
	+ 1,0 M HCl	10	99 ± 2
% 1,0 Tiyöüre	+ 0,1 M HCl	10	99 ± 1
	+ 0,5 M HCl	10	99 ± 1
	+ 1,0 M HCl	10	100 ± 1
	+ 1,0 M HCl	5	99 ± 2

### 5.3.1.3. Akış hızının etkisi

Çalışma çözeltisinin kolondan akış hızının Au (III) ün adsorplanmasına etkisini incelemek amacıyla, 0,2 mg/L konsantrasyonda 100 mL hacminde pH sı 1,7 olan çözeltiler hazırlandı. Bu çözeltiler değişik akış hızlarında kolondan geçirildi. Kolonda silika jelde adsorplanan Au (III) iyonu 10 mL hacmindeki 1,0 M HCl içindeki % 1'lik tiyöüre çözeltisi 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.

Tablo 5.4 Akış hızının Au (III) geri kazanımına etkisi

Hız (mL/dak.)	Geri Kazanım (%R)
10	100 ± 1
25	99 ± 1
40	100 ± 2

Au (III) geri kazanımının akış hızı ile değişimi sonuçları incelendiğinde, akış hızının Au (III) ün adsorplanmasını pek önemli derecede etkilemediği, büyük akış hızlarında

dahi, kantitatif sonuçlar elde edildiği görülmektedir. Daha sonraki çalışmalarda 10 mL/dak. lık akış hızında çalışıldı.

#### 5.3.1.4. Çözelti hacminin geri kazanıma etkisi

Çözelti hacminin geri kazanıma etkisini incelemek amacıyla 0,02 mg Au (III) içeren değişik hacimde pH sı 1,7 olan bir seri çözelti hazırlandı. Bu çözeltiler 10 mL/dak. akış hızında kolondan geçirilerek zenginleştirme yapıldı. Daha sonra, 10 mL hacmindeki 1 M HCl içindeki % 1'lik tiyoüre çözeltis 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. Aynı miktarda altın içeren farklı hacimdeki çözeltilerde elde edilen geri kazanım yüzde değişimleri Şekil 5.5 de gösterildi.

Tablo 5.5 Çözelti hacminin Au (III) geri kazanımına etkisi

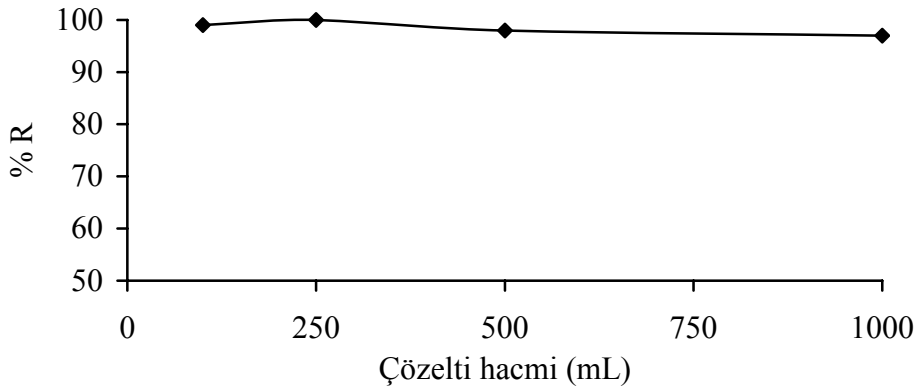
Konsantrasyon (mg/L)	Hacim (mL)	Geri Kazanım (% R)
0,2	100	100 ± 1
0,08	250	100 ± 2
0,04	500	98 ± 1
0,02	1000	97 ± 2

Şekil 5.5 de verilen çözelti hacmi ile Au (III) geri kazanım değişimi incelendiğinde, 0,2 mg/L Au (III) içeren 100 mL hacmindeki bir çözeltide geri kazanım değeri % 100 olarak elde edildiği görülmektedir. Çözelti seyreltikçe yani hacmi arttırıldığı zaman geri kazanım yüzdesinde hafif bir azalma göze çarpmasına rağmen çok seyreltik ve büyük bir hacimde yapılan zenginleştirmede de % 97 gibi yüksek bir geri kazanım verimi elde edilmiştir.

#### 5.3.1.5. Matriks iyonlarının geri kazanıma etkisi

Matriks iyonlarının Au (III) geri kazanımına etkisini incelemek amacıyla 100 mL hacminde 0,2 mg/L konsantrasyonda Au (III) içeren çözeltilere değişik miktarlarda





Şekil 5.5 Çözelti hacmi ile Au (III) geri kazanımının değişimi (çözelti pH'sı 1,7, çözeltinin içerdiği Au miktarı 0,02 mg, akış hızı 10 mL/dak., elüent 1,0 M HCl içinde %1,0'lik tiyoüre çözültisi)

sodyum, potasyum, kalsiyum, magnezyum, bakır, demir ve nikel tuzları ilave edilerek bir seri çözelti hazırlandı. Ayrıca bu çözeltilerin asidik durumu pH = 1,7 olacak şekilde ayarlanarak 10 mL/dak. akış hızında kolondan geçirildi. Kolonda tutulan Au (III) iyonları 10 mL hacmindeki 1,0 M HCl içindeki % 1'lik tiyoüre çözültisi ile elüe edilerek 10 mL lik balon jode toplandı. Bu çözeltilerde AAS ile ölçüm yapılarak bulunan sonuçlar yardımıyla geri kazanım yüzdeleri hesaplandı. Alkali ve toprak alkali metallerin Au (III) geri kazanımına etkisi Tablo 5.6 da verildi.

Tablo 5.6 Alkali ve toprak alkali metallerin Au (III) geri kazanımına etkisi

Matriks Bileşeni	Konsantrasyon (mg /L)	Geri Kazanım (% R)
NaCl	1 000	100 ± 2
	10 000	96 ± 1
KCl	1 000	100 ± 2
	10 000	99 ± 3
CaCl <sub>2</sub>	1 000	98 ± 2
	10 000	95 ± 2
MgCl <sub>2</sub>	1 000	99 ± 2
	10 000	94 ± 3

Alkali ve toprak alkali metallerin Au (III) geri kazanımına etkisi sonuçları incelendiğinde, genel olarak bu metallerin konsantrasyonunun artmasıyla geri kazanım yüzdelerini önemli miktarda etkilemediği görülmektedir.

Ağır metallerin Au (III) geri kazanımına etkisinin yanında kolonda yapılan zenginleştirme ile Au (III) iyonlarının ağır metaller iyonlarından ayrılıp ayrılmadığı da incelendi. Bu amaçla elde edilen elüatlarda hem altın hem de ağır metal konsantrasyonları ölçüldü ve sonuçlar Tablo 5.7 de verildi. Sonuçlar incelendiğinde ağır metal iyonlarının Au (III) geri kazanımını önemli derecede etkilemediği, ayrıca bu metallerden Au (III) ün önemli oranda ayrıldığı söylenebilir.

Tablo 5.7 Ağır metallerin Au (III) geri kazanımına etkisi

<b>İlave Edilen Matriks Bileşiği</b>	<b>Numunedeki Ağır Metal Konsantrasyonu (mg /L)</b>	<b>Elüattaki Ağır Metal Konsantrasyonu (mg /L)</b>	<b>Au (III) Geri Kazanımı (% R)</b>
FeCl <sub>3</sub>	172,1	1,1	99 ± 1
	344,3	1,5	98 ± 1
CuSO <sub>4</sub>	199,1	5,7	100 ± 1
	398,2	7,2	96 ± 2
Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	160,6	0,6	98 ± 3
	321,2	0,8	97 ± 5

### 5.3.2 Paladyum zenginleştirme deneyleri

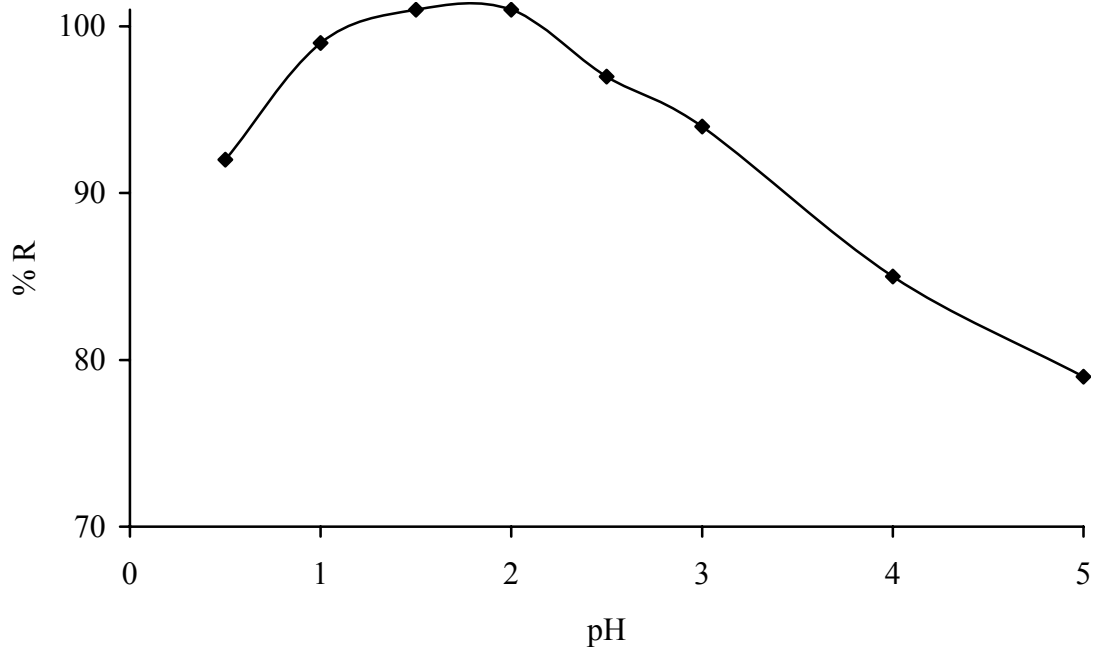
#### 5.3.2.1. pH nın etkisi

Modifiye silika jel ile Pd (II) adsorpsiyonunda pH nın etkisini incelemek amacıyla 0,2 mg/L konsantrasyonda ve 100 mL hacminde değişik pH larda bir seri çözelti hazırlandı. Bu çözeltilerin her biri 10 mL/dak. akış hızında kolondan geçirilerek silika jel üzerinde tutulan Pd (II) iyonları 10 mL hacminde 1,0 M HCl içindeki % 1'lik tiyoüre çözeltisi ile elüe edildi. Elde edilen sıyırma çözeltileri 10 mL lik balon jode toplandı ve AAS ile ölçüm yapıldı ve sonuçlar Tablo 5.8 de verildi. Pd

(II) geri kazanım yüzdesine pH'nın etkisini daha iyi görebilmek amacıyla elde edilen değerler yardımıyla çizilen grafik Şekil 5.6 da gösterildi.

Tablo 5.8 pH'nın palladyum (II) geri kazanımına etkisi

pH	Geri Kazanım (%R)
0,5	92 ± 1
1,0	99 ± 1
1,5	101 ± 2
2,0	101 ± 1
2,5	97 ± 2
3,0	94 ± 2
4,0	85 ± 3
5,0	79 ± 5



Şekil 5.6 Pd (II) geri kazanımının pH ile değişimi (çözelti hacmi 100 mL, konsantrasyonu 0,2 mg/L, akış hızı 10 mL/dak., elüent 1,0 M HCl içinde %1,0'lik tiyoüre çözeltisi)

Pd (II) geri kazanımının pH ile değişimi sonuçları incelendiğinde, geri kazanım yüzdesinin pH = 1,0 - 2,5 arasında maksimum düzeyde olduğu görülmektedir. Buna karşılık paladyum (II) çözelti pH sınırı 2,5 nin üzerinde olduğu durumlarda geri kazanım düşmektedir. Bu sonuçlardan Pd (II) iyonunun zenginleştirilmesi için uygun pH'nın 1,0 ile 2,5 arasında olduğu görülmektedir. Fakat gerçek numune analizlerinde matriks iyonu olarak bulunan ağır metallerin modifiye silika jel üzerinde adsorplanmaması ve Pd (II) den ayrılabilmesi için kantitatif geri kazanımın elde edildiği en düşük pH seçilmelidir. Bu nedenle en uygun pH'nın pH=1,0 olacağı düşünüldü ve bundan sonraki çalışmalar pH 1,0 da yapıldı.

### 5.3.2.2. Elüsyon çözeltisinin geri kazanıma etkisi

Elüsyon çözeltisinin geri kazanıma etkisini incelemek amacıyla, 100 mL hacminde 0,2 mg/L konsantrasyonda ve pH'sı 1,0 olan bir seri Pd (II) çözeltisi hazırlanarak 10 mL/dak. akış hızında kolondan geçirildikten sonra kolonda adsorplanan Pd (II) iyonları, değişik konsantrasyonlardaki tiyoüre çözeltisi ve hidroklorik asit çözeltisi karışımları ile elüe edilerek 10 ml lik balon jode toplandı. Ele geçen çözeltilerin analizleri sonucunda geri kazanım verimleri hesaplanarak bir tablo halinde Tablo 5.9 da verildi.

Tablo 5.9 Elüsyon çözeltisinin Pd (II) geri kazanımına etkisi

Elüent		Elüent Hacmi (mL)	Geri Kazanım (% R)
% 0,1 Tiyoüre	+ 0,1 M HCl	10	98 ± 2
	+ 0,5 M HCl	10	98 ± 3
	+ 1,0 M HCl	10	100 ± 1
% 0,5 Tiyoüre	+ 0,1 M HCl	10	99 ± 1
	+ 0,5 M HCl	10	99 ± 1
	+ 1,0 M HCl	10	99 ± 1
% 1,0 Tiyoüre	+ 0,1 M HCl	10	98 ± 1
	+ 0,5 M HCl	10	99 ± 1
	+ 1,0 M HCl	10	99 ± 1
	+ 1,0 M HCl	5	98 ± 1

Tablo 5.9 da verilen sonuçlar incelendiğinde, elüsyon çözeltileri olarak kullanılan değişik konsantrasyon ve hacimdeki hidroklorik asit içindeki tıyoüre çözeltilerinin hepsi ile kantitatif değerler elde edildiği görülmektedir.

### 5.3.2.3. Akış hızının etkisi

Çalışma çözeltilerinin kolondan akış hızının Pd (II) nin adsorplanmasına etkisini incelemek amacıyla, 0,2 mg/L konsantrasyonda 100 mL hacminde pH sı 1 olan çözeltiler hazırlandı. Bu çözeltiler değişik akış hızlarında kolondan geçirildi. Kolonda silika jelde adsorplanan Pd (II) 10 mL hacmindeki 1,0 M HCl içindeki % 1'lik tıyoüre çözeltileri ile elüe edilerek ele geçen çözelti 10 mL lik balon jodede toplandı. Bu çözeltilerde yapılan ölçümler sonunda geri kazanım değerleri hesaplanarak Tablo 5.10 da verildi.

Tablo 5.10 Akış hızının Pd (II) geri kazanımına etkisi

Hız (mL/dak.)	Geri Kazanım (%R)
10	99 ± 1
25	98 ± 3
40	97 ± 1

Pd (II) geri kazanımının akış hızı ile değişimi sonuçları incelendiğinde, akış hızının Pd (II) nin adsorplanmasını pek önemli derecede etkilemediği, büyük akış hızlarında bile yüksek bir geri kazanım verimi elde edildiği görülmektedir. Daha sonraki çalışmalarda, hem deneyin kontrolünün sağlanabilmesi hem de olabildiğince yüksek verim elde etmek için 10 mL/dak. lık akış hızının uygun olacağı düşünüldü.

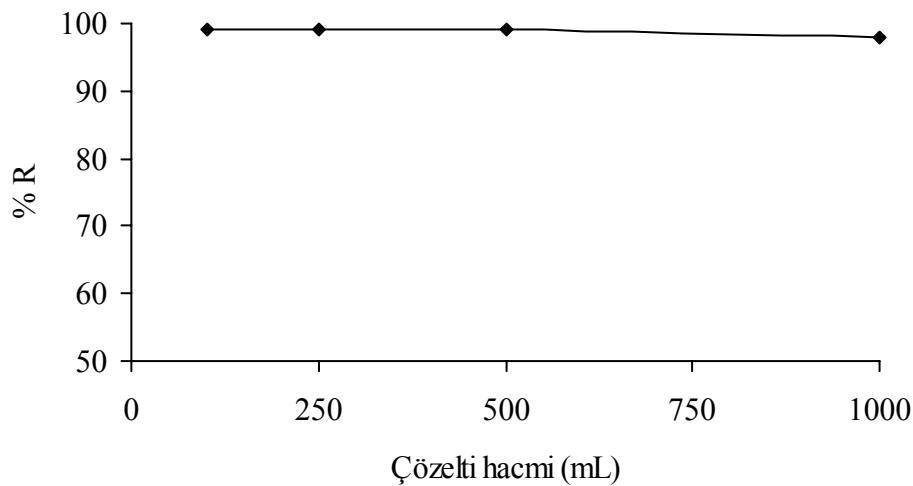
### 5.3.2.4. Çözelti hacminin geri kazanıma etkisi

Çözelti hacminin geri kazanıma etkisini incelemek amacıyla 0,02 mg Pd (II) içeren değişik hacimde pH sı 1,0 olan bir seri çözelti hazırlandı. Bu çözeltiler 10 mL/dak. akış hızında kolondan geçirilerek zenginleştirme yapıldı. Daha sonra, 10 mL hacmindeki 1,0 M HCl içindeki % 1'lik tıyoüre ile elüe edilerek ele geçen çözeltiler 10 mL lik balon jodelerde toplandı. Bu çözeltilerde AAS ile ölçüm yapılarak elde

edilen sonuçlar yardımıyla geri kazanım yüzdeleri hesaplandı. Bulunan sonuçlar Tablo 5.11 da verildi. Aynı miktarda paladyum içeren farklı hacimdeki çözeltilerde elde edilen geri kazanım yüzde değişimleri Şekil 5.7 de gösterildi.

Tablo 5.11 Çözelti hacminin Pd (II) geri kazanımına etkisi

Konsantrasyon (mg/L)	Hacim (mL)	Geri Kazanım (%R)
0,2	100	99 ± 1
0,08	250	99 ± 2
0,04	500	99 ± 2
0,02	1000	98 ± 2



Şekil 5.7 Çözelti hacmi ile Pd (II) geri kazanımının değişimi (çözelti pH'sı 1,0, çözeltinin içerdiği Pd miktarı 0,02 mg, akış hızı 10 mL/dak., elüent 1,0 M HCl içinde %1,0'lik tiyoüre çözeltisi)

Şekil 5.7 de verilen çözelti hacmi ile Pd (II) geri kazanım değişimi incelendiğinde, 0,2 mg/L Pd (II) içeren 100 mL hacmindeki bir çözeltilerde 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 % 97 nin üzerinde çıkmıştır.

### 5.3.2.5. Matriks iyonlarının geri kazanıma etkisi

Matriks iyonlarının Pd (II) geri kazanımına etkisini incelemek amacıyla 100 mL hacminde 0,2 mg/L konsantrasyonda Pd (II) içeren çözeltilere değişik miktarlarda sodyum, potasyum, kalsiyum, magnezyum, bakır, demir ve nikel tuzları ilave edilerek bir seri çözeltiler hazırlandı. Ayrıca bu çözeltilerin pH sı 1,0 olacak şekilde ayarlanarak 10 mL/dak. akış hızında kolondan geçirildi. Kolonda tutulan Pd (II) iyonları 10 mL hacmindeki 1,0 M HCl içindeki % 1'lik tiyoüre çözeltisi ile elüe edilerek 10 mL lik balon jodede toplandı. Bu çözeltilerde AAS ile ölçüm yapılarak bulunan sonuçlar yardımıyla geri kazanım yüzdeleri hesaplandı. Alkali ve toprak alkali metallerin Pd (II) geri kazanımına etkisi bir tablo halinde Tablo 5.12 de verildi.

Tablo 5.12 Alkali ve toprak alkali metallerin Pd (II) geri kazanımına etkisi

<b>Matriks Bileşeni</b>	<b>Konsantrasyon (mg /L)</b>	<b>Geri Kazanım (% R)</b>
NaCl	1 000	99 ± 1
	10 000	97 ± 3
KCl	1 000	99 ± 3
	10 000	98 ± 2
CaCl <sub>2</sub>	1 000	99 ± 1
	10 000	96 ± 2
MgCl <sub>2</sub>	1 000	99 ± 2
	10 000	99 ± 1

Alkali ve toprak alkali metallerin Pd (II) geri kazanımına etkisi sonuçları incelendiğinde genel olarak bu metallerin konsantrasyonunun artmasıyla geri kazanım yüzdelerinde çok az bir düşme olmasına rağmen, yine de kantitatif sonuçlar elde edildiği görülmektedir.

Ağır metallerin Pd (II) geri kazanımına etkisinin yanında kolonda yapılan zenginleştirme ile Pd (II) iyonların ağır metallere ayrılıp ayrılmadığı da incelendi. Bu amaçla elde edilen sıyırma çözeltilerinde hem paladyum hem de ağır metal konsantrasyonları AAS ile ölçüldü ve sonuçlar Tablo 5.13 de verildi.

Tablo 5.13 Ağır metallerin Pd (II) geri kazanımına etkisi

<b>İlave Edilen Matriks Bileşiği</b>	<b>Numunedeki Ağır Metal Konsantrasyonu (mg /L)</b>	<b>Elüattaki Ağır Metal Konsantrasyonu (mg /L)</b>	<b>Pd (II) Geri Kazanımı (% R)</b>
FeCl <sub>3</sub>	172,1	0,6	99 ± 2
	344,3	0,7	98 ± 3
CuSO <sub>4</sub>	199,1	0,9	98 ± 1
	398,2	2,7	97 ± 2
Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	160,6	0,4	98 ± 1
	321,2	0,9	96 ± 1

Sonuçlar incelendiğinde ağır metal iyonlarının Pd (II) geri kazanımını önemli derecede etkilemediği, ayrıca Pd (II) nin bu metallerden önemli oranda ayrıldığı söylenebilir.

### 5.3.3. Bakır zenginleştirme deneyleri

#### 5.3.3.1. pH nın etkisi

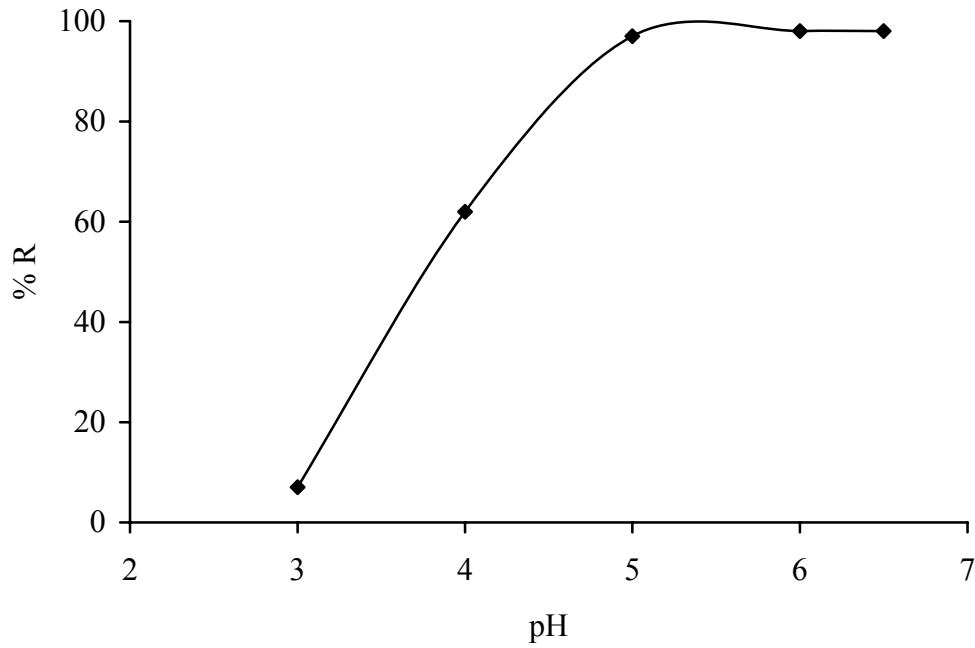
Modifiye silika jel ile Cu (II) adsorpsiyonunda pH nın etkisini incelemek amacıyla 0,2 mg/L konsantrasyonda ve 100 mL hacminde değişik pH larda bir seri çözelti hazırlandı. Çözeltilerin pH ayarlanmalarında; pH 5,0 ile 6,5 arası için sodyum asetat-asetik asit çözeltisi, diğer pH lar için hidroklorik asit çözeltisi kullanıldı. Hazırlanan Cu (II) çözeltilerinin her biri 10 mL/dak. akış hızında kolondan geçirilerek, silika jel üzerinde tutulan Cu (II) iyonları 10 mL hacminde 2,0 M HCl çözeltisi ile elüe edildi. Elde edilen çözeltiler 10 mL lik balon jojelerde toplandı ve AAS ile ölçüm yapıldı.

Bulunan değerler üzerinden hesaplanan geri kazanım değerleri bir tablo halinde Tablo 5.14 de verildi. Adsorpsiyon üzerine pH nın etkisini daha iyi görebilmek amacıyla elde edilen. değerler yardımıyla çizilen grafik Şekil 5.8 de gösterildi.



Tablo 5.14 pH'nın Cu (II) geri kazanımına etkisi

pH	Geri Kazanım (%R)
3,0	7 ± 2
4,0	62 ± 3
5,0	97 ± 1
6,0	98 ± 2
6,5	98 ± 1



Şekil 5.8 Cu (II) geri kazanımının pH ile değişimi (çözelti hacmi 100 mL, konsantrasyonu 0,2 mg/L, akış hızı 10 mL/dak., elüent 2,0 M HCl çözeltisi)

Cu (II) geri kazanımının pH ile değişimi sonuçları incelendiğinde, Cu (II) iyonlarının geri kazanımı pH = 5,0 - 6,5 arasında maksimum düzeyde olduğu görülmektedir. Buna karşılık çözelti pH sınırın 5,0 in altına düşmesi durumunda geri kazanım yüzdeleri hızla azalmaktadır. Bu sonuçlardan Cu (II) iyonunun maksimum geri kazanım veriminin sağlanabilmesi için uygun pH'nın 6,5 olacağı anlaşılmaktadır.

### 5.3.3.2. Elüsyon çözeltisinin geri kazanıma etkisi

Kolona yerleştirilmiş modifiye silika jelde adsorplanan Cu (II) iyonlarını, küçük hacimdeki bir çözeltiliye almak amacıyla değişik konsantrasyonlarda HNO<sub>3</sub> ve HCl çözeltileri denendi. Bu amaçla 100 mL hacminde 0,2 mg/L konsantrasyonda bir seri Cu (II) çözeltisi hazırlandı. Çözeltilerin pH sı sodyum asetat-asetik asit çözeltisinden 5 mL katılarak pH = 6,5 a ayarlandı. Hazırlanan Cu (II) çözeltileri 10 mL/dak. akış hızında kolondan geçirildi. Kolonda adsorplanan bakır (II) değişik konsantrasyondaki HNO<sub>3</sub> ve HCl çözeltileri ile elüe edildi ve 10 ml lik balon jodede toplandı. Ele geçen çözeltilerin AAS ile analizleri sonucunda geri kazanım verimleri hesaplanarak bir tablo halinde Tablo 5.15 de verildi.

Tablo 5.15 Elüsyon çözeltisinin Cu (II) geri kazanımına etkisi

Elüent	Geri Kazanım (% R)
0,5 M HCl	98 ± 2
1,0 M HCl	99 ± 1
2,0 M HCl	98 ± 2
0,5 M HNO <sub>3</sub>	97 ± 2
1,0 M HNO <sub>3</sub>	99 ± 1

Tablo 5.15 de verilen sonuçlara göre, incelenen bütün çözeltiler ile kantitatif geri kazanım değerleri elde edildiği görülmektedir. Bundan sonraki çalışmalarda 10 mL 2,0 M HCl çözeltisi elüent olarak kullanıldı.

### 5.3.3.3. Akış hızının etkisi

Çalışma çözeltisinin kolondan akış hızının Cu (II) nin adsorplanmasına etkisini incelemek amacıyla, 0,2 mg/L konsantrasyonda 100 mL hacminde pH sı 6,5 olan sodyum asetat-asetik asit çözeltisinin 5 mL si ile ilave edilmiş bir seri çözelti hazırlandı. Bu çözeltiler değişik akış hızlarında kolondan geçirildi. Kolonda silika jelde adsorplanan Cu (II) 10 mL hacmindeki 2,0 M HCl ile elüe edilerek ele geçen çözelti 10 mL lik balon jodede toplandı. Bu çözeltilerde AAS ile yapılan ölçümler sonunda geri kazanım değerleri hesaplanarak Tablo 5.16 da verildi.

Tablo 5.16 Akış hızının Cu (II) geri kazanımına etkisi

Hız (mL/dak.)	Geri Kazanım (%R)
3	99 ± 1
10	98 ± 2
20	97 ± 1

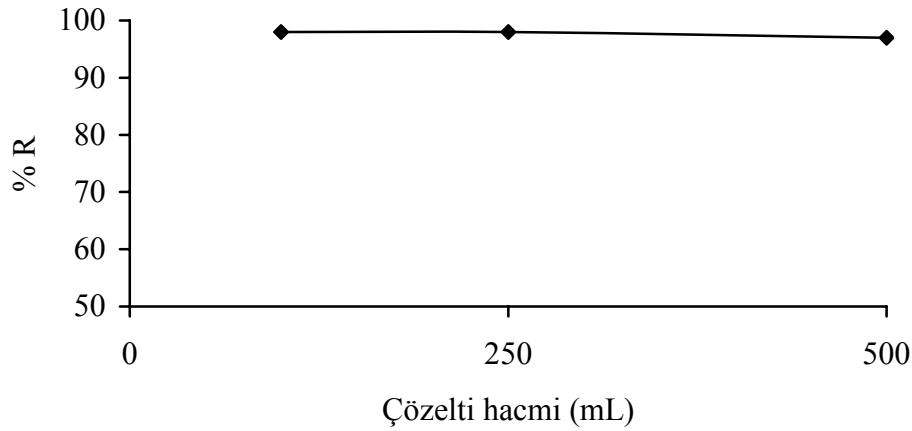
Cu (II) geri kazanımının numune çözeltisinin akış hızı ile değişimi sonuçları incelendiğinde, akış hızının Cu (II) adsorplanmasını pek önemli derecede etkilemediği, büyük akış hızlarında bile yüksek bir geri kazanım verimi elde edildiği görülmektedir. Daha sonraki çalışmalarda, hem deneyin kontrolünün sağlanabilmesi hem de olabildiğince yüksek verim elde etmek için 10 mL/dak. lik akış hızının uygun olacağı düşünüldü.

#### 5.3.3.4. Çözelti hacminin geri kazanıma etkisi

Çalışma çözeltisi hacminin geri kazanıma etkisini incelemek amacıyla 0,02 mg Cu (II) içeren değişik hacimlerde pH sı 6,5 olan sodyum asetat-asetik asit çözeltisinin 5 mL si ilave edilmiş bir seri çözelti hazırlandı. Bu çözeltiler 10 mL/dak. akış hızında kolondan geçirilerek, kolonda adsorplanan Cu (II) iyonları 10 mL hacmindeki 2,0 M HCl ile elüe edilerek 10 mL lik balon jodede toplandı. Toplanan bu çözeltilerde AAS ile ölçüm yapılarak elde edilen sonuçlar yardımıyla geri kazanım yüzdeleri hesaplandı ve bulunan sonuçlar Tablo 5.17 de verildi. Modifiye silika jelden geçirilen analiz çözeltilerinin hacmine bağlı olarak geri kazanım yüzdesinin değişimi Şekil 5.9 da gösterildi.

Tablo 5.17 Çözelti hacminin Cu (II) geri kazanımına etkisi

Konsantrasyon (mg/L)	Hacim (mL)	Geri Kazanım (%R)
0,2	100	98 ± 2
0,08	250	98 ± 2
0,04	500	97 ± 3



Şekil 5.9 Çözelti hacmi ile Cu (II) geri kazanımının değişimi (çözelti pH'sı 6,5, çözeltinin içerdiği Cu miktarı 0,02 mg, akış hızı 10 mL/dak., elüent 2,0 M HCl çözeltisi)

Çözelti hacmi ile Cu (II) geri kazanım değişimi sonuçları incelendiğinde, 0,2 mg/L Cu (II) içeren 100 mL hacmindeki bir çözeltide geri kazanım değeri % 98 olarak elde edilmiştir. Çözelti seyreltildikçe yani hacmi arttırıldığı zaman geri kazanım yüzdesinde hafif bir azalma göze çarpmaktadır. Ancak hacmin 5 katı olmasına rağmen yine de kantitatif geri kazanım elde edilmiştir.

### 5.3.3.5. Matriks iyonlarının geri kazanıma etkisi

Çözeltide Cu (II) yanında bulunan diğer iyonların bakırın silika jelde adsorpsiyonunu ne şekilde etkileyip ve geri kazanım yüzdesini ne kadar değiştireceğini araştırmak amacıyla çeşitli katyonların bakırın zenginleştirilmesine etkisi incelendi. Bu amaçla sodyum, potasyum, kalsiyum ve magnezyum katyonları; nitrat ve sülfat anyonları matriks iyonu olarak incelendi. Sodyum, potasyum, kalsiyum ve magnezyum, nitrat ve sülfat iyonlarını içeren, pH sı 6,5 olan sodyum asetat-asetik asit çözeltisinin 5 mL si ilave edilmiş 100 mL hacminde 0,2 mg/L konsantrasyonda bir seri Cu (II) çözeltisi hazırlandı. Hazırlanan bu çözeltiler 10 mL/dak. akış hızında kolondan geçirildi ve 10 mL 2,0 M HCl ile elüe edildi. Elde edilen çözeltilerde AAS ile ölçüm yapılarak hesaplanan geri kazanım yüzdeleri Tablo 5.18 de verildi.

Tablo 5.18 Matriks iyonlarının Cu (II) geri kazanımına etkisi

<b>Matriks İyonu</b>	<b>Konsantrasyon(mg/L)</b>	<b>Geri Kazanım (%R)</b>
Na <sup>+</sup>	500	98 ± 3
	1 000	96 ± 1
	2 000	98 ± 1
K <sup>+</sup>	500	99 ± 2
	1 000	101 ± 3
	2 000	101 ± 3
Ca <sup>+2</sup>	250	99 ± 2
	500	98 ± 2
	1 000	98 ± 3
Mg <sup>+2</sup>	250	98 ± 3
	500	99 ± 4
	1 000	99 ± 4
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	250	100 ± 1
	500	100 ± 3
	1 000	99 ± 1
SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	250	98 ± 2
	500	98 ± 2
	1 000	97 ± 4

Tablo 5.18 deki sonuçlar incelendiğinde matriks iyonlarının da geri kazanım verimlerini ciddi olarak etkilemediği görülmektedir. Netice olarak, hazırlanan modifiye silika jel bu gibi matriks iyonlarının bulunduğu numunelerde Cu (II) kationunun zenginleştirilerek tayin edilmesi amacıyla kullanılabilceği anlaşılmaktadır.

### 5.3.4. Nikel zenginleştirme deneyleri

#### 5.3.4.1. pH'nın etkisi

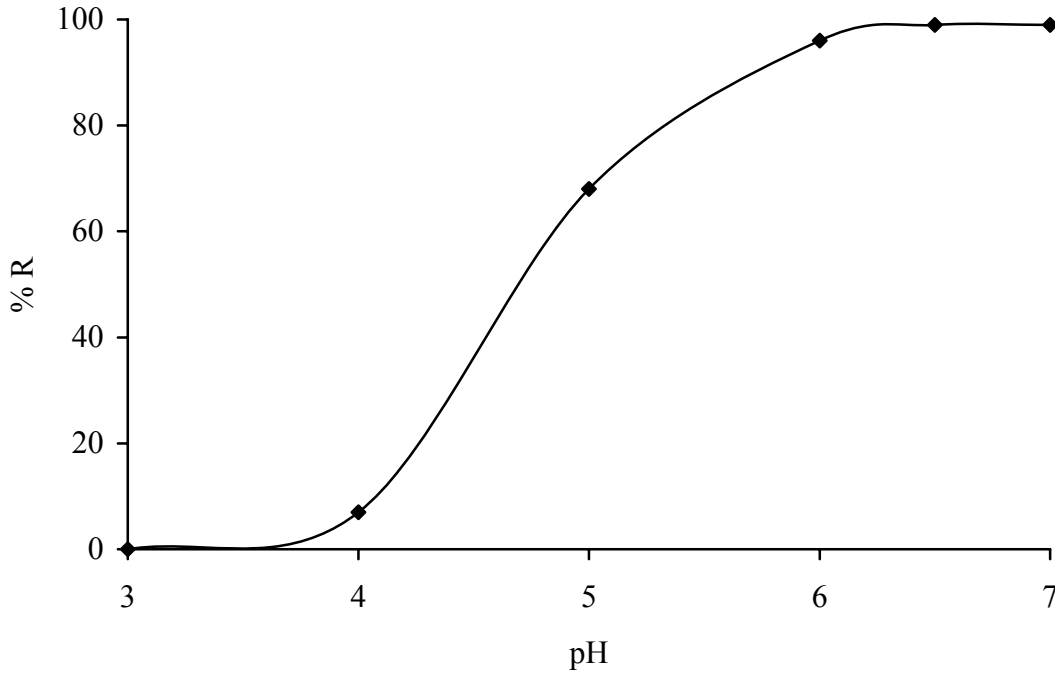
Modifiye silika jel ile Ni (II) adsorpsiyonunda pH'nın etkisini incelemek amacıyla 0,2 mg/L konsantrasyonda ve 100 mL hacminde değişik pH'larda bir seri çözelti hazırlandı. Çözeltilerin pH ayarlanmalarında; pH 5 ile 6,5 arası için sodyum asetat-asetik asit çözeltisi, diğer pH'lar için hidroklorik asit ve sodyum hidroksit çözeltisi kullanıldı. Hazırlanan Ni (II) çözeltilerinin her biri 10 mL/dak. akış hızında kolondan geçirilerek, silika jel üzerinde tutulan Ni (II) iyonları 10 mL hacminde 2,0 M HCl çözeltisi ile elüe edildi. Elde edilen çözeltiler 10 mL'lik balon jojelerde toplandı ve AAS ile ölçüm yapıldı. Bulunan değerler üzerinden hesaplanan geri kazanım değerleri bir tablo halinde Tablo 5.19'da verildi.

Tablo 5.19 pH'nın Ni (II) geri kazanımına etkisi

pH	Geri Kazanım (%R)
3,0	0
4,0	7 ± 2
5,0	68 ± 3
6,0	96 ± 2
6,5	99 ± 2
7,0	99 ± 2

Adsorpsiyon üzerine pH'nın etkisini daha iyi görebilmek amacıyla elde edilen değerler yardımıyla çizilen grafik Şekil 5.10'da gösterildi.

Ni (II) geri kazanımının pH ile değişimi sonuçları incelendiğinde, Ni (II) iyonlarının geri kazanımı pH = 6,0 - 7,0 arasında maksimum düzeyde olduğu görülmektedir. Buna karşılık çözelti pH'sının 6,0'nın altına düşmesi durumunda geri kazanım yüzdeleri hızla azalmaktadır. Hatta pH'nın 4'ün altında olması durumunda geri kazanım sıfır mertebesine düşmektedir. Bu sonuçlara göre, optimum pH olarak 7,0 seçildi.



Şekil 5.10 Ni (II) geri kazanımının pH ile değişimi (çözelti hacmi 100 mL, konsantrasyonu 0,2 mg/L, akış hızı 10 mL/dak., elüent 2,0 M HCl çözeltisi)

#### 5.3.4.2. Elüsyon çözeltisinin geri kazanıma etkisi

Kolona yerleştirilmiş modifiye silika jelde adsorplanan Ni (II) iyonlarını, küçük hacimdeki bir çözeltiye almak amacıyla değişik konsantrasyonlardaki HNO<sub>3</sub> ve HCl çözeltileri denendi. Bu amaçla 100 mL hacminde 0,2 mg/L konsantrasyonda bir seri Ni (II) çözeltisi hazırlandı. Çözeltilerin pH sı sodyum hidroksit çözeltisi pH = 7,0 a ayarlandı. Hazırlanan Ni (II) çözeltileri 10 mL/dak. akış hızında kolondan geçirildi. Kolonda adsorplanan Ni (II) değişik konsantrasyondaki HNO<sub>3</sub> ve HCl çözeltileri ile elüe edildi ve 10 ml lik balon jöjede toplandı. Ele geçen çözeltilerin AAS ile analizleri sonucunda geri kazanım verimleri hesaplanarak bir tablo halinde Tablo 5.20 de verildi.

Tablo 5.20 de verilen sonuçlara göre incelenen elüsyon çözeltileri olarak incelenen değişik konsantrasyonlardaki HCl ve HNO<sub>3</sub> çözeltilerinin hepsi ile kantitatif geri kazanım değerleri elde edilmiştir. Bundan sonraki çalışmalarda elüent olarak 10 mL 2,0 M HCl çözeltisi kullanıldı.

Tablo 5.20 Elüsyon çözeltisinin Ni (II) geri kazanımına etkisi

Elüent	% Geri Kazanım
0,5 M HCl	99 ± 3
1,0 M HCl	99 ± 2
2,0 M HCl	99 ± 2
0,5 M HNO <sub>3</sub>	99 ± 2
1,0 M HNO <sub>3</sub>	100 ± 2

### 5.3.4.3. Akış hızının etkisi

Çalışma çözeltisinin kolondan akış hızının Ni (II) nin adsorplanmasına etkisini incelemek amacıyla, 0,2 mg/L konsantrasyonda 100 mL hacminde pH sı 7,0 olan bir seri çözelti hazırlandı. Bu çözeltiler değişik akış hızlarında kolondan geçirildi. Kolonda silika jelde adsorplanan Ni (II) 10 mL hacmindeki 2,0 M HCl ile elüe edilerek ele geçen çözelti 10 mL lik balon jode toplandı. Bu çözeltilerde AAS ile yapılan ölçümler sonunda geri kazanım değerleri hesaplanarak Tablo 5.21 de verildi.

Tablo 5.21 Akış hızının Ni (II) geri kazanımına etkisi

Hız (mL/dak.)	Geri Kazanım (%R)
3	99 ± 2
10	99 ± 2
20	96 ± 1

Ni (II) geri kazanımının numune çözeltisinin akış hızı ile değişimi sonuçları incelendiğinde, akış hızının Ni (II) adsorplanmasını pek önemli derecede etkilemediği, büyük akış hızlarında bile yüksek bir geri kazanım verimi elde edildiği görülmektedir. Daha sonraki çalışmalarda, hem deneyin kontrolünün sağlanabilmesi hem de olabildiğince yüksek verim elde etmek için 10 mL/dak. lık akış hızının uygun olacağı düşünüldü.

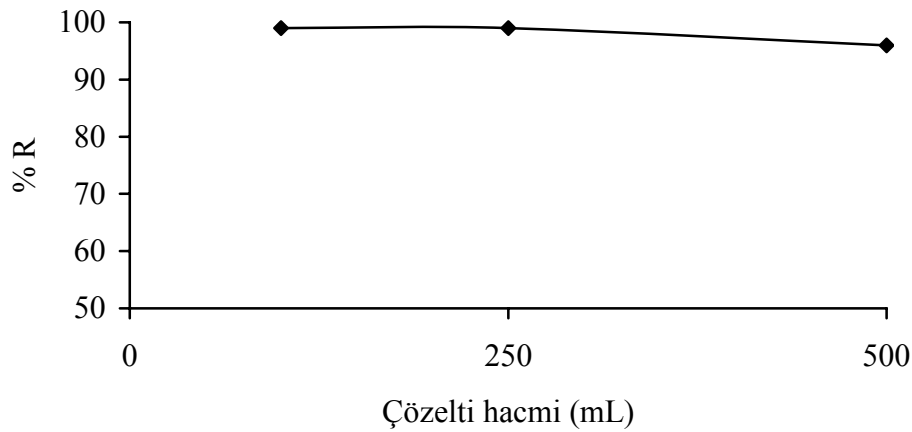


#### 5.3.4.4. Çözelti hacminin geri kazanıma etkisi

Çalışma çözeltisi hacminin geri kazanıma etkisini incelemek amacıyla 0,02 mg Ni (II) içeren değişik hacimlerde pH sı 7,0 olan bir seri çözelti hazırlandı. Bu çözeltiler 10 mL/dak. akış hızında kolondan geçirilerek, kolonda adsorplanan Ni (II) iyonları 10 mL hacmindeki 2,0 M HCl ile elüe edilerek 10 mL lik balon jodede toplandı. Toplanan bu çözeltilerde AAS ile ölçüm yapılarak elde edilen sonuçlar yardımıyla geri kazanım yüzdeleri hesaplandı ve bulunan sonuçlar Tablo 5.22 de verildi. Modifiye silika jelden geçirilen analiz çözeltilerinin hacmine bağlı olarak geri kazanım yüzdesinin değişimi Şekil 5.11 de gösterildi.

Tablo 5.22 Çözelti hacminin Ni (II) geri kazanımına etkisi

Konsantrasyon (mg/L)	Hacim (mL)	Geri Kazanım (%R)
0,2	100	99 ± 2
0,08	250	99 ± 2
0,04	500	96 ± 1



Şekil 5.11 Çözelti hacmi ile Ni (II) geri kazanımının değişimi (çözelti pH'sı 7,0, çözeltinin içerdiği Ni miktarı 0,02 mg, akış hızı 10 mL/dak., elüent 2,0 M HCl çözeltisi)

Çözelti hacmi ile Ni (II) geri kazanım değişimi sonuçları incelendiğinde, çözelti seyreltildikçe yani hacmi arttırıldığı zaman geri kazanım yüzdesinde hafif bir azalma göze çarpmaktadır. Ancak hacmin 5 katı olmasına rağmen yine de verim % 96 olarak yüksek bulundu.

### 5.3.3.5. Matriks iyonlarının geri kazanıma etkisi

Çözeltide Ni (II) yanında bulunan diğer çeşitli katyonlar ve anyonların nikelin zenginleştirilmesine etkisi incelendi Sodyum, potasyum, kalsiyum ve magnezyum, nitrat ve sülfat iyonlarını içeren, pH sı 7,0 olan 100 mL hacminde 0,2 mg/L konsantrasyonda bir seri Ni (II) çözeltisi hazırlandı. Hazırlanan bu çözeltiler 10 mL/dak. akış hızında kolondan geçirildi ve 10 mL 2,0 M HCl ile elüe edildi. Elde edilen çözeltilerde AAS ile ölçüm yapılarak hesaplanan geri kazanım yüzdeleri Tablo 5.23 de verildi.

Tablo 5.23 Matriks iyonlarının Ni (II) geri kazanımına etkisi

<b>Matriks İyonu</b>	<b>Konsantrasyon(mg/L)</b>	<b>Geri Kazanım (%R)</b>
Na <sup>+</sup>	500	100 ± 1
	1 000	101 ± 2
	2 000	101 ± 3
K <sup>+</sup>	500	97 ± 3
	1 000	99 ± 2
	2 000	99 ± 2
Ca <sup>+2</sup>	250	99 ± 1
	500	100 ± 2
	1 000	100 ± 2
Mg <sup>+2</sup>	250	99 ± 2
	500	100 ± 2
	1 000	100 ± 3
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	250	99 ± 2
	500	100 ± 1
	1 000	100 ± 2
SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	250	98 ± 2
	500	99 ± 3
	1 000	100 ± 3

Tablo 5.23 deki sonuçlar incelendiğinde matriks iyonlarının da geri kazanım verimlerini ciddi olarak etkilemediği görülmektedir. Netice olarak, hazırlanan

modifiye silika jel bu gibi matriks iyonlarının bulunduğu numunelerde Ni (II) kationunun zenginleştirilerek tayin edilmesi amacıyla kullanılabileceği anlaşılmaktadır.

### 5.3.5. Optimum şartlarda Au (III), Pd (II), Cu (II) ve Ni (II) % geri kazanım kesinliği

Altın zenginleştirilmesi konusunda yapılan çalışmalar ve elde edilen sonuçların değerlendirilmesi sonunda optimum şartların; 10 mL/dak. çözelti akış hızı ve çözelti pH sınırın 1,7 olacağı, elüsyon çözeltisi olarak da % 1 Tiyoüre + 1,0 M HCl çözeltisinden 10 mL lik bir hacmin yeterli olacağı belirlenmiştir. Palladyum zenginleştirilmesi için optimum şartların; 10 mL/dak. çözelti akış hızı ve çözelti pH'nın 1,0 olacağı, uygun elüsyon çözeltisi olarak da 10 mL hacimdeki % 1 Tiyoüre + 1,0 M HCl olduğu yapılan deneyler sonucu tespit edilmiştir. Bakır zenginleştirilmesi için uygun zenginleştirme koşullarının; pH sı 6,5 olan numune çözeltisinin 10 mL/dak. çözelti akış hızı ve uygun elüsyon çözeltisinin de 10 mL hacmindeki 2,0 M HCl olduğu bulunmuştur. Nikel zenginleştirilmesi için uygun zenginleştirme koşullarının; pH sı 7,0 olan numune çözeltisinin 10 mL/dak. çözelti akış hızı ve uygun elüsyon çözeltisinin de 10 mL hacmindeki 2,0 M HCl olduğu bulunmuştur. Bütün elementlerin zenginleştirilmesinde elüent akış hızı 2 mL/dak. olarak çalışılmıştır. Altın, paladyum, bakır ve nikel zenginleştirilmesinde maksimum geri kazanım verimlerinin elde edildiği optimum şartlarda geri kazanım veriminin tekrarlanabilirliği araştırıldı. Bu amaçla her dört element için tespit edilen optimum şartlarda sekiz ayrı zenginleştirme yapılarak sonuçların bağıl standart sapmaları ve % 95 güven seviyesinde geri kazanım verimleri hesaplandı. Elde edilen sonuçlar bir tablo halinde Tablo 5.24 de verildi.

Tablo 5.24 Optimum şartlarda % geri kazanım kesinliği

Element	% R $\pm$ t s / $\sqrt{N}$
Au (III)	99,5 $\pm$ 1,0
Pd (II)	99,4 $\pm$ 1,0
Cu (II)	98,3 $\pm$ 1,3
Ni (II)	99,2 $\pm$ 1,4

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

### 5.3.6. Au (III), Pd (II), Cu (II) ve Ni (II) iyonlarının gözlenebilme sınırları

Gözlenebilme sınırlarını tespit etmek amacıyla kör (blank) çözeltide 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 alınmıştır. Böylece altın, paladyum, bakır ve nikel elementleri için kullanılan cihaza ait gözlenebilme sınırları (Enstrümental Gözlenebilme Sınırı) hesaplanmıştır. Geliştirilen yöntem ile analitiksel gözlenebilme sınırları ise, cihaza ait gözlenebilme sınırlarının uygulanabilir zenginleştirme katsayısına (altın ve paladyum için 100, bakır ve nikel için 50) bölünmesiyle elde edilmiştir [304]. Sonuçlar Tablo 5.25 de verildi.

Tablo 5.25 İncelenen elementler için gözlenebilme sınırları

Element	Enstrümental Gözlenebilme Sınırı (µg/L)	Analitiksel Gözlenebilme Sınırı (µg/L)
Au (III)	24	0,24
Pd (II)	26	0,26
Cu (II)	11	0,22
Ni (II)	18	0,36

### 5.4. Çeşitli Numunelerde Au (III), Pd (II), Cu (II) ve Ni (II) Tayinleri

Bakır ve nikelin zenginleştirilerek tayin edilmesi için geliştirilen yöntem, sentetik deniz suyuna ve Sakarya nehrinden alınan su numunesine uygulandı. Güney Afrika'dan temin edilen ve standart referans madde olan platin cevherinde ise geliştirilen yöntem ile altın ve paladyum tayini yapıldı.

#### 5.4.1. Sentetik deniz suyunda Cu (II) ve Ni (II) tayini

Hazırlanan sentetik deniz suyundan alınan 100 mL lik kısımlara, Cu ve Ni çözeltilerinden 10 ve 20 µg bakır veya nikel içerecek şekilde ilave edildi. Daha sonra, belirlenen optimum şartlarda zenginleştirilerek elde edilen sıyırma çözeltilerinde AAS ile bakır ve nikel ölçüldü. Bu çalışmalar her bir örnek için üç defa tekrar edilerek sonuçların standart sapmaları ve deneyde meydana gelen % bağıl hata değerleri hesaplandı. Sonuçlar Tablo 5.26 da gösterilmektedir..

Tablo 5.26 Sentetik deniz suyunda TETA-SG ile Cu (II) ve Ni (II) tayini

Eklenen Metal Miktarı (µg)		Bulunan Metal Miktarı (µg) ± s		% Bağıl Hata
Cu (II)	Ni (II)	Cu (II)	Ni (II)	
10	-	10,03 ± 0,08	-	+ 0,3
20	-	19,93 ± 0,40	-	- 0,4
-	10	-	9,92 ± 0,31	- 0,8
-	20	-	19,75 ± 0,18	- 1,3

#### 5.4.2. Sakarya nehri suyunda Cu (II) ve Ni (II) tayini

Nehir suyundaki bakır ve nikel tayinlerine ait sonuçlar sırasıyla Tablo 5.27 de gösterilmiştir.

Tablo 5.27 Sakarya nehri suyunda TETA-SG ile Cu (II) ve Ni (II) tayini

Eklenen Metal Miktarı (µg)		Bulunan Metal Miktarı (µg) ± s		% Bağıl Hata
Cu (II)	Ni (II)	Cu (II)	Ni (II)	
-	-	0,81 ± 0,05	-	-
20	-	20,74 ± 0,11	-	- 0,3
-	-	-	1,13 ± 0,06	-
-	20	-	21,01 ± 0,13	- 0,6

### 5.4.3. Platin cevherinde Au (III) ve Pd (II) tayini

Güney Afrika'dan temin edilen SARM7-B kodlu standart referans madde olan platin cevherinde altın ve paladyum tayinine ait sonuçlar Tablo 5.30 da verildi.

Tablo 5.28 Platin cevherinde Au (III) ve Pd (II) tayini sonuçları

<b>Tayini Yapılan Metal</b>	<b>Verilen (ppm)</b>	<b>Bulunan (ppm)</b>	<b>% Bağlı Hata</b>
Au (III)	$0,27 \pm 0,015$	$0,268 \pm 0,017$	- 0,7
Pd (II)	$1,54 \pm 0,032$	$1,547 \pm 0,026$	+ 0,5

## BÖLÜM 6. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, Au (III), Pd (II), Cu (II) ve Ni (II) iyonlarının trietilentetramin bağlı silika jel ile zenginleştirilmesi için optimum şartlar tespit edilerek geliştirilen yöntem çeşitli numunelere uygulanmıştır.

Trietilentetramin bağlı silika jel FT-IR spektroskopisi ve elementel analiz ile karakterize edilmiş, modifiye silika jelin gramı başına 0,89 mmol trietilentetramin bağlandığı bulunmuştur.

Altın zenginleştirilmesi konusunda yapılan çalışmalar ve elde edilen sonuçların değerlendirilmesi sonunda optimum şartların; 10 mL/dak. çözelti akış hızı ve çözelti pH sınırın 1,7 olacağı, elüsyon çözeltisi olarak da % 1 Tiyüre + 1,0 M HCl çözeltisinden 10 mL lik bir hacmin yeterli olacağı belirlenmiştir. Paladyum zenginleştirilmesi için optimum şartların; 10 mL/dak. çözelti akış hızı ve çözelti pH'nın 1,0 olacağı, uygun elüsyon çözeltisi olarak da 10 mL hacimdeki % 1 Tiyüre + 1,0 M HCl olduğu yapılan deneyler sonucu tespit edilmiştir. Bakır zenginleştirilmesi için uygun zenginleştirme koşullarının; pH sı 6,5 olan numune çözeltisinin 10 mL/dak. çözelti akış hızı ve uygun elüsyon çözeltisinin de 10 mL hacmindeki 2,0 M HCl olduğu bulunmuştur. Nikel zenginleştirilmesi için uygun zenginleştirme koşullarının; pH sı 7,0 olan numune çözeltisinin 10 mL/dak. çözelti akış hızı ve uygun elüsyon çözeltisinin de 10 mL hacmindeki 2,0 M HCl olduğu bulunmuştur.

Trietilentetramin bağlı silika jel; sulu çözeltinin pH'sının nötr ya da nötre yakın olduğu durumlarda metal iyonları ile koordinasyon bileşiği oluşturmakta, pH'nın asidik olması durumunda ise azot atomu protonlanarak anyon değiştirici olarak davranmaktadır. Bakır ve nikel katyonları modifiye silika jelin azot birimleri ile koordinasyon yaparak adsorplanmaktadır. Au (III) iyonu asidik ortamda  $AuCl_4^-$  ve

Pd (II) ise  $\text{PdCl}_4^{-2}$  formunda olup, modifiye silika jele tutunması hem koordinasyon hem de iyon değişim mekanizması ile olduğu düşünölmektedir [305,306].

Geliştirilen zenginleştirme yöntemi ile standart referans madde olan platin cevherinde altın ve paladyum tayini yapılmıştır. Bulunan sonuçlar hazırlanan trietilentetramin bağlı silika jelin cevherlerde altın ve paladyum zenginleştirilip tayini amacıyla kullanılabileceğini göstermektedir.

Yine bu zenginleştirme yöntemi ile Sakarya nehir ve sentetik deniz suyunda bakır ve nikel tayini yapılmıştır.

Bulunan sonuçlar değerlendirildiğinde hazırlanan modifiye silika jelin doğal sularda bakır ve nikel tayininde güvenle kullanılabileceği anlaşılmaktadır.



## KAYNAKLAR

- [1] DURAN, C., Bazı eser elementlerin XAD-200 reçinesinde zenginleştirildikten sonra AAS ile analizleri, Doktora tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2000.
- [2] BAKIRCIOĞLU, Y., Bazı eser elementlerin deta(dietilentriamin) polimeri üzerinde zenginleştirilerek alevli AAS ile tayini, Doktora tezi, Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2000.
- [3] IRVING, H., Separation and preconcentration, *Z. Anal. Chem.*, 1973; 263: 264-271.
- [4] ZOLOTOV, Yu. A., Preconcentration in inorganic trace analysis, *Pure&Appl. Chem.*, 1978; 50: 129-148.
- [5] GARG, B.S., SHARMA, R.K., BHOJAK, N., MITTAL, S., Chelating resins and their applications in the analysis of trace metal ions, *Microchemical Journal*, 1999; 61: 94-114.
- [6] MINCZEWSKI, J., CHWASTOWSKA, J., DYBCZYNSKI, R., (Translation Editor: MASSON, M.R.), Separation and preconcentration methods in inorganic trace analysis, *Ellis Horwood Limited Publisher*, Poland, 1982.
- [7] TOWNSHEND, A., Trends and developments in online preconcentration, I., Ege Analitik Kimya Günleri, 18-20 Kasım 1998, Ege Üniv. Fen Fak. Kimya Böl., İzmir, 1998.
- [8] ALFASSI, Z.B., WAI, C.M., Preconcentration techniques for trace elements, *CRC Pres Inc.*, USA, 1992.
- [9] ZOLOTOV, Yu, A., KUZMIN, N.M., Preconcentration of trace elements, *Elsevier Science Publisher B.V.*, Netherland, 1990.
- [10] ERDIK, E., OBALI, M., YÜKSEKİŞİK, N., ÖKTEMER, A., PEKEL, T., İHSANOĞLU, E., Denel organik kimya, *Ankara Üniv. Fen Fak. Yayın No:145*, Ankara, 1987.
- [11] İMAMOĞLU, M., Piriç kabuğundan yapılmış aktif karbon üzerinde Cu (II) ve Cd (II) iyonlarının sulu çözeltilerinden adsorpsiyonla uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü., Sakarya 1996.

- [12] YILDIZ, S., Fizikokimya, Selçuk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fak., Konya, 1995.
- [13] BERKEM, A.R., BAYKUT, S., BERKEM, M.L., Fizikokimya, İstanbul, 1994.
- [14] ALPAR, S.R, Kimyasal teknoloji, Cilt 1, 2.baskı, *İstanbul Üniv. Yayını* Sayı:971, Fen Fakültesi No:50, İstanbul, 1962.
- [15] GÜLENSOY, H., ŞENGİL, İ.A., Aktif Karbon ve Üretimi, *SDMMA Dergisi*, Sayı:MMA-11, 77-90, Sakarya, 1981.
- [16] TANIN, S., GÜRGEY, İ., Investigation of possibilities of the production of active carbon from rice hulls, *Chim. Acta Turc.*, 1987; 15: 461-476.
- [17] STANDEN, A. (editor), Encyclopedia of chemical technologies, *Kirk-Othmer*, 2<sup>nd</sup> Edition, Vol:11, 871-899, Newyork, 1967.
- [18] THURMAN, E.M., MILLS, M.S., Solid-phase extractions, *John Wiley and Sons Inc.*, Newyork, 1998.
- [19] DURAN, C., SENTUK, SB., GUNDOGDU, A., BULUT, VN., ELCİ, L., SOYLAK, M., TUFEKCI, M., UYGUR, Y., Determination of some trace metals in environmental samples by flame AAS following solid phase extraction with amberlite XAD-2000 resin after complexing with 8-hydroxyquinoline, *Chinese Journal of Chemistry*, 2007; 25 (2): 196-202.
- [20] İMAMOĞLU, M., Altın, palladyum ve bakırın modifiye silika jel ile zenginleştirme şartlarının araştırılması, Doktora Tezi, Sakaray Ün. Fen Bil. Ens., Sakarya 2003.
- [21] TAŞÇIOĞLU, S., Bor ve silis kimyasi, *Marmara Üniv. Yayın* No:515, Fen Ed. Fak. Yayın No:27, İstanbul, 1992.
- [22] SCOTT, R.P.W., Silica gel and bonded phases, *John Wiley & Sons*, England, 1993.
- [23] STANDEN, A. (editor), Encyclopedia of chemical technologies, *Kirk-Othmer*, 2<sup>nd</sup> Edition, Vol:18, pp 46, Newyork, 1967.
- [24] ILER, R.K., The chemistry of silica, *John Wiley & Sons*, New York, 1979.
- [25] LEGRAND, A.P.(Editor), The surface properties of silicas, *John Wiley & Sons*, England, 1998.
- [26] BIERNAT, J.F., KONIECZKA, P., TARBET, B.J., BRADSHAW,

- J.S., IZATT, R.M., Complexing and chelating-agents immobilized on silica-gel and related materials and their application for sorption of inorganic species, *Separa. Purifi. Methods*, 1994; 23 (2): 77-348.
- [27] VANSANT, E.F., VAN DER VOORT, P., VRANCKEN, K.C., Characterization and chemical modification of the silica surface, *Elsevier Sci. B.V.*, Netherland, 1997.
- [28] JAL, P.K., PATEL, S., MISHRA, B.K., Chemical modification of silica surface by immobilization of functional groups for extractive concentration of metal ions, *Talanta*, 2004; 62: 1005–1028.
- [29] TERADA, K., Preconcentration of trace elements by sorption, *Analytical Science*, 1991; 7: 187-198.
- [30] VORONKOV, M.G., VLASOVA, N.N., POZHIDAEV, Yu. N., Organosilicon ion-exchange and complexing adsorbents, *Appl. Organometal. Chem.*, 2000; 14: 287-303.
- [31] <http://www.sigmaaldrich.com/>
- [32] MAHMOUD, M.E., Comparison of metal uptake properties of silica gel-bound ion exchangers and some amine derivatives, *Analytical Letters*, 1996; 29 (10): 1791-1804.
- [33] LEYDEN, D.E., LUTTRELL, G.H., Preconcentration of trace metals using chelating groups immobilized via silylation, *Analytical Chemistry*, 1975; 47 (9): 1612-1617.
- [34] CHAIMBERG, M., COHEN, Y., Note on the silylation of inorganic oxide supports, *Journal of Colloid and Interface Science*, 1990; 134 (2): 576-579.
- [35] Imamoglu, M., Aydin A.O., 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.
- [36] Soliman, E.M., Mahmoud, M.E., Ahmed, S.A, Synthesis, characterization and structure effects on selectivity properties of silica gel covalently bonded diethylenetriamine mono- and bis-salicylaldehyde and naphthaldehyde schiff's bases towards some heavy metal ions, *Talanta*, 2001; 54 (2): 243-253.
- [37] HILL, J.M., The preparation of 8-Hydroxyquinoline substituted silica gel for the chelation chromatography of some trace metals, *Journal of Chromatography*, 1973; 76: 455-458.

- [38] KÖKLÜ, Ü., Adsorptions of metal ions from water solutions onto surface modified silicas, *Chim. Acta Turc.*, 1984; 12: 265-272.
- [39] TAŞÇIOĞLU, S., KÖKLÜ, Ü., Iron (III), cobalt (II), and nickel (II) adsorptions on the surface-modified silica, *Chim. Acta Turc.*, 1986; 14: 387-394.
- [40] KÖKLÜ, Ü., TAŞÇIOĞLU, S., Copper (II), silver (I), and gold (III) adsorptions on the amino- and thiol-modified silicas, *Chim. Acta Turc.*, 1988; 16: 283-290.
- [41] 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.
- [42] İNCE, H., AKMAN, S., KÖKLÜ, Ü., Sorption and preconcentration of copper and cadmium on silica-gel modified with 3-aminopropyltriethoxysilane, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 1992; 342 (7): 560-562.
- [43] EKİNCİ, C., KÖKLÜ, Ü., Determination of vanadium, manganese, silver and lead by graphite furnace atomic absorption spectrometry after preconcentration on silica-gel modified with 3-aminopropyltriethoxysilane, *Spectrochimica Acta B*, 2000; 55 (9): 1491-1495.
- [44] ESPINOLA, J.G.P, OLIVEIRA, S.F., LEMUS, W.E.S, Chemisorption of CuII and CoII chlorides and b-diketonates on silica gel functionalized with 3aminopropyltrimethoxysilane, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2000; 166: 45–50.
- [45] TOKMAN, N., AKMAN, S., OZCAN, M., Preconcentration and separation of copper(II), cadmium(II) and chromium(III) in a syringe filled with 3-amincipropyltriethoxysilane supported on silica gel, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2002; 374 (5): 977-980.
- [46] TOKMAN, N., AKMAN, S., OZCAN, M., Solid-phase extraction of bismuth, lead and nickel from seawater using silica gel modified with 3-aminopropyltriethoxysilane filled in a syringe prior to their determination by graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Talanta*, 2003; 59 (1): 201-205.
- [47] SAGLAM, O.G., KOKLU, U., Atomic absorption spectrometric determination of cobalt and nickel after preconcentration by the application of chelate adsorption on amino-modified silica-gel, *Journal of Trace and Microbhere Techniques*, 2003; 21 (2): 249-257.
- [48] SALES, J.A.A., PRADO, A.G.S., AIROLDI, C., Thermodynamic data

- for divalent cations onto new modified glycidoxy silica surface at solid/liquid interface, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2002; 70 (1): 135-141.
- [49] SALES, J.A.A., AIROLDI, C., Epoxide silylant agent ethylenediamine reaction product anchored on silica gel - thermodynamics of cation-nitrogen interaction at solid/liquid interface, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2003; 330 (1-3): 142-149.
- [50] TORRES, J.D., FARIA, E.A., PRADO, A.G.S., Thermodynamic studies of the interaction at the solid/liquid interface between metal ions and cellulose modified with ethylenediamine, *Journal of Hazardous Materials*, 2006; 129 (1-3): 239-243.
- [51] HIRAYAMA, K., KAGEYAMA, S., UNOHARA, N., Mutual Separation and preconcentration of vanadium (V) and vanadium (IV) in natural-waters with chelating functional-group immobilized silica-gels followed by determination of vanadium by inductively coupled plasma atomic emission-spectrometry, *Analyst*, 1992; 117 (1): 13-17.
- [52] SOLIMAN, E.M., Synthesis and metal collecting properties of mono, di, tri and tetramine based on silica gel matrix, *Analytical Letters*, 1997; 30 (9): 1739-1751.
- [53] MAHMOUD, M.E., EL-ESSAWI, M.M., KHOLEIF, S.A., Aspects of surface modification, structure characterization, thermal stability and metal selectivity properties of silica gel phases-immobilized-amine derivatives, *Analytica Chimica Acta*, 2004; 525 (1): 123-132.
- [54] CESTARI, A.R., VIEIRA, E.F.S., NASCIMENTO, A.J.P., New factorial designs to evaluate chemisorption of divalent metals on aminated silicas, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2001; 241 (1): 45-51.
- [55] ARAKAKI, L.N.H., NUNES, L.M., SIMONI, J.A., AIROLDI, C., Ethyleneimine anchored on thiol-modified silica gel surface - adsorption of divalent cations and calorimetric data, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2000; 228 (1): 46-51.
- [56] ARAKAKI, L.N.H., AIROLDI, C., Ethylenimine in the synthetic routes of a new silylating agent: chelating ability of nitrogen and sulfur donor atoms after anchoring onto the surface of silica gel, *Polyhedron*, 2000; 19 (4): 367-373.
- [57] PRADO, A.G.S., ARAKAKI, L.N.H., AIROLDI, C., Adsorption and separation of cations on silica gel chemically modified by homogeneous and heterogeneous routes with the ethylenimine anchored on thiol modified silica gel, *Green Chemistry*, 2002; 4 (1): 42-46.

- [58] AIROLDI, C., ARAKAKI, L.N.H., Two independent routes to synthesize identical silicas by grafting ethylenimine or 2-aminoethanethiol, their cation adsorbing abilities, and thermodynamic data, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2002; 249 (1): 1-7.
- [59] GHOUL, M., BACQUET, M., MORCELLET, M., Uptake of heavy metals from synthetic aqueous solutions using modified pei—silica gels, *Water Research*, 2003; 37: 729-734.
- [60] LEYDEN, D.E., LUTTRELL, G.H., NONIDEZ, W.K., WERHO, D.B., Preconcentration of certain anions using reagents immobilized via silylation, *Anal.Chem.*, 1976; 48 (1): 67-69.
- [61] AIROLDI, C., GUSHIKEM, Y., ESPINOLA, J.G.P., Adsorptions of divalent cations on the silica gel surface modified with N-(2-aminoethyl-3-aminopropyl) groups, *Colloids and Surfaces*, 1986; 17: 317-323.
- [62] LEYDEN, D.E., LUTTRELL, G.H., Characterization and application of silylated substrates for the preconcentration of cations, *Analytica Chimica Acta*, 1976; 84: 97-108.
- [63] LEE, H., YI, J., Removal of copper ions using functionalized mesoporous silica in aqueous solution”, *Separation Science and Technology*, 2001; 36 (11): 2433–2448.
- [64] ALFAYA, R.V.S., FUJIWARA, S.T., GUSHIKEM, Y., Adsorption of metal halides from ethanol solutions by a 3-n-propylpyridiniumsilsesquioxane chloride-coated silica gel surface, *Journal of Colloid And Interface Science*, 2004; 269 (1): 32-36.
- [65] ZAITSEV, V.N., KHOLIN, Y.V., GORLOVA, E.Y., KHRISTENKO, I.V., Silica chemically modified with n-benzoyl-n-phenylhydroxylamine in chemisorption of hydrogen and metal ions, *Analytica Chimica Acta*, 1999; 379: 11-21.
- [66] VAGHETTI, J.C.P., ZAT, M., BENTES, K.R.S., 4-phenylenediamine propylsilica xerogel as a sorbent for copper determination in waters by slurry-sampling ETAAS, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2003; 18: 376–380.
- [67] PRABHAKARAN, D., SUBRAMANIAN, M.S., A column system for the selective extraction of U(VI) and Th(IV) using a new chelating sorbent, *Talanta*, 2003; 61 (4): 423-430.
- [68] MAHESWARI, M.A., SUBRAMANIAN, M.S., Selective extraction of U(VI) and Th(IV) from high saline matrices using XAD-16-BHBPD as chelating polymeric matrix, *Analytical Letters*, 2003; 36 (13): 2875-2892.

- [69] GANJALI, M.R., BABAEI, L.H., BADAIEI, L.H., Novel method for the fast preconcentration and monitoring of a ppt level of lead and copper with a modified hexagonal mesoporous silica compound and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *Analytical Sciences*, 2004; 20 (4): 725-729.
- [70] AKL, M.A.A., KENAWY, I.M., LASHEEN, R.R., Silica gel modified with n-(3-propyl)-o-phenylenediamine: functionalization, metal sorption equilibrium studies and application to metal enrichment prior to determination by flame atomic absorption spectrometry, *Analytical Sciences*, 2005; 21 (8): 923-931.
- [71] WU, X.Z., LIU, P., PU Q.S., FAAS determination of platinum using an on-line separation and preconcentration system with a polymelamine dendrimer immobilized silica gel, *Analytical Letters*, 2003; 36 (10): 2229-2241.
- [72] IGLESIAS, M., ANTICO, E., SALVADO, V., On-line determination of trace levels of palladium by flame atomic absorption spectrometry, *Talanta*, 2003; 59 (4): 651-657.
- [73] WU, X.Z., LIU, P., PU, Q.S., Preparation of dendrimer-like polyamidoamine immobilized silica gel and its application to online preconcentration and separation palladium prior to FAAS determination, *Talanta*, 2004; 62 (5): 918-923.
- [74] QU, R.J., NIU, Y.Z., SUN, C.M., Syntheses, characterization, and adsorption properties for metal ions of silica-gel functionalized by ester- and amino-terminated dendrimer-like polyamidoamine polymer, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2006; 97 (1-3): 58-65.
- [75] SALES, J.A.A., AIROLDI, C., Calorimetric investigation of metal ion adsorption on 3-glycidoxypropyltrimethylsiloxane plus propane-1,3-diamine immobilized on silica gel, *Thermochimica Acta*, 2005; 427 (1-2): 77-83.
- [76] DE MORAES, S.V.M., BRASIL, J.L., MILCHAREK, C.D., Use of 1,3-diaminepropane-3-propyl grafted onto a silica gel as a sorbent for flow-injection spectrophotometric determination of copper(II) in digests of biological materials and natural waters, *Spectrochimica Acta Part A-Molecular And Biomolecular Spectroscopy*, 2005; 62 (1-3): 398-406.
- [77] SESHADRI, T., KETTRUP, A., Preparation and properties and application of immobilized chelates having  $\beta$ -diketone functional groups, *Fresen. Z. Anal. Chem.*, 1979; 296: 247-252.
- [78] GAMBERO, A., KUBOTA, L.T., GUSHIKEM, Y., Use of chemically modified silica with  $\beta$ -diketoamine groups for separation of a-

- lactoalbumin from bovine milk whey by affinity chromatography, *Journal of Colloid And Interface Science*, 1997; 185: 313–316.
- [79] Nesterenko, P.N., Shaw, I.M.J., Hill, S.J., Jones, P., aminophosphonate-functionalized silica: a versatile chromatographic stationary phase for high-performance chelation ion chromatography, *Microchemical Journal*, 1999; 62: 58–69.
- [80] MATOSO, E., KUBOTA, L.T., CADORE, S., Use of silica gel chemically modified with zirconium phosphate for preconcentration and determination of lead and copper by flame atomic absorption spectrometry, *Talanta*, 2003; 60 (6): 1105-1111.
- [81] MALTEZ, H.F., CARASEK, E., Chromium speciation and preconcentration using zirconium(IV) and zirconium(IV) phosphate chemically immobilized onto silica gel surface using a flow system and FAAS, *Talanta*, 2005; 65 (2): 537-542.
- [82] OSMAN, M.M., KHOLEIF, S.A., ABOU-ALMAATY, N.A., Synthesis, characterization of silica gel phases-chemically immobilized-4-aminoantipyrine and applications in the solid phase extraction, preconcentration and potentiometric studies, *Analytical Sciences*, 2004; 20 (5): 847-852.
- [83] GUO, Y., DIN, B.J., LIU, Y.G., Preconcentration and determination of trace elements with 2-aminoacetylthiophenol functionalized amberlite XAD-2 by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry, *Talanta*, 2004; 62 (1): 209-215.
- [84] AKTAS, Y.K., Flame atomic absorption determination of some metal ions in water samples after preconcentration on montmorillonite modified with trioctylamine, *Fresenius Environmental Bulletin*, 2005; 14 (11): 993-998.
- [85] DE-MORAES, S.V.M., TISOTT, M.M., MILCHAREK, C.D., 7-amino-4-azaheptyl grafted onto a silica gel as a sorbent for the on-line preconcentration and determination of iron(III) in water samples, *Analytical Sciences*, 2005; 21 (5): 573-577.
- [86] HOWARD, A.G., VOLKAN, M., ATAMAN, O.Y., Selective preconcentration of arsenite on mercapto-modified silica gel, *Analyst*, 1987; 112: 159-162.
- [87] VOLKAN, M., ATAMAN, O.Y., HOWARD, A.G., Preconcentration some metals from sea water on a mercapto-modified silica gel, *Analyst*, 1987; 112: 1409-1413.
- [88] AKMAN, S., İNCE, H., KÖKLÜ, Ü., 3-(trimethoxysilyl)-1-propanethiol supported on silica-gel for the separation and



- preconcentration of copper and cadmium in water, *Analytical Sciences*, 1991; 7 (5): 799-802.
- [89] KOREZ, A., EROGLU, A.E., VOLKAN, M., ATAMAN, O.Y., Speciation and preconcentration of inorganic tellurium from waters using a mercaptosilica microcolumn and determination by hydride generation atomic absorption spectrometry, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2000; 15 (12): 1599-1605.
- [90] GOKTURK, G., DELZENDEH, M., VOLKAN, M., Preconcentration of germanium on mercapto-modified silica gel, *Spectrochimica Acta B*, 2000; 55 (7): 1063-1071.
- [91] LOSEV, V.N., ALENNIKOVA, Y.V., ELSUFEV, E.V., Low-temperature sorption–luminescence determination of copper in natural water using silica gel chemically modified with mercapto groups, *Journal of Analytical Chemistry*, 2002; 57 (7): 721–725.
- [92] LOSEV, V.N., ELSUFEV, E.V., ALENNIKOVA, Y.V., TROFİMCHUK, A.K., Low-temperature adsorption–luminescence determination of gold using silica gel chemically modified with mercapto groups, *Journal of Analytical Chemistry*, 2003; 58 (3): 269-272.
- [93] LOSEV, V.N., KUDRINA, Y.V., MAZNYAK, N.V., Use of silica gel chemically modified with mercapto groups for the extraction, preconcentration, and spectroscopic determination of palladium, *Journal of Analytical Chemistry*, 2003; 58 (2): 146-150.
- [94] WALCARIUS, A., ETIENNE, M., DELACOTE, C., Uptake of inorganic HgII by organically modified silicates: influence of pH and chloride concentration on the binding pathways and electrochemical monitoring of the processes, *Analytica Chimica Acta*, 2004; 508: 87–98.
- [95] DOGAN, C.E., KOKLU, U., Sorption and preconcentration of vanadium, chromium, manganese, and lead on silica gel modified with (3-mercaptopropyl) trimethoxysilane, *Instrumentation Science Technology*, 2006; 34 (3): 359-366.
- [96] BROWN, J., MERCIER, L., PINNAVAIA, T.J., Selective adsorption of Hg<sup>2+</sup> by thiol-functionalized nanoporous silica, *Chem. Commun.*, 1999; 69–70.
- [97] HOWARD, A.G., KHDARY, N.H. Spectrofluorimetric determination of surface-bound thiol groups and its application to the analysis of thiol-modified silicas, *Analyst*, 2004; 129 (9): 860-863.

- [98] BOWE, C.A., BENSON, R.F., MARTIN, D.F., Extraction of heavy metals by mercaptans attached to silica gel by a corkscrew mechanism, *Journal of Environmental Science and Health Part A—Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering*, 2002; 37 (8): 1391–1398.
- [99] TERADA, K., MATSUMOTO, K., TANIGUCHI, Y., Preconcentration palladium (II) from water thionalide loaded on silica-gel, *Analytica Chimica Acta*, 1983; 147: 411-415.
- [100] TERADA, K., INABA, T., MATSUMOTO, K., Differential preconcentration of arsenic (III) and arsenic (V) with thionalide loaded on silica-gel, *Analytica Chimica Acta*, 1984; 158 (2): 207-215.
- [101] HARUTA, A., MATSUMOTO, K., TERADA, K., Determination of trace amounts of bismuth in water by hydride generation atomic absorption spectrometry after preconcentration with thionalide loaded-silica-gel, *Analytical Sciences*, 1989; 5: 319-322.
- [102] MAHMOUD, M.E., MASOUD, M.S., MAXIMOUS, N.N., Synthesis, characterization and selective metal binding properties of physically adsorbed 2-thiouracil on the surface of porous silica and alumina, *Microchimica Acta*, 2004; 147 (1-2): 111-115.
- [103] PEREZ-QUINTANILLA, D., DEL HIERRO, I., FAJARDO, M., Mesoporous silica functionalized with 2-mercaptopyridine: synthesis, characterization and employment for Hg(II) adsorption, microporous and mesoporous materials, 2006; 89 (1-3): 58-68.
- [104] PU, Q.S., SU, Z.X., HU, Z.H., CHANG, X.J., YANG, M., 2-mercaptobenzothiazole-bonded silica gel as selective adsorbent for preconcentration of gold, platinum and palladium prior to their simultaneous inductively coupled plasma optical emission spectrometric determination, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 1998; 13 (4): 249-253.
- [105] PU, Q.S., SUN, Q.Y., HU, Z., SU, Z.X., Application of 2-mercaptobenzothiazole-modified silica gel to on-line preconcentration and separation of silver for its atomic absorption spectrometric determination, *Analyst*, 1998; 123 (2): 239-243.
- [106] SAFAVI, A., IRANPOOR, N., SAGHIR, N., Directly silica bonded analytical reagents: synthesis of 2-mercaptobenzothiazole-silica gel and its application as a new sorbent for preconcentration and determination of silver ion using solid-phase extraction method, *Separation and Purification Technology*, 2004; 40 (3): 303-308.
- [107] PU, Q.S., LIU, P., SUN, Q.Y., Flame atomic absorption spectrometric determination of gold and palladium using microcolumn on-line

- preconcentration and separation, *Microchimica Acta*, 2003; 143 (1): 45-51.
- [108] MA, W.X., LIU, F., LI, K.A., CHEN, W., TONG, S.Y., Preconcentration, separation and determination of trace Hg (II) in environmental samples with aminopropylbenzoylazo-2-mercaptobenzothiazole bonded to silica gel, *Analytica Chimica Acta*, 2000; 416 (2): 191-196.
- [109] LESSI, P., DIAS, N.L., MOREIRA, J.C., CAMPOS, J.T.S., Sorption and preconcentration of metal ions on silica gel modified with 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole, *Analytica Chimica Acta*, 1996; 327 (2): 183-190.
- [110] TERADA, K., MATSUMOTO, K., KIMURA, H., Sorption of copper (II) by complexing agents loaded on various supports, *Analytica Chimica Acta*, 1983; 153: 237-247.
- [111] TERADA, K., MATSUMOTO, K., NANAŌ, Y., Preconcentration of bismuth with 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole loaded on silica gel, *Analytical Sciences*, 1985; 1: 145-149.
- [112] SIMONOVA, L.N., BRUSKINA, I.M., KUDRYAVTSEV, G.V., ISPRAVNIKOVA, V.V., Sorption preconcentration of mercury (II) on silica-gel chemically modified by 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole, *Journal of Analytical Chemistry USSR*, 1987; 42 (6): 827-830.
- [113] BAGHERI, H., GHOLAMI, A., NAJAFI, A., Simultaneous preconcentration and speciation of iron (II) and iron (III) in water samples by 2-mercaptobenzimidazole-silica gel sorbent and flow injection analysis system, *Analytica Chimica Acta*, 2000; 424 (2): 233-242.
- [114] BAGHERI, H., GHOLAMI, A., Determination of very low levels of dissolved mercury (II) and methylmercury in river waters by continuous flow with on-line UV decomposition and cold-vapor atomic fluorescence spectrometry after pre-concentration on a silica gel-2-mercaptobenzimidazol sorbent, *Talanta*, 2001; 55 (6): 1141-1150.
- [115] FILHO, N.L.D., GUSHIKEM, Y., 2-mercaptoimidazole covalently bonded to a silica gel surface for the selective separation of mercury (II) from an aqueous solution, *Separation Science and Technology*, 1997; 32 (15): 2535-2545.
- [116] ROMAN, L., FLOREAN, E., SANDULESCU, R., MIREL, S., Preconcentration of Pb (II), Cd (II), Cu (II) and Hg (II) with 2-mercapto-5-phenylamino-1,3,4-thiadiazole impregnated on silica gel, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 1996; 14 (8-10): 1003-1006.

- [117] SAMARA, C., KOUIMTZIS, T.H.A., Preconcentration of trace-metals in natural-waters with 2,2'-dipyridyl-4-amino-3-hydrazino-5-mercapto-1,2,4-triazole hydrazone supported on silica-gel, *Analytica Chimica Acta*, 1985; 174: 305-311.
- [118] SAMARA, C., KOUIMTZIS, T.H.A., Preconcentration of heavy-metals in natural-waters with hydrazones supported on silica-gel, *Chemosphere*, 1987; 16 (2-3): 405-416.
- [119] SAMARA, C., KOUIMTZIS, Th.A., Preconcentration of silver (I), gold (III) and palladium (II) in water samples with 2,2'-dipyridyl-3-((4-amino-5-mercapto)-1,2,4-triazolyl)hydrazone supported on silica-gel, *Fresenius Zeitschrift Fur Analytische Chemie*, 1987; 327 (5-6): 509-512.
- [120] FILHO, N.L.D., Adsorption and structure of copper(II) complexes on a silica gel surface chemically modified with 2-aminothiazole, *Polyhedron*, 1999; 18: 2241–2247.
- [121] ROLDAN, P.S., ALCÂNTARA, I.L., CASTRO, G.R., ROCHA, J.C., PADILHA, C.C.F., PADILHA, P.M., Determination of Cu, Ni, and Zn in fuel ethanol by FAAS after enrichment in column packed with 2-aminothiazole-modified silica gel, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2003; 375: 574–577.
- [122] ALCANTARA, T.L., ROLDAN, P.S., CASTRO, G.R., Determination of cadmium in river water samples by flame AAS after on-line preconcentration in mini-column packed with 2-aminothiazole-modified silica gel, *Analytical Sciences*, 2004; 20 (7): 1029-1032.
- [123] ROLDAN, P.S., ALCÂNTARA, I.L., PADILHA, C.C.F., Determination of copper, iron, nickel and zinc in gasoline by FAAS after sorption and preconcentration on silica modified with 2-aminothiazole groups, *Fuel*, 2005; 84 (2-3): 305-309.
- [124] FILHO, N.L.D., DO CARMO, D.R., ROSA, A.H., An electroanalytical application of 2-aminothiazole-modified silica gel after adsorption and separation of Hg(II) from heavy metals in aqueous solution, *Electrochimica Acta*, 2006; 52 (3): 965-972.
- [125] FILHO, N.L.D., GUSHIKEM, Y., FRANCO, D.W., SCHULTZ, M.S., VASCONCELLOS, L.C.G., Study of copper complexes adsorbed on a silica gel surface chemically modified with 2-amino-1,3,4-thiadiazole, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1998; 141: 181–187.
- [126] FILHO, N.L.D., CAETANO, L., DO CARMO, D.R., Preparation of a silica gel modified with 2-amino-1,3,4-thiadiazole for adsorption of metal ions and electroanalytical application, *Journal of The Brazilian*

*Chemical Society*, 2006; 17 (3): 473-481.

- [127] PADILHA, P.D., GOMES, L.A.D., PADILHA, C.C.F., MOREIRA, J.C., FILHO, N.L.D., Determination of metal ions in natural waters by Flame-AAS after preconcentration on a 5-amino-1,3,4-thiadiazole-2-thiol modified silica gel, *Analytical Letters*, 1999; 32 (9): 1807-1820.
- [128] GOMES, L.A.D., PADILHA, P.D., MOREIRA, J.C., FILHO, N.L.D., GUSHIKEM, Y., Determination of metal ions in fuel ethanol after preconcentration on 5-amino-1,3,4-thiadiazole-2-thiol modified silica gel, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 1998; 9 (5): 494-498.
- [129] LIU, F., LI, K.A., WU, Y.S., WANG, X., TONG, S.Y., Study on Preconcentration and separation of trace Pd (II) and Pt (IV) with silica gel bonded by aminopropyl-benzoylazo-1-(2-pyridylazo)-2-naphthol, *Microchemical Journal*, 1995; 52 (3): 274-281.
- [130] CORNEJO-PONCE, L., PERALTA-ZAMORA, P., BUENO, M.I.M.S., Preconcentration of rare earths using silica gel loaded with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol (pan) and determination by energy dispersive x-ray fluorescence, *Talanta*, 1998; 46 (6): 1371-1378.
- [131] TERADA, K., NAKAMURA, K., Preconcentration of cobalt (II) in natural-waters with 1-nitroso-2-naphthol supported on silica-gel, *Talanta*, 1981; 28 (2): 123-125.
- [132] ZAPOROZHETS, O., PETRUNIOCK, N., BESSARABOVA, O., SUKHAN, V., Determination of Cu (II) and Zn (II) using silica gel loaded with 1-(2-thiasolylazo)-2-naphthol, *Talanta*, 1999; 49 (4): 899-906.
- [133] ZAPOROZHETS, O., LINNIK, R.P., Solid-phase reagent for molecular spectroscopic determination of heavy metal speciation in natural water, *Analytical And Bioanalytical Chemistry*, 2003; 375 (8): 1083-1088.
- [134] FILHO, N.L.D., DO CARMO, D.R., GESSNER, F., Prepararion of a clay-modified carbon paste electrode based on 2-thiazoline-2-thiol-hexadecylammonium sorption for the sensitive determination of mercury, *Analytical Sciences*, 2005; 21 (11): 1309-1316.
- [135] CESTARI, A.R., AIROLDI, C., Thiol-anchored silica and its oxidized form-some divalent cations chemisorbed in aqueous and non- aqueous solvents, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 1995; 6: 291-296.
- [136] CESTARI, A.R., AIROLDI, C., Chemisorption on thiol-silicas: divalent cations as a function of pH and primary amines on thiol-mercury adsorbed, *Journal of Colloid and Interface Science*, 1997; 195: 338-342.

- [137] VIEIRA, E.F.S., SIMONI, J.D.A., AIROLDI, C., Interaction of cations with sh-modified silica gel: thermochemical study through calorimetric titration and direct extent of reaction determination, *J. Mater. Chem.*, 1997; 7 (11): 2249–2252.
- [138] GUO, Y., DIN, B., LIU, Y.W., Preconcentration of trace metals with 2-(methylthio)aniline-functionalized XAD-2 and their determination by flame atomic absorption spectrometry, *Analytica Chimica Acta*, 2004; 504 (2): 319-324.
- [139] SESHADRI, T., HAUPT, H.J., Silica-immobilized 2[(2-(trietoksisilil)etil)tiyo]anilin as a selective sorbent for the separation and preconcentration of palladium, *Anal. Chem.*, 1988; 60 (1): 47-52.
- [140] SUGAWARA, K.F., WEETALL, H.H., SCHUCKER, G.D., Preparation, properties and applications of 8-hydroxyquinoline immobilized chelate, *Anal. Chem.*, 1974; 46 (4): 489-492.
- [141] STURGEON, R.E., BERMAN, S.S., WILLIE, S.N., DESAULNIERS, J.A.H., Preconcentration of trace elements from sea water with silica-immobilized 8-hydroxyquinoline, *Anal. Chem.*, 1981; 53: 2337-2340.
- [142] MARSHALL, M.A., MOTTOLA, H.A., Synthesis of silica-immobilized 8-quinolinol with (aminophenyl)trimethoxysilane, *Anal. Chem.*, 1983; 55: 2089-2093.
- [143] MALAMAS, F., BENGTSSON, M., JOHANSSON, G., On-Line trace metal enrichment and matrix isolation in atomic absorption spectrometry by a column containing immobilized 8-quinolinol in a flow injection system, *Analytica Chimica Acta*, 1984; 160: 1-10.
- [144] MARSHALL, M.A., MOTTOLA, H.A., Performance studies under flow conditions of silica-immobilized 8-quinolinol and its application as a preconcentration tool in flow-injection atomic absorption determinations, *Anal. Chem.*, 1985; 57 (3): 729-733.
- [145] MCLAREN, J.W., WILLIE, S.N., MYKYTIUK, A.P., BERMAN, S.S., Determination of trace-metals in seawater by inductively coupled plasma mass-spectrometry with preconcentration on silica-immobilized 8-hydroxyquinoline, *Anal. Chem.*, 1985; 57 (14): 2907-2911.
- [146] LUHRMANN, M., STELTER, N., KETTRUP, A., Synthesis and properties of metal collecting phases with silica immobilized 8-hydroxyquinoline, *Fresenius Zeitschrift Fur Analytische Chemie*, 1985; 322: 47-52.
- [147] BEAUCHEMIN, D., MCLAREN, J.W., MYKYTIUK, A.P., BERMAN, S.S., determination of trace metals in a river water reference material by inductively coupled plasma mass spectrometry,

*Anal. Chem.*, 1987; 59: 778-783.

- [148] NAKASHIMA, S., BERMAN, S.S., STURGEON, R.E., WILLIE, S.N., Determination of trace-metals in seawater by graphite-furnace atomic-absorption spectrometry with preconcentration on silica-immobilized 8-hydroxyquinoline in a flow-system, *Fresenius Zeitschrift Fur Analytische Chemie*, 1988; 330 (7): 592-595.
- [149] LAN, C.R., YANG, M.H., Synthesis, properties and applications of silica-immobilized 8-quinolinol, *Analytica Chimica Acta*, 1994, 287: 101-109.
- [150] ESSER, B.K., VOLPE, A., KENNEALLY, J.M., SMITH, D.K., Preconcentration and purification of rare-earth elements in natural-waters using silica-immobilized 8-hydroxyquinoline and a supported organophosphorus extractant, *Anal. Chem.*, 1994; 66 (10): 1736-1742.
- [151] MUENTER, M.M., STOKES, K.C., OBIE, R.T., JEZOREK, J.R., Simultaneous separation of inorganic ions and neutral organics on ion-exchange stationary phases, *Journal of Chromatography A*, 1999; 844: 39-51.
- [152] BERNAL, J.P., DE SAN MIGUEL, E.R., AGUILAR, J.C., SALAZAR, G., DE GYVES, J., Adsorption of metallic cations on silica gel-immobilized 8-hydroxyquinoline, *Separation Science And Technology*, 2000; 35 (10): 1661-1679.
- [153] ABBASSE, G., OUDDANE, B., FISCHEER, J.C., Determination of total and labile fraction of metals in seawater using solid phase extraction and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES), *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2002; 17: 1354-1358.
- [154] WEEKS, D.A., BRULAND, K.W., Improved method for shipboard determination of iron in seawater by flow injection analysis, *Analytica Chimica Acta*, 2002; 453: 21-32.
- [155] GOSWAMI, A., SINGH, A.K., VENKATARAMANI, B., 8-hydroxyquinoline anchored to silica gel via new moderate size linker: synthesis and applications as a metal ion collector for their flame atomic absorption spectrometric determination, *Talanta*, 2003; 60 (6): 1141-1154.
- [156] MAHMOUD, M.E., SOLIMAN, E.M., Comparative study of the reactivity and selectivity characteristics of three silica gel phases - immobilized-8-hydroxyquinoline for separation and pre-concentration of chromium (III) from water samples, *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies*, 2003; 26 (18): 3045-3056.

- [157] EL-SHAZLY, E.A.A., SHEHA, R.R., SOMEDA, H.H., Factors affecting the sorption of Eu(III) on modified silica gel, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2006; 268 (2): 255-260.
- [158] PYELL, U., STORK, G., Preparation and properties of an 8-hydroxyquinoline silica gel synthesized via mannich reaction, *Fresenius Zeitschrift Fur Analytische Chemie*, 1992; 342: 281-286.
- [159] MOREIRA, J.C., GUSHIKEM, Y., Preconcentration of metal-ions on silica-gel modified with 3(1-imidazolyl)propyl groups, *Analytica Chimica Acta*, 1985; 176: 263-267.
- [160] GUSHIKEM, Y., MOREIRA, J.C., Adsorptions of  $MX_2$  (M = Mn, Ni, Cu, Zn and Cd; X = Cl, Br and I) and  $FeCl_3$  by modified silica with imidazolylpropyl group, *Journal of Colloid and Interface Science.*, 1985; 107 (1): 70-75.
- [161] GUSHIKEM, Y., DA SILVA, M.A.A., Adsorption of solution of  $CoX_2$  (X =  $CH_3COO^-$ ,  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $ClO_4^-$  and  $SCN^-$ ) by silica gel functionalized with imidazolylpropyl group, *Journal of Colloid and Interface Science*, 1985; 107 (1): 81-83.
- [162] DA SILVA, E.L., MARTINS, A.O., VALENTINI, A., Application of silica gel organofunctionalized with 3(1-imidazolyl)propyl in an on-line preconcentration system for the determination of copper by FAAS, *Talanta*, 2004; 64 (1): 181-189.
- [163] FILHO, N.L.D., DO CARMO, D.R., CAETANO, L., Preconcentration and determination of mercury(II) at a chemically modified electrode containing 3-(2-thioimidazolyl)propyl silica gel, *Analytical Sciences*, 2005; 21 (11): 1359-1363.
- [164] HANZEL, R., RAJEC, P., Sorption of cobalt on modified silica gel materials, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2000; 246 (3): 607-615.
- [165] FILHO, N.L.D., GUSHIKEM, Y., POLITO, W.L., MOREIRA, J.C., EHIRIM, E.O., Sorption and preconcentration of metal ions in ethanol solution with a silica gel surface chemically modified with benzimidazole, *Talanta*, 1995; 42 (11): 1625-1630.
- [166] SUTTHIVAIYAKIT, P., KETRUP, A., Immobilization of 5-methylene-2-(2'-thiazolylazo)-anisole on silica and its application in preconcentration of palladium, *Analytica Chimica Acta*, 1985; 169: 331-337.
- [167] RADI, S., RAMDANI, A., LEKCHIRI, Y., Immobilization of pyrazole compounds on silica gels and their preliminary use in metal ion extraction, *New Jour. of Chem.*, 2003; 27 (8): 1224-1227.



- [168] SU, P.G., DA HUANG, S., Use of 4-(2-pyridylazo)resocinol or 2-(2-pyridylazo)-5-dimethylaminophenol as Chelating agent for determination of cadmium in seawater by atomic absorption spectrometry with on-line flow-injection sorbent extraction, *Analytica Chimica Acta*, 1998; 376: 305-311.
- [169] ERSHOVA, N.I., IVANOV, V.M., Diffuse reflection spectroscopy of indium sorbates with immobilized heterocyclic azo compounds, *Analytica Chimica Acta*, 1998; 364 (1-3): 235-241.
- [170] MOROSANOVA, E., VELIKORODNY, A., ZOLOTOV, Y., New sorbents and indicator powders for preconcentration and determination of trace metals in liquid samples, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 1998; 361 (3): 305-308.
- [171] TERTYKH, V.A., YANISHPOLSKII, V.V., PANOVA, O.Y., Covalent attachment of some phenol derivatives to the silica surface by use of single-stage aminomethylation, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2000; 62 (2): 545-549.
- [172] OKUMURA, M., ANATE, T., FUJINAGA, K., A simple and rapid in situ preconcentration method using solid-phase extraction for the determination of dissolved manganese in brackish lake water samples, *Analytical Sciences*, 2002; 18 (10): 1093-1097.
- [173] AIROLDI, C., GONÇALVES, A.S., Immobilized 3-aminopyridine on silica: adsorption of some metal (II) chlorides in non-aqueous solutions, *Colloids and Surface*, 1987; 28: 199-208.
- [174] IAMAMOTO, M.S., GUSHIKEM, Y., Adsorption and preconcentration of some metal ions from ethanol on silica gel modified with pyridinium ion, *Analyst*, 1989; 114: 983-985.
- [175] MAHMOUD, M.E., HAGGAG, S.S., HEGAZI, A.H., Synthesis, characterization, and sorption properties of silica gel-immobilized pyrimidine derivative, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006; 300 (1): 94-99.
- [176] SALES, J.A.A., FARIA, F.P., PRADO, A.G.S., Attachment of 2-aminomethylpyridine molecule onto grafted silica gel surface and its ability in chelating cations, *Polyhedron*, 2004; 23 (5): 719-725.
- [177] SIVANI, C., NAIDU, G.R., NARASIMHULU, J., REKHA, D., KUMAR, J.D., CHIRANJEEVI, P., 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*, 2006.
- [178] SANTOS, M.R.M.C., AIROLDI, C., Urea derivatives anchored on

- silica gel, *Journal of Colloid and Interface Science*, 1996; 183 (2): 416-423,.
- [179] LIU, P., PU, Q.S., SU, Z.X., 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.
- [180] LIU, P., PU, Q.S., HU, Z.D., SU, Z., On-line preconcentration and separation of platinum using thiourea modified silica gel with microwave assisted desorption for FAAS determination, *Analyst*, 2000; 125 (6): 1205-1209.
- [181] PESCO, C., DECAMPOS, E.A., COSTA, C.M.M., Preconcentration of transition metal ions from ethanol solution on n-acyl-n'-benzoylthiourea - modified silica gel, *Mikrochimica Acta*, 1997; 127 (3-4): 229-232.
- [182] MERDIVAN, M., SEYHAN, S., GOK, C., Use of benzoylthiourea immobilized on silica gel for separation and preconcentration of uranium(VI), *Mikrochimica Acta*, 2006; 154 (1-2): 109-114.
- [183] ANTOCHSHUK, V., JARONIEC, M., 1-allyl-3-propylthiourea modified mesoporous silica for mercury removal, *Chem. Commun.*, 2002; 258-259.
- [184] LIU, P., PU, Q.S., SUN, Q.Y., On-line separation and preconcentration of silver ion on amidino-thiourea immobilized glass beads packing in flow injection analysis with atomic absorption spectrometric detection, *Analytical Sciences*, 2003; 19 (3): 409-414.
- [185] ZHANG, S.M., PU, Q.H., LIU, P., SUN, Q.Y., SU, Z.X., Synthesis of amidinothioureido-silica gel and its application to flame atomic absorption spectrometric determination of silver, gold and palladium with on-line preconcentration and separation, *Analytica Chimica Acta*, 2002; 452 (2): 223-230.
- [186] ZAPOROZHETS, O., PETRUNIOCK, N., SUKHAN, V., Determination of Ag(I), Hg(II) and Pb(II) by using silica gel loaded with dithizone and zinc dithizonate, *Talanta*, 1999; 50: 865-873.
- [187] MAHMOUD, M.E., OSMAN, M.M., AMER, M.E. Selective preconcentration and solid phase extraction of mercury (II) from natural water by silica gel-loaded dithizone phases, *Analytica Chimica Acta*, 2000; 415 (1-2): 33-40.
- [188] WU, D.M., WANG, A.X., GUO, L.P., Synthesis and application of amberlite XAD-2 functionalized with dithizone for field preconcentration and separation of trace cadmium in seawater,

*Analytical Sciences*, 2006; 22 (9): 1245-1248.

- [189] GOSWAMI, A., SINGH, A.K., 1,8-dihydroxyanthraquinone anchored on silica gel: synthesis and application as solid phase extractant for lead(II), zinc(II) and cadmium(II) prior to their determination by flame atomic absorption spectrometry, *Talanta*, 2002; 58 (4): 669-678.
- [190] GOSWAMI, A., SINGH, A.K., Enrichment of iron(III), cobalt(II), nickel(II), and copper(II) by solid-phase extraction with 1,8-dihydroxyanthraquinone anchored to silica gel before their determination by flame atomic absorption spectrometry, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2002; 374: 554–560.
- [191] MAHMOUD, M.E., Comparison of metal sorption properties of three silica gel phases - physically adsorbed and chemically immobilized-1-aminoanthraquinone, *Analytical Letters*, 2002; 35 (7): 1251-1267.
- [192] ZAPOROZHETS, O.A., IVANKO, L.S., MARCHENKO, I.V., Quercetin immobilized on silica gel as a solid phase reagent for Tin(IV) determination by using the sorption-spectroscopic method, *Talanta*, 2001; 55 (2): 313-319.
- [193] EDO, L.A.C., EDO, M.A.A.A., Separation and determination of molybdenum by inductively coupled plasma optical emission spectrometry using quercetin immobilization on silica gel, *Spectrochimica Acta Part B*, 2002; 57: 2181–2185.
- [194] ABOU-EL-SHERBINI, K.S., HASSANIEN, M.M., Synthesis of controlled-pore silica glass functionalized with quercetin and its application for the separation and preconcentration of Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), and Zn(II), *Separation Science and Technology*, 2004; 39 (5): 1177-1201.
- [195] SPERLING, M., YAN, X.P., WELZ, B., Electrothermal atomic absorption spectrometric determination of lead in high-purity reagents with flow-injection on-line microcolumn preconcentration and separation using a macrocycle immobilized silica gel sorbent, *Spectrochimica Acta B*, 1996; 51 (14): 1875-1889.
- [196] HOSTEN, E., WELZ, B., Evaluation of an immobilised macrocyclic material for on-line column preconcentration and separation of cadmium, copper and lead for electrothermal atomic absorption spectrometry, *Analytica Chimica Acta*, 1999; 392 (1): 55-65.
- [197] YAN, X.P., SPERLING, M., WELZ, B., Determination of (ultra) trace amounts of lead in biological materials by on-line coupling flow injection microcolumn separation and preconcentration to electrothermal atomic absorption spectrometry using a macrocycle immobilized silica gel sorbent, *Journal of Analytical Atomic*

- Spectrometry*, 1999; 14 (10): 1625-1629.
- [198] BARBETTE, F., RASCALOU, F., CHOLLET, H., BABOUHOT, J.L., Extraction of uranyl ions from aqueous solutions using silica-gel-bound macrocycles for alpha contaminated waste water treatment, *Analytica Chimica Acta*, 2004; 502: 179-187.
- [199] GANJALI, M.R., BABAEI, L.H., BADIEI, A., A novel method for fast enrichment and monitoring of hexavalent and trivalent chromium at the ppt level with modified silica MCM-41 and its determination by inductively coupled plasma optical emission spectrometry, *Quimica Nova*, 2006; 29 (3): 440-443.
- [200] SINGH, R., KHWAJA, A.R., GUPTA, B., TANDON, S.N., Uptake and extraction chromatographic separation of mercury(II) by triisobutylphosphine sulfide (TIBPS) sorbed on silica gel and decontamination of mercury containing effluent, *Talanta*, 1999; 48: 527-535.
- [201] PRADO, A.G.S., ARAKAKI, L.N.H., AIROLDI, C., Adsorption and separation of cations on chemically modified silica gel synthesised via the sol-gel process, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2001; 2206-2209.
- [202] AKHOND, M., ABSALAN, G., SHEIKHIAN, L., Di(n-propyl) thiuram disulfide bonded on silica gel as a new sorbent for separation, preconcentration, and measurement of silver ion from aqueous samples, *Separation and Purification Technology*, 2006; 52 (1): 53-59.
- [203] ESPINOLA, J.G.P., DEFREITAS, J.M.P., DE OLIVEIRA, S.F., AIROLDI, C., Immobilized dithiocarbamate groups on silica - chemisorption of some cations from ethanolic solution, *Colloid Surface A*, 1994; 87 (1): 33-38.
- [204] MAHMOUD, M.E., Selective solid phase extraction of mercury(II) by silica gel-immobilized-dithiocarbamate derivatives, *Analytica Chimica Acta*, 1999; 398: 297-304.
- [205] KARADJOVA, I., Determination of Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni and Pb in natural waters, alkali and alkaline earth salts by electrothermal atomic absorption spectrometry after preconcentration by column solid phase extraction, *Mikrochimica Acta*, 1999; 130: 185-190.
- [206] MAHMOUD, M.E., EL-ESSAWI, M.M., FATHALLAH, E.M.I., Characterization of surface modification, thermal stability, and metal selectivity properties of silica gel phases-immobilized dithiocarbamate derivatives, *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies*, 2004; 27 (11): 1711-1727.
- [207] PEREZCID, B., RIOSEGADE, S., BENDICHO, C., Determination of

- copper in mineral waters from galicia, spain, by flame atomic absorption spectrometry using preconcentration with diethyldithiocarbamate loaded on silica gel, *Microchemical Journal*, 1997; 55 (3): 319-325.
- [208] PRAVEEN, R.S., DANIEL, S., RAO, T.P., Online flow injection preconcentration and flame atomic absorption spectrometric determination of palladium(II) using inorganic and inorganic-organic hybrid materials-packed microcolumns, *Analytical Letters*, 2006; 39 (6): 1187-1199.
- [209] RUDNER, P.C., DE TORRES, A.G., PAVON, J.M.C., CASTELLON, E.R., Automated on-line separation-preconcentration system for inductively coupled plasma atomic emission spectrometry and its application to mercury determination, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 1998; 13 (4): 243-248.
- [210] ZOUGAGH, M., RUDNER, P.C., DE TORRES, A.G., PAVON, J.M.C., Application of doehlert matrix and factorial designs in the optimization of experimental variables associated with the on-line preconcentration and determination of zinc by flow injection inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2000; 15 (12): 1589-1594.
- [211] ALONSO, E.I.V., GIL, L.P., CORDERO, M.T.S., DE TORRES, A.G., PAVON, J.M.C., Automatic on-line column preconcentration system for determination of cadmium by electrothermal atomic absorption spectrometry, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2001; 16 (3): 293-295.
- [212] ZOUGAGH, M., DE TORRES, A.G., PAVON, J.M.C., Determination of cadmium in water by ICP-AES with on-line adsorption preconcentration using DPTH-gel and TS-gel microcolumns, *Talanta*, 2002; 56 (4): 753-761.
- [213] OJEDA, C.B., ROJAS, F.S., PAVON, J.M.C., Automated on-line separation-preconcentration system for platinum determination by electrothermal atomic absorption spectrometry, *Analytica Chimica Acta*, 2003; 494 (1-2): 97-103.
- [214] ZOUGAGH, M., RUDNER, P.C., DE TORRES, A.G., On-line preconcentration and determination of cobalt by DPTH-gel chelating microcolumn and flow injection inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2004; 378 (2): 423-428.
- [215] CORDERO, M.T.S., ALONSO, E.I.V., RUDNER, P.C., Computer-assisted simplex optimisation of an on-line preconcentration system for determination of nickel in sea-water by electrothermal atomic

- absorption spectrometry, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 1999; 14: 1033–1037.
- [216] CORDERO, M.T.S., ALONSO, E.I.V., DE TORRES, A.G., PAVON, J.M.C., Development of a new system for the speciation of chromium in natural waters and human urine samples by combining ion exchange and ETA-AAS, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2004; 19: 398–403.
- [217] JAL, P.K., DUTTA, R.K., SUDARSHAN, M., Extraction of metal ions using chemically modified silica gel: a PIXE analysis, *Talanta*, 2001; 55 (2): 233-240.
- [218] COX, M.T., GAHAN, L.R., Separation of mercury (II), lead (II), and silver (I) from aqueous solution using an aminopolycarboxylate silica, *Separation Science and Technology*, 2001; 36 (11): 2463-2472.
- [219] PYRZYNSKA, K., WIERZBICKI, T., Sorption behavior of vanadium on silica gel modified with tetrakis(4-carboxyphenyl)porphyrin, *Analytical Sciences*, 2005; 21 (8): 951-954.
- [220] RUDNER, P.C., PAVON, J.M.C., ROJAS, F.S., DE TORRES, A.G., Use of flow injection cold vapour generation and preconcentration on silica functionalized with methylthiosalicylate for the determination of mercury in biological samples and sea-water by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 1998; 13 (10): 1167-1171.
- [221] ZOUGAGH, A., DE TORRES, A.G., ALONSO, E.V., Automatic on line preconcentration and determination of lead in water by ICP-AES using a TS-microcolumn, *Talanta*, 2004; 62 (3): 503-510.
- [222] JAMALI, M.R., ASSADI, Y., SHEMIRANI, F., Synthesis of salicylaldehyde-modified mesoporous silica and its application as a new sorbent for separation, preconcentration and determination of uranium by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *Analytica Chimica Acta*, 2006; 579 (1): 68-73.
- [223] JAMALI, M.R., ASSADI, Y., SHEMIRANI, F., NIASARI, M.S., Application of thiophene-2-carbaldehyde-modified mesoporous silica as a new sorbent for separation and preconcentration of palladium prior to inductively coupled plasma atomic emission spectrometric determination, *Talanta*, 2007; 71 (4): 1524-1529.
- [224] OSMAN, M.M., KHOLEIF, S.A., AL-MAATY, N.A.A., MAHMOUD, M.E., Metal sorption, solid phase extraction and preconcentration properties of two silica gel phases chemically modified with 2-hydroxy-1-naphthaldehyde, *Microchimica Acta*, 2003; 143: 25–31.

- [225] ANTONÍO, P., IHA, K., SUAREZ-IHA, K., Adsorption of di-2-pyridyl ketone salicyloylhydrazone on silica gel: characteristics and isotherms, *Talanta*, 2004; 64 (2): 484-490.
- [226] SHEMIRANI, F., MIRROSHANDEL, A.A., SALAVATI-NIASARI, M., Silica gel coated with schiff's base: synthesis and application as an adsorbent for cadmium, copper, zinc, and nickel determination after preconcentration by flame atomic absorption spectrometry, *Journal of Analytical Chemistry*, 2004; 59 (3): 261-266.
- [227] ABOU-EL-SHERBINI, K.S., KENAWY, I.M.M., HAMED, M.A., Separation and preconcentration in a batch mode of Cd(II), Cr(III, VI), Cu(II), Mn(II, VII) and Pb(II) by solid-phase extraction by using of silica modified with n-propylsalicyl aldimine, *Talanta*, 2002; 58 (2): 289-300.
- [228] MOSTAFA, G.A.E., HASSANIEN, M.M., ABOU-EL-SHERBINI, K.S., Controlled-pore silica glass modified with n-propylsalicylaldimine for the separation and preconcentration of trace Al(III), Ag(I) and Hg(II) in water samples, *Analytical Sciences*, 2003; 19 (8): 1151-1156.
- [229] FILHO, N.L.D., Adsorption of copper (II) and cobalt (II) complexes on a silica gel surface chemically modified with 3-amino-1,2,4-triazole, *Colloid Surface A*, 1998; 144 (1-3): 219-227.
- [230] MADRAKIAN, T., AFKHAMI, A., ZOLFIGOL, M.A., Separation, preconcentration and determination of silver ion from water samples using silica gel modified with 2,4,6-trimorpholino-1,3,5-triazin, *Journal of Hazardous Materials*, 2006; 128 (1): 67-72.
- [231] TERADA, K., KIBA, T., MORIMOTO, K., Preconcentration of silver (I), gold (III) and palladium (II) in sea-water with para-dimethylaminobenzylidenerhodanine supported on silica-gel, *Analytica Chimica Acta*, 1980; 116 (1): 127-135.
- [232] LIU, P., PU, Q.S., SUN, Q.Y., SU, Z.X., Synthesis of rhodanine-bonded silica gel and its application in the preconcentration and separation of noble metals, *Fresenius Journal Of Analytical Chemistry*, 2000; 366 (8): 816-820.
- [233] GARG, B.S., BIST, J.S., SHARMA, R.K., BHOJAK, N., Solid-phase extraction of metal ions and their estimation in vitamins, steel and milk using 3-hydroxy-2-methyl-1,4-naphthoquinone-immobilized silica gel, *Talanta*, 1996; 43 (12): 2093-2099.
- [234] ZAPOROZHETS, O., GAWER, O., SUKHAN, V., Determination of Fe(II), Cu(II) and Ag(I) by using silica gel loaded with 1,10-phenanthroline, *Talanta*, 1998; 46: 1387-1394.

- [235] AKATSUKA, K., YOSHIDA, Y., NOBUYAMA, N., Preconcentration of trace cadmium from seawater using a dynamically coated column of quaternary ammonium salt on C-18-bonded silica gel and determination by graphite-furnace atomic absorption spectrometry, *Analytical Sciences*, 1998; 14 (3): 529-533.
- [236] BIESAGA, M., ORSKA, J., IZDEBSKI, D.F.J., TROJANOWICZ, M., Immobilized metal-ion affinity chromatography of peptides on metalloporphyrin stationary phases, *Fresenius Journal Of Analytical Chemistry*, 1999; 364: 160–164.
- [237] PYRZYNSKA, K., SADOWSKA, M., TROJANOWICZ, M., Uptake of metal ions by a silica-based tetraphenylporphyrin sorbent, *Solvent Extr. Ion Exc.*, 1999; 17 (5): 1355-1370.
- [238] CAI, Y.Q., JIANG, G.B., LIU, J.F., Evaluation of several gas chromatographic stationary phases for the solid-phase extraction of trace amounts of copper in aqueous samples, *Analytical Sciences*, 2002; 18 (6): 705-707.
- [239] YAMINI, Y., CHALOOSI, M., EBRAHIMZADEH, H., Solid phase extraction and graphite furnace atomic absorption spectrometric determination of ultra trace amounts of bismuth in water samples, *Talanta*, 2002; 56: 797–803.
- [240] BORTOLETO, G.G., MACAROVSCHA, G.T., CADORE, S., Determination of cadmium by flame-atomic absorption spectrometry after preconcentration on silica gel modified with cupferron, *Journal of The Brazilian Chemical Society*, 2004; 15 (2): 313-317.
- [241] TOKALIOGLU, S., OYMAK, T., KARTAL, S., Determination of palladium in various samples by atomic absorption spectrometry after preconcentration with dimethylglyoxime on silica gel, *Analytica Chimica Acta*, 2004; 511 (2): 255-260.
- [242] NAKAJIMA, J., FUJINAMI, M., OGUMA, K., A novel separation and preconcentration method for traces of manganese, cobalt, zinc and cadmium using coagulation of colloidal silica, *Analytical Sciences*, 2004; 20 (12): 1733-1736.
- [243] VENKATESH, G., SINGH, A.K., VENKATARAMANI, B., Silica gel loaded with o-dihydroxybenzene: design, metal sorption equilibrium studies and application to metal enrichment prior to determination by flame atomic absorption spectrometry, *Microchimica Acta*, 2004; 144 (4): 233-241.
- [244] MAHMOUD, M.E., AL-SAAD, M.S.M., Pre-concentration of cadmium, mercury and lead from natural water samples by silica gel functionalized purpald as a new chelating matrix for metal sorption,



*Annali Di Chimica*, 2005; 95 (6): 465-471.

- [245] NADZHAFOVA, O.Y., ZAPOROZHETS, O.A., RACHINSKA, I.V., Silica gel modified with lumogallion for aluminum determination by spectroscopic methods, *Talanta*, 2005; 67 (4): 767-772.
- [246] KAFTAN, O., ACIKEL, M., EROGLU, A.E., Synthesis, characterization and application of a novel sorbent, glucamine-modified MCM-41, for the removal/preconcentration of boron from waters, *Analytica Chimica Acta*, 2005; 547 (1): 31-41.
- [247] VORONINA, R.D., ZOROV, N.B. Highly sensitive sorption-luminescence determination of trace europium with preconcentration on silica chemically modified with iminodiacetic acid, *Journal of Analytical Chemistry*, 2007; 62 (3): 206-212.
- [248] 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.
- [249] HASSANIEN, M.A., ABOU-EL-SHERBINI, K.S., Synthesis and characterisation of morin-functionalised silica gel for the enrichment of some precious metal ions, *Talanta*, 2006; 68 (5): 1550-1559.
- [250] SAFAVI, A., IRANPOOR, N., SAGHIR, N., Glycerol-silica gel: a new solid sorbent for preconcentration and determination of traces of cobalt(II) ion, *Analytica Chimica Acta*, 2006; 569 (1-2): 139-144.
- [251] KRAMER, J., DHLADHIA, N.E., KOCH, K.R., Guanidinium functionalised silica-based anion exchangers significantly improve the selectivity of platinum group metal recovery from process solutions, *Separation and Purification Technology*, 2006; 49 (2): 181-185.
- [252] DEORKAR, N.V., TAVLARIDES, L.L., A chemically bonded adsorbent for separation of antimony, copper and lead, *Hydrometallurgy*, 1997; 46 (1-2): 121-135.
- [253] PRADO, A.G.S., AIROLDI, C., Adsorption, preconcentration and separation of cations on silica gel chemically modified with the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid, *Analytica Chimica Acta*, 2001; 432 (2): 201-211.
- [254] TIKHOMIROVA, T.I., LUKYANOVA, M.V., FADEEVA, V.I., KUDRYAVTSEV, G.V., SHPIGUN, O.A., Preconcentration of some transition-metals on silica modified by grafted iminodiacetic acid groups, *Journal of Analytical Chemistry*, 1993; 48 (1) 52-55.
- [255] SUGRUE, E., NESTERENKO, P., PAULL, B., Iminodiacetic acid

functionalised monolithic silica chelating ion exchanger for rapid determination of alkaline earth metal ions in high ionic strength samples, *Analyst*, 2003; 128 (5): 417-420.

- [256] COX, M.T., HILL, L.M.R., GAHAN, L.R., Detection of lead(II) and silver(I) in aqueous solution using a piezoelectric device, *Analyst*, 1999; 124 (6): 859-863.
- [257] KIM, J.S., PARK, J.C., YI, J., Zinc ion removal from aqueous solutions using modified silica impregnated with 2-ethylhexyl 2-ethylhexyl phosphonic acid, *Separation Science and Technology*, 2000; 35(12): 1901–1916.
- [258] CHAH, S., KIM, J.S., YI, J., Separation of zinc ions from aqueous solutions using modified silica impregnated with cyanex 272, *Separation Science and Technology*, 2002; 37(3): 701–716.
- [259] GARCIA-VALLS, R., HRDLICKA, A., PERUTKA, J., Separation of rare earth elements by high performance liquid chromatography using a covalent modified silica gel column, *Analytica Chimica Acta*, 2001; 439: 247–253.
- [260] TAKAHASHI, A., IGARASHI, S., Solid-phase extraction of high oxidation state metal ion-desferrioxamine b chelates using sulfuric acid-treated silica gel, *Analytical Sciences*, 2000; 16 (4): 433-434.
- [261] MAHMOUD, M.E., SOAYED, A.A., HAFEZ, O.F., Selective solid phase extraction and pre-concentration of heavy metals from seawater by physically and chemically immobilized 4-amino-3-hydroxy-2-(2-chlorobenzene)-azo-1-naphthalene sulfonic acid silica gel, *Microchimica Acta*, 2003; 143 (1): 65-70.
- [262] PRASAD, B.B., SUNDD, S., Silica gel-bonded cationic polyelectrolyte with ferron as counterion, application to preconcentration or elimination of trace metals, *B. Chem. Soc. Jpn.*, 1995; 68 (2): 559-565.
- [263] 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, *Microchemical Journal*, 2004; 78: 143– 156.
- [264] MAHMOUD, M.E., SOLIMAN, E.M., Study of the selective extraction of iron (III) by silica-immobilized 5-formyl-3-arylazo-salicylic acid derivatives, *Talanta*, 1997; 44 (6): 1063-1071.
- [265] MAHMOUD, M.E., SOLIMAN, E.M., Silica-immobilized formylsalicylic acid as a selective phase for the extraction of iron (III),

- Talanta*, 1997; 44 (1): 15-22.
- [266] RAKESH K. SHARMA, R.K., Design, synthesis, and application of chelating polymers for separation and determination of trace and toxic metal ions, *Pure Appl. Chem.*, 2001; 73 (1): 181–186.
- [267] SOLIMAN, E.M., MAHMOUD, M.E., AHMED, S.A., Reactivity of thioglycolic acid physically and chemically bound to silica gel as new selective solid phase extractors for removal of heavy metal ions from natural water samples, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 2002; 82 (6): 403-413.
- [268] MAHMOUD, M.E., Study of the selectivity characteristics incorporated into physically adsorbed alumina phases. II. mercaptonicotinic acid and potential applications as selective stationary phases for separation, extraction, and preconcentration of lead(II) and copper(II), *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies*, 2002; 25 (8): 1187-1199.
- [269] SOLMAN, E.M., MAHMOUD, M.E., Metal uptake properties of silica gel-immobilized aminophenol and aminobenzoic acid and their application for heavy metal removal from sugar cane molasses, *Analysis*, 1997; 25 (5): 148-152.
- [270] PRADO, A.G.S., TOSTA, A.H., AIROLDI, C., Adsorption, separation, and thermochemical data on the herbicide picloram anchored on silica gel and its cation interaction behavior, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004; 269 (2): 259-264.
- [271] MAHMOUD, M.E., GOHAR, G.A., Silica gel-immobilized-dithioacetal derivatives as potential solid phase extractors for mercury (II), *Talanta*, 2000; 51 (1): 77-87.
- [272] ZAPOROZHETS, O.A., NADZHAFOVA, O.Y., ZUBENKO, A.I., SUKHAN, V.V., Analytical application of silica-gel modified with didecylaminoethyl-beta-tridecylammonium iodide, *Talanta*, 1994; 41 (12): 2067-2071.
- [273] BELIKOV, K.N., BLANK, A.B., SHEVTSOV, N.I., NADZHAFOVA, O.Y., TANANAİKO, M.M., X-ray fluorescence determination of mobile forms of Cu, Zn and Co in soils with preconcentration on silica gel modified by didecylaminoethyl-beta-tridecylammonium iodide, *Analytica Chimica Acta*, 1999; 383 (3): 277-281.
- [274] GARG, B.S., SHARMA, R.K., BIST, J.S., BHOJAK, N., MITTAL, S., Separation and preconcentration of metal ions and their estimation in vitamin, steel and milk samples using o-vanillin-immobilized silica gel, *Talanta*, 1999; 48 (1): 49-55.

- [275] KOCJAN, R., Retention of some metal ions and their separation on silica gel modified with acid red 88, *Microchimica Acta*, 1999; 131 (3-4): 153-158.
- [276] TONG, A., AKAMA, Y., TANAKA, S., "Preconcentration of indium with 1-phenyl-3-methyl-4-stearoyl-5-pyrazolone on silica-gel", *Analytica Chimica Acta*, 1990; 230 (1): 175-177.
- [277] TONG, A., AKAMA, Y., TANAKA, S., Preconcentration of copper, cobalt and nickel with 3-methyl-1-phenyl-4-stearoyl-5-pyrazolone loaded on silica-gel, *Analyst*, 1990; 115 (7): 947-949.
- [278] KOCJAN, R., GARBACKA, M., Silica-gel modified with methylthymol blue for separation and preconcentration of trace amounts of heavy-metals from some salts, *Separation Science and Technology*, 1994; 29 (6): 799-807.
- [279] KOCJAN, R., GARBACKA, M., Additional purification of alkali or alkaline-earth salts by using silica-gel modified with pyrocatechol violet as a sorbent, *Talanta*, 1994; 41 (1): 131-133.
- [280] PYRZYNSKA, K., JONCA, Z., Multielement preconcentration and removal of trace metals by solid-phase extraction, *Anal. Lett.*, 2000; 33 (7): 1441-1450.
- [281] MAHMOUD, M.E., AL SAADI, M.S.M., Selective solid phase extraction and preconcentration of iron (III) based on silica gel-chemically immobilized purpurogallin, *Analytica Chimica Acta*, 2001; 450 (1-2): 239-246.
- [282] GOSWAMI, A., SINGH, A.K., Silica gel functionalized with resacetophenone: synthesis of a new chelating matrix and its application as metal ion collector for their flame atomic absorption spectrometric determination, *Analytica Chimica Acta*, 2002; 454 (2): 229-240.
- [283] NAKAJIMA, M., KIMURA, K., HAYATA, E., SHONO, T., Ion-chromatography on poly(crown ether)- modified silica possessing high affinity for sodium, *Journal of Liquid Chromatography*, 1984; 7 (11): 2115-2125.
- [284] NAKAJIMA, M., KIMURA, K., SHONO, T., Liquid chromatography of alkali and alkaline earth metal salts on poly(benzo-15-crown-5)- and bis(benzo-15-crown-5)-modified silicas, *Analytical Chemistry*, 1983; 55: 463-467.
- [285] NAKAJIMA, M., KIMURA, K., SHONO, T., Ion- chromatographic behavior of silica gels modified by poly and bis(crown ether)s of benzo-18-crown-6, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1983; 56 (10): 3052-3056.

- [286] BRADSHAW, J.S., BRUENING, R.L., KRAKOWIAK, K.E., TARBET, B.J., BRUENING, M.L., IZATT, R.M., CHRISTENSEN, J.J., Preparation of silica gel-bound macrocycles and their cation-binding properties, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1988; 61: 812-814.
- [287] BRADSHAW, J.S., KRAKOWIAK, K.E., TARBET, B.J., BRUENING, R.L., BIERNAT, J.F., BOCHENSKA, M., IZATT, R.M., CHRISTENSEN, J.J., Silica gel-bound aza-crowns for the selective removal and concentration of metal ions, *Pure & Appl. Chem.*, 1989; 61 (9): 1619-1624.
- [288] BRUENING, R.L., TARBET, B.J., Quantitation of cation binding by silica gel bound thiamacrocycles and the design of highly selective concentration and purification columns for palladium (II), gold (III), silver (I) and mercury (II), *Analytical Chemistry*, 1991; 63: 1014-1017.
- [289] IZATT, R.M., BRUENING, R.L., TARBET, B.J., GRIFFIN, L.D., BRUENING, M.L., KRAKOWIAK, K.E., BRADSHAW, J.S., Macrocyclic-metal cation interactions involving polyaza macrocycles bonded to silica gel via a nitrogen donor atom, *Pure & Appl. Chem.*, 1990; 62 (6): 1115-1118.
- [290] BRUENING, M.L., MITCHELL, D.M., BRADSHAW, J.S., IZATT, R.M., Effect of organic solvent and anion type on cation binding constants with silica gel bound macrocycles and their use in designing selective concentrator columns, *Analytical Chemistry*, 1991; 63: 21-24.
- [291] HANKINS, M.G., HAYASHITA, T., KASPRZYK, S.P., BARTSCH, R.A., Immobilization of crown ether carboxylic acids on silica gel and their use in column concentration of alkali metal cations from dilute aqueous solutions, *Analytical Chemistry*, 1996; 68 (17): 2811-2817.
- [292] KOCJAN, R., PRZESZLAKOWSKI, S., Retention heavy metals and their separation on silica gel modified with calconcarboxylic acid, *Separation Science and Technology*, 1989; 24 (3-4): 291-301.
- [293] KOCJAN, R., PRZESZLAKOWSKI, S., Calcon-modified silica-gel sorbent, application to preconcentration or elimination of trace-metals, *Talanta*, 1992; 39 (1): 63-68.
- [294] KOCJAN, R., Additional purification of some salts by using silica gel modified with calmagit as a sorbent, *Separation Science and Technology*, 1992; 27 (3): 409-417.
- [295] KOCJAN, R., Silica-gel modified with zincon as a sorbent for preconcentration or elimination of trace-metals, *Analyst*, 1994; 119 (8): 1863-1865.
- [296] KOCJAN, R., Silica-gel modified with titan yellow as a sorbent for

- separation and preconcentration of trace amounts of heavy-metals from alkaline-earth or alkali-metal salts, *Analyst*, 1992; 117 (4): 741-744.
- [297] PRZESZLAKOWSKI, S., KOCJAN, R., Concentration of aqueous solutions of salts using silica gel treated with a mixture of liquid anion exchanger and eriochrome black t prior to analysis for trace amounts of bivalent and trivalent metals, *Analyst*, 1985; 110: 1077-1081.
- [298] MAHMOUD, M.E., Silica gel-immobilized eriochrome black-t as a potential solid phase extractor for zinc (II) and magnesium (II) from calcium (II), *Talanta*, 1997; 45 (2): 309-315.
- [299] SARKAR, A.R., DATTA, P.K., SARKAR, M., Sorption recovery of metal ions using silica gel modified with salicylaldehyde, *Talanta*, 1996; 43 (11): 1857-1862.
- [300] KUBOTA, L.T., MOREIRA, J.C., Adsorption of metal ions from ethanol on an iminosalicyl- modified silica gel, *Analyst*, 1989; 114: 1385-1389.
- [301] FURNISS, B.S., HANNAFORD, A.J., SMITH, P.W.G., TATCHELL, A.R., Vogel's textbook of practical organic chemistry.
- [302] PERRIN D.D., ARMAREGE, W.L.F., PERRIN D.R., Purification of laboratory chemicals, *Pergamon Press*, England, 1980.
- [303] CANTLE, J.E., (Editor), Atomic absorption spectrometry, *Elsevier Scientific Publishing Company*, The Netherlands, 1982.
- [304] BAYTAK, S., TURKER, A.R., Determination of lead and nickel in environmental samples by flame atomic absorption spectrometry after column solid-phase extraction on Amborsorb-572 with EDTA, *Journal of Hazardous Materials B*, 2006; 129: 130-136.
- [305] DI, P., DAVEY, D.E., An optimized online preconcentration system for analysis of trace gold in ore samples, *Talanta*, 1995; 42 (8): 1081-1088.
- [306] JERMAKOWICZ-BARTKOWIAK, D., KOLARZ, N., Gold sorption on weak base anion exchangers with aminoguanidyl groups, *European Polymer Journal*, 2002; 38 (11): 2239-2246.

## ÖZGEÇMİŞ

1982 yılında Sakarya’da doğdu. İlköğrenimini Ali Dilmen İlkokulunda, ortaokulu 21 Haziran İlköğretim Okulunda ve lise öğrenimini ise Atatürk Lisesinde 2000 yılında tamamladı. 2001 yılında girdiği Sakarya Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden 2005 yılında mezun oldu. Aynı yıl Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya EABD’da Yüksek Lisans öğrenimine başladı.