

T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**MELAMİN-FORMALDEHİT-TİYOÜRE (MFT) ŞELAT  
OLUŞTURUCU REÇİNESİ İLE ÇÖZELTİLERDEN Ag(I)  
İYONUNUN KAZANILMASI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Halil YİRİKOĞLU**

**Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA**  
**Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Mustafa GÜLFEN**

**ARALIK 2006**

T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**MELAMİN-FORMALDEHİT-TİYOÜRE (MFT) ŞELAT  
OLUŞTURUCU REÇİNESİ İLE ÇÖZELTİLERDEN Ag(I)  
İYONUNUN KAZANILMASI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Halil YİRİKOĞLU**

**Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA**

**Bu tez 08 / 02 / 2007 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği/Oyçokluğu ile kabul edilmiştir.**

**Prof. Dr. Ali Osman AYDIN**  
Jüri Başkanı

**Doç. Dr. Ahmet ALP**  
Üye

**Yrd. Doç. Dr. Mustafa Gülfen**  
Üye

## TEŞEKKÜR

Çalışmalarım sırasında teşvik ve yardımlarından dolayı Sakarya Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakóltesi Kimya Bölüm Başkanı Sayın Prof. Dr. Ali Osman AYDIN'a teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışma sırasında hiçbir fedakarlıktan kaçınmayan, her türlü destek ve teşviklerini esirgemeyen, bilgi ve tecrübelerinden istifade ettiğim saygıdeğer hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Mustafa GÜLFEN'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Desteklerinden ve yardımlarından dolayı Arş. Gör. Sayın Hüseyin ALTUNDAĞ'a ve Kimya Bölümü öğretim elemanlarına teşekkür ederim.

Tez çalışmam sırasında manevi desteklerini esirgemeyen aileme ve arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Halil YİRİKOĞLU

## İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ .....	viii
ŞEKİLLER LİSTESİ .....	x
TABLolar LİSTESİ.....	xi
ÖZET.....	xii
SUMMARY .....	xiii
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2.	
METAL İYONLARIN KATI FAZ EKSTRAKSİYONU İLE KAZANILMASI.....	2
2.1. Katı Faz Ekstraksiyonu.....	2
2.1.1. Katı faz ekstraksiyonu işlem basamakları .....	3
2.1.1.1. Katı sorbentin uygun çözücü ile şartlandırılması.....	3
2.1.1.2. Numunenin kolondan geçirilmesi .....	4
2.1.1.3. Yıkama veya seçimli yıkama.....	4
2.1.1.4. Geri kazanım.....	4
2.2. Katı Faz Ekstraksiyonu Mekanizması.....	5
2.2.1. Fizimksel adsorpsiyon.....	5
2.2.2. Şelat oluşumu.....	5
2.2.2.1. Sert-yumuşak asit-baz prensibi .....	6
2.2.2.2. Pearson sert-yumuşak asit baz prensibi.....	7
2.2.3. İyon etkileşimi.....	8

2.2.4. İyon değiştirme.....	8
2.3. Katı Faz Ekstraksiyonunu Etkileyen Faktörler .....	9
<b>BÖLÜM 3.</b>	
<b>ŞELAT OLUŞTURAN REÇİNELER.....</b>	<b>10</b>
3.1. Amino Reçineler.....	14
3.1.1. Hidroksimetilasyon reaksiyonları.....	14
3.1.2. Kondensasyon reaksiyonları.....	15
3.2. Şelat Oluşturucu Reçinelerle Yapılan Bazı Çalışmalar .....	16
<b>BÖLÜM 4.</b>	
<b>GÜMÜŞ .....</b>	<b>20</b>
4.1. Genel Özellikleri.....	20
4.2. Gümüş Eldesi.....	22
4.2.1. Kurşundan gümüş eldesi (Parkes Yöntemi).....	22
4.2.2. Anot çamurundan eldesi .....	22
4.2.3. Amalgam yöntemi.....	23
4.3. Liç Yöntemleri.....	23
4.3.1. Siyanür liçi .....	23
4.3.2. Tiyosülfat liçi .....	24
4.4. Kullanıldığı Alanlar.....	24
4.4.1 Madeni para yapımında.....	25
4.4.2. Kuyumculukta.....	25
4.4.3. Süs eşyası kaplamasında.....	25
4.4.4. Fotoğrafçılıkta.....	25
4.4.5. Ayna yapımında.....	26
4.4.6. Pillerde.....	26
4.4.7. Suların sterilizasyonu ve deiyonizasyonunda.....	26
4.4.8. Sağlık sektöründe.....	26
4.5. Gümüşün Oluşturduğu Kompleksler .....	27
4.6. Gümüş Atıkları.....	27

## BÖLÜM 5.

MATERYAL VE METOT.....	29
5.1. Melamin Formaldehit Tiyoüre Reçinesinin Hazırlanışı.....	29
5.2. Elementel Analiz.....	29
5.3. Kesikli Metod ile Adsorpsiyon Çalışmaları.....	30
5.3.1. pH etkisi.....	30
5.3.2. Adsorpsiyon kapasitesi.....	30
5.3.3. Seçimli adsorpsiyon çalışması.....	30
5.4. Kolon Çalışmaları.....	30
5.4.1. Adsorpsiyon.....	31
5.4.2. Ayırma faktörü.....	31
5.4.3. Geri kazanım.....	31
5.4.4. Akış hızı.....	32
5.4.5. Kolon kapasitesi ve geri kazanım.....	32
5.5. Metal İyonu Analizleri.....	32

## BÖLÜM 6.

DENEYSEL BULGULAR.....	33
6.1. Elementel Analizler.....	33
6.2. Kesikli Metod ile Adsorpsiyon Çalışmaları.....	33
6.2.1. pH etkisi.....	33
6.2.2. Adsorpsiyon kapasitesi.....	35
6.2.3. Seçimli adsorpsiyon çalışması.....	36
6.3. Kolon Çalışmaları.....	37
6.3.1. Adsorpsiyon.....	37
6.3.2. Ayırma faktörü.....	39
6.3.3. Geri kazanım.....	39
6.3.4. Akış hızı.....	41
6.3.5. Kolon kapasitesi ve geri kazanım.....	43

BÖLÜM 7.	
SONUÇLAR.....	44
BÖLÜM 8.	
TARTIŞMA VE ÖNERİLER.....	46
KAYNAKLAR.....	47
ÖZGEÇMİŞ.....	51

## SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

%	: Yüzde
K	: Kelvin
dk	: Dakika
log K	: Denge sabiti
mg	: Miligram
kJ	: Kilojoule
L	: Litre
mL	: Mililitre
mmol	: Milimol
M	: Molarite
mL	: Mililitre
$\mu$	: Özdirenç, ohm
ppm	: Milyonda bir
$\text{Å}$	: Angstrom
$E^0$	: Potansiyel
$\Delta H$	: Entalpi
pH	: Asitlik değeri
$K_a$	: Asitlik denge sabiti
cm	: Santimetre
vb	: ve benzeri
SPE	: Katı Faz Ekstraksiyonu
LLE	: Likit-Likit Ekstraksiyonu
AAS	: Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
MFT	: Melamin-Formaldehit-Tiyoüre
MFU	: Melamin-Formaldehit-Üre



MF	: Melamin- Formladehit
UF	: Üre-Formaldehit
TF	: Tiyöüre-Formaldehit
$K_{A/B}$	: Ayırma faktörü
$C_{A1}$	: Adsorpsiyondan önce A metal iyonu konsantrasyonu
$C_{A2}$	: Adsorpsiyondan sonra A metal iyonu konsantrasyonu
$C_{B1}$	: Adsorpsiyondan önce B metal iyonu konsantrasyonu
$C_{B2}$	: Adsorpsiyondan sonra B metal iyonu konsantrasyonu

## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Katı faz ekstraksiyonu işlem basamakları.....	3
Şekil 3.1. Melamin-formaldehit-tiyoüre reçinesi.....	16
Şekil 6.1. $Ag^+$ metal iyonunun adsorpsiyonu üzerindeki pH etkisi.....	34
Şekil 6.2. pH ya bağlı olarak $Ag^+$ iyonunun çökeltme eğrisi.....	35
Şekil 6.3. Adsorpsiyon kapasitesi.....	36
Şekil 6.4. $Ag^+$ iyonlarının seçimli adsorpsiyonu.....	37
Şekil 6.5. Kolon metodu ile metal iyonlarının adsorpsiyonu.....	38
Şekil 6.6. Metal iyonlarının geri kazanımı.....	40
Şekil 6.7. Akış hızının $Ag^+$ metal iyonlarının adsorpsiyonuna etkisi.....	41
Şekil 6.8. Akış hızının $Ag^+$ metal iyonlarının geri kazanımına etkisi.....	42

## TABLULAR LİSTESİ

Tablo 2.1. A ve B tipi metallerle kompleks eğilimindeki ligandlar.....	7
Tablo 2.2. Asit ve bazların sınıflandırılması.....	8
Tablo 2.3. Sert-yumuşak asit-bazların genel özellikleri.....	8
Tablo 3.1. Bazı polimer ligandlar.....	11
Tablo 3.2. Metal iyonlarının ayrılması veya prekonsantrasyonu için kullanılan reçineler ve duyarlı olduğu metal iyonları.....	12
Tablo 4.1. IB grubu elementlerinin özellikleri.....	20
Tablo 4.2. Sulu çözeltilerde etkin iyonik çaplar.....	21
Tablo 4.3. Kullanım alanlarına göre gümüş tüketim oranları.....	24
Tablo 4.4. Farklı Ligandlarda Ag (I)'in kompleks oluşum sabitleri.....	28
Tablo 4.5. Atıkların gümüş içeriği.....	28
Tablo 6.1. Melamin formaldehit tiyoüre reçinesinin elementel analizi.....	33
Tablo 6.2. pH nın Ag <sup>+</sup> metal iyonunun adsorpsiyonu üzerindeki etkisi.....	34
Tablo 6.3. Melamin formaldehit reçinesine ait adsorpsiyon kapasitesi .....	36
Tablo 6.4. Seçimli adsorpsiyon.....	37
Tablo 6.5. Kolon metodu ile metal iyonlarının adsorpsiyonu.....	38
Tablo 6.6. Ag <sup>+</sup> metal iyonunun Cu <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Ca <sup>2+</sup> metal iyonlarına karşı ayırma faktörü.....	39
Tablo 6.7. Metal iyonlarının geri kazanımı.....	39
Tablo 6.8. Akış hızının Ag <sup>+</sup> metal iyonlarının adsorpsiyonuna etkisi.....	41
Tablo 6.9. Akış hızının Ag <sup>+</sup> metal iyonlarının geri kazanımına etkisi.....	42
Tablo 6.10. Metal iyonlarını kolon kapasitesi ve Ag <sup>+</sup> iyonunun geri kazanımı.....	43

## ÖZET

Anahtar Kelimeler: Melamin,-Formaldehit,-Tiyöüre (MFT), Şelat oluşturucu reçine, Gümüş (I) iyonu, Geri kazanım.

Bu ęalıřmada, melamin-formaldehit-tiyöüre (MFT) şelat reğinesini sentezlenmiş ve bu reçine ile ęözeltilerden Ag(I) iyonunun kazanılması ęalıřılmıřtır. Kesikli yöntem ile adsorpsiyon ęalıřmaları yapılarak pH'nın etkisi incelenmiş ve en uygun olarak pH = 3'te ęalıřılması gerektiği bulunmuştur. Reçinenin adsorpsiyon kapasitesi 60,05 mg Ag / g reçine olarak bulunmuştur. Ayrıca kolon ęalıřmalarında Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> ve Ca<sup>2+</sup> iyonlarından Ag<sup>+</sup> iyonunun ayrılabilirliği ve kazanılması incelenmiştir. Melamin-formaldehit-tiyöüre (MFT) reçinesinin Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> ve Ca<sup>2+</sup> iyonlarının yanında Ag<sup>+</sup> iyonuna ilgisinin daha yüksek olduğu bulunmuştur. Yapılan kolon ęalıřmalarında Ag<sup>+</sup> iyonunun diğer metal iyonlarından zenginleştirilerek ayrılabilceği gözlenmiştir.

# RECOVERY OF SILVER(I) IONS FROM SOLUTIONS BY MELAMINE-FORMALDEHYDE-THIOURE (MFT)CHELATING RESIN

## SUMMARY

Keywords: Melamine-Formaldehyde-Thiourea (MFT), Chelating Resin, Silver (I) ions, Recovery.

In the present work, melamine-formaldehyde-thiourea (MFT) resin was synthesized and the recovery of  $\text{Ag}^+$  ions from solutions by this chelating resin was studied. It was found by batch method that the optimum pH is 3 to be recovered silver (I) ions. Adsorption capacity was calculated as 60,05 mg  $\text{Ag}^+$  / g resin. Moreover, in the column studies, selective recovery of  $\text{Ag}^+$  ions from  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  and  $\text{Ca}^{2+}$  ions in the same solution was examined. It was seen that the melamine-formaldehyde-thiourea (MFT) resin showed higher affinity to  $\text{Ag}^+$  than  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  and  $\text{Ca}^{2+}$  ions. It was concluded that  $\text{Ag}^+$  ions can be concentrated and separated from  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  and  $\text{Ca}^{2+}$  ions.

## BÖLÜM 1. GİRİŞ

Şelat oluşturan reçineler ya da ligand polimerler çözeltilerdeki metal iyonları ile kompleks oluşturabilirler. Cl, O, N, S, gibi atomları içeren farklı ligandlar da farklı metal iyonları ile farklı oluşum denge sabitine sahip kompleks bileşikler oluşturabilirler [1, 2, 3].

Şelat oluşturan reçineler; alkoller, karboksilli asitler, tiyoller, aminler, amidler, fosforik asitler vb. fonksiyonel gruplara sahip olabilmektedir [4, 5]. Bu reçineler katı faz ekstraksiyonu ile çözeltilerden seçimli olarak çeşitli metal iyonlarının ayrılmasında, kazanılmasında, prekonsantrasyonunda ve türlendirilmesinde kullanılabilir [1, 2].

Gümüş metali periyodik cetvelde IB grubunda bulunmakta ve değerli metaller arasında yer almaktadır. Bileşikleri ve alaşımları kuyumculuk, katalizör, pil yapımı, dişçilik, elektrik-elektronik sanayi, fotoğrafçılık, tıp, ayna yapımı, mürekkep yapımı gibi alanlarda geniş bir şekilde kullanılmaktadır. Bu alanlardaki atıklardan gümüşün geri kazanılması ve diğer metallerden ayrılabilmesi önemlidir. Gümüş tüketiminin yaklaşık %25'ini atıklardan kazanılan gümüş oluşturmaktadır [6].

Gümüş iyonları yumuşak Lewis asidi olarak bilinmektedir. Bundan dolayı yumuşak Lewis bazlarına karşı yüksek affinite göstermektedir. Böylece S (kükürt) ve N (azot) atomlarını içeren ligandlarla daha kuvvetli kompleksler oluşturmaktadır. Çözeltilerden  $Ag^+$  iyonunun katı faz ekstraksiyonu ile kazanılması için S ve N atomlarını içeren ligand polimerler veya reçineler tercih edilebilir. Melamin-formaldehit-tiyoyüre reçinesi S ve N atomlarını içeren bir reçine olup  $Ag^+$  iyonlarının çözeltilerden seçimli olarak kazanılmasında kullanılabilir [1, 2, 7, 8].

## **BÖLÜM 2. METAL İYONLARIN KATI FAZ EKSTRAKSİYONU İLE KAZANILMASI**

### **2.1. Katı Faz Ekstraksiyonu**

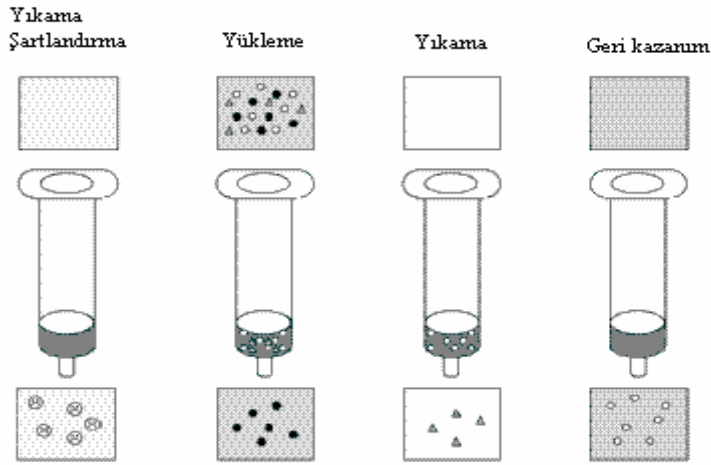
Katı faz ekstraksiyonu (Solid Phase Extraction), iki faz arasında çözünenin dağılımını kapsayan sıvı-sıvı ekstraksiyonuna (LLE; Liquid-Liquid Extraction) benzerdir. Ancak sıvı-sıvı ekstraksiyonunda karışmayan iki sıvı yerine, katı faz ekstraksiyonu (SPE) bir sıvı (numune ve matriks) ve bir katı (sorbent) faz arasındaki dağılımı mevcuttur. Bu teknik, çözeltilerden katı bir sorbent ile analitin saflaştırılmasını ve konsantre edilmesini mümkün kılmaktadır. Temel yaklaşım sıvı numunenin analiti tutan bir adsorbent ihtiva eden bir kolon, bir kartuş veya bir tüp veya disk içinden geçirilmesini içermektedir. Tüm numune sorbent içinden geçtikten sonra, tutulmuş olan analit uygun bir çözücü ile elue edilir. İlk deneysel SPE uygulamaları 50 yıl önce başlamıştır (1953). Ancak sıvı-sıvı ekstraksiyonuna alternatif olarak artan gelişimi 1975'den sonra başlamıştır. Özellikle su numunelerindeki pestisitler gibi organik kirleticilerin prekonsantrasyonunda 1988 yılından sonra geniş bir şekilde kullanılmıştır. Ayrıca bu tekniğin spesiasyon (türlenme) çalışmalarında da büyük bir potansiyele sahip olduğunu göstermektedir [1].

Katı faz ekstraksiyonu (SPE) bir çok önemli sıvı-sıvı ekstraksiyonuna alternatif bir yöntemdir. Sıvı-sıvı ekstraksiyonu metal iyonları ve/veya matriks (analiz edilecek madde dışında kalan bileşenler) prekonsantrasyonu veya ayrılması için klasik bir metottür. Katı faz ekstraksiyonu numune hazırlanmasındaki süreyi, çözücü kullanımını, çözücüye maruz kalmayı, ve atık maliyetini azaltır. Bu nedenle, özellikle su numunelerinde katı faz ekstraksiyonu (SPE) metal iyonlarının ayrılmasında ve hassas olarak tayininde başarılı bir şekilde kullanılmaktadır [1].

Katı faz ekstraksiyonu kimya, çevre, klinik, gıda ve endüstriyel kimya alanlarında ayırma amacıyla kullanılabilir [7, 9].

### 2.1.1. Katı faz ekstraksiyonu işlem basamakları

Şekil-1’de gösterildiği gibi, SPE metodu daima dört başarılı adımdan oluşmaktadır. Bunlar ; 1) Şartlandırma , 2) Yükleme veya sorpsiyon 3) Yıkama veya seçimli yıkama ve 4) Geri kazanımdır [1].



Şekil 2.1. Katı faz ekstarksiyonu işlem basamakları [1]

#### 2.1.1.1. Katı sorbentin uygun çözücü ile şartlandırılması

Ayırma veya prekonsantrasyon işlemi öncesi katı sorbentin yıkanması veya şartlandırılması gerekmektedir. Şartlandırmanın amacı adsorpsiyon veya yükleme öncesi sorbenti hazırlamaktır [1]. Şartlandırma sırasında dikkat edilmesi gereken hususlar aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- Çözücü sonraki adımda kullanılan numune çözücüsü ile aynı olmalıdır.
- Maddenin (sorbentin) ıslatılması ve fonksiyonel grupların solvasyonu ve sorbent üzerindeki kirliliklerin uzaklaştırılması açısından bu adım önemlidir.
- Şartlandırma çözücü ve katı sorbentin yapısına bağlıdır.



Ör; oktadesil bağlı silika sorbenti için önce metanol, sonra su veya pH ve iyonik şiddetin numune çözeltisine benzer sulu tampon çözeltisi şartlandırma amacıyla kullanılır.

- Şartlandırma yapıldıktan sonra sorbent kurutulmamalıdır. Aksi takdirde verim ve kazanılma düşük olur. Birkaç dakika bekleme olursa tekrar şartlandırma gerekecektir.

#### **2.1.1.2. Numunenin kolondan geçirilmesi (yükleme veya sorpsiyon )**

Yükleme ve sorpsiyon işlem basamağındaki önemli hususlar aşağıda belirtilmiştir:

- Sisteme bağlı olarak 1mL'den 1 L'ye kadar hacimde numune normal akış, pompalama veya vakum yardımı ile birlikte kolondan geçirilir.
- Akış hızı yeterli miktarda olmalıdır (fazla veya az değil)
- Bu sırada numune sorbent üzerinde konsantre olmalıdır.
- Matriks bileşenleri de belli oranda tutulabilir ancak hepsi tutulmamalıdır.

#### **2.1.1.3. Yıkama veya seçimli yıkama**

Düşük eluasyon kuvvetine sahip uygun bir çözücü ile sorbent yıkanır. Bu sırada tutunmuş olan matriks bileşenleri ayrılır. Ancak analit yer değiştirmeden tutunmuş olarak kalır. Yıkama sonrasında, tutunmuş olan suyu uzaklaştırmak amacıyla bazen kurutma tavsiye edilebilir [1].

#### **2.1.1.4. Geri kazanım**

Geri kazanım, katı sorbent üzerinde tutulmuş analit veya istenen bileşenin ayrılması amacıyla yapılır [1]. Buna göre önemli hususlar aşağıda belirtilmiştir:

- Matriks bileşenlerini ayırmadan analitin eluasyonu yapılır.
- Çözücü hacmi kantitatif olarak analitin ayrılmasına ve daha az seyreltilmesine göre ayarlanmalıdır.
- Akış hızı verimli eluasyona göre ayarlanır.

## **2.2. Katı Faz Ekstraksiyonu Mekanizması**

Katı faz ekstraksiyonu için mekanizmalar; basit adsorpsiyon, şelat oluşumu, iyon değişimi veya iyon çifti etkileşimi ile gerçekleşebilir [1].

### **2.2.1.Fiziksel adsorpsiyon**

Adsorpsiyon, akışkan fazda çözülmüş haldeki belirli bileşenlerin bir katı adsorbent yüzeyine tutunmasına dayanan ve faz yüzeyinde görülen yüzeye tutunma olayıdır. Katı örgüsü içinde bulunan iyonlar çekim kuvvetlerince dengelenmiştir. Ancak katı yüzeyindeki atomların dengelenmemiş kuvvetleri, çözültideki maddeleri katı yüzeyine çekerler ve yüzey kuvvetleri dengelenmiş olur. Bu şekilde çözültideki maddelerin katı yüzeyine adsorpsiyonu gerçekleşir [10]. Katı faz ekstraksiyonu fiziksel adsorpsiyon yöntemi ile olduğunda Van der Waals kuvvetleri veya hidrofobik etkileşme söz konusu olabilmektedir ve işlem tersinirdir. Oktadesil-bağlı silika (C-silika) adsorpsiyon mekanizmasını gösteren en genel kullanılan sorbentler arasındadır [1].

Günümüzde adsorpsiyon, bir çok doğal fiziksel, kimyasal ve biyolojik işlemde önem taşımaktadır. Ayrıca adsorpsiyon prosesi, atık sulardaki organik ve kimyasal kirlenmelerin uygun bir katı yüzey üzerine tutularak giderilmesi işleminde de sıklıkla kullanılmaktadır. Adsorplayan madde yüzeyi ile adsorplanan kimyasal arasındaki çekim kuvvetlerine bağlı olarak; fiziksel adsorpsiyon, kimyasal adsorpsiyon ve iyonik adsorpsiyon olmak üzere üç tür adsorpsiyon işlemi tanımlanmaktadır [10].

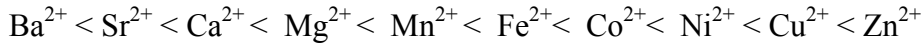
### **2.2.2. Şelat oluşumu**

Katı fazdaki bazı fonksiyonel grup atomları metal çözültideki metal iyonları ile şelat (kompleks) oluşturmaktadır. Bu atomlar azot (N; aminler, azo gruplar, amidler nitrillerde), oksijen (O ; karboksil, hidroksil, fenol, eter, karbonil) ve kükürt (S; tiyol, tiyokarbamat ve tiyoeterlerde)'tür. Bir katı fazda bulunan bu atomlara göre

metal iyonuna karşı bir seçicilik de söz konusu olmaktadır. Bu seçicilik sert-yumuşak asit-baz kavramı ile açıklanabilir [1].

### 2.2.2.1. Sert-yumuşak asit-baz prensibi

1953 yılında Irwing-Williams kararlılık serisi verilen bir ligand için iki yüklü metal iyonlarının kompleks kararlılığı



şeklinde arttığını göstermiştir. Ayrıca bazı ligandlar  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$  ve  $\text{Co}^{3+}$  gibi benzer metal iyonları ile kararlı kompleksler oluştururken başka bazı ligandlar da  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}^{2+}$  ve  $\text{Pt}^{2+}$  gibi metal iyonları ile kararlı kompleksler oluşturduğuna dikkat çekmiştir [1, 8].

1958'de metal katyonlar

A tipi :

Alkali metaller:  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Cs}^+$

Toprak alkali metaller:  $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$

Yüksek yükseltgenme basamağına sahip hafif geçiş metalleri :  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$

Hidrojen iyonu,  $\text{H}^+$

B tipi :

Düşük yükseltgenme basamağındaki ağır geçiş metalleri:

$\text{Cu}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{Pt}^{2+}$  olarak sınıflandırılmıştır.

Aynı şekilde ligandlar da A tipi metallerle kararlı kompleks verenler A tipi ligandlar ve B tipi metaller ile kararlı kompleks veren ligandlar da B tipi ligandlar olarak sınıflandırılmıştır [1,8].

Tablo 2.1. A ve B tipi metallere kompleks eğilimindeki ligandlar [1]

A tipi metallere kompleks eğilimindeki ligandlar	B tipi metallere kompleks eğilimindeki ligandlar
N>>P>As>Sb O>>S>Se>Te F>Cl>Br>I	N<<P<As<Sb O<<S<Se<Te F<Cl<Br<I

A tipi metaller A tipi ligandlarla ve B tipi metaller B tipi ligandlarla reaksiyon vermektedir [1].

### 2.2.2.2. Pearson sert-yumuşak asit baz prensibi

1960'lerde, Ralph Pearson tarafından Lewis asit ve bazları sert, ara veya yumuşak olarak sınıflandırılmıştır [1,8].

Sert Lewis Asitleri, yük kontrollü (iyonik) kompleksler vererek sert bazlara bağlanırlar. Etkileşimler +/- yüklerle sağlanır. Yumuşak Lewis asitleri, molekül orbital kontrollü kompleksler vererek yumuşak bazlara bağlanırlar. Etkileşimler molekül orbital ile sağlanır ve kovalent karakterlidir [1,8].

Tablo 2.2. Asit ve bazların sınıflandırılması [1,8]

Sert [Lewis] Asitleri	Sert [Lewis] Bazları
H <sup>+</sup> , Li <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , Be <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Sr <sup>2+</sup> , Al <sup>3+</sup> , Se <sup>3+</sup> , Ga <sup>3+</sup> , In <sup>3+</sup> , La <sup>3+</sup> Cr <sup>3+</sup> , Co <sup>3+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , As <sup>3+</sup> , Ir <sup>3+</sup> Si <sup>4+</sup> , Ti <sup>4+</sup> , Zr <sup>4+</sup> , Th <sup>4+</sup> , Pu <sup>4+</sup> , VO <sup>4+</sup> UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> , (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Sn <sup>2+</sup> BeMe <sub>2</sub> , BF <sub>3</sub> , BCl <sub>3</sub> , B(OR) <sub>3</sub> Al(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , Ga(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , In(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , RPO <sub>2</sub> <sup>+</sup> , ROPO <sub>2</sub> <sup>+</sup> , RSO <sub>2</sub> <sup>+</sup> , ROSO <sub>2</sub> <sup>+</sup> , SO <sub>3</sub> , I <sup>7+</sup> , I <sup>5+</sup> , Cl <sup>7+</sup> R <sub>3</sub> C <sup>+</sup> , RCO <sup>+</sup> , CO <sub>2</sub> , NC <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> O, OH <sup>-</sup> , F <sup>-</sup> , CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , Cl <sup>-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , ROH, RO <sup>-</sup> , R <sub>2</sub> O NH <sub>3</sub> , RNH <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>

Tablo 2.2. (Devam) Asit ve bazların sınıflandırılması [1,8]

Ara Asitler	Ara Bazlar
Fe <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , Sn <sup>2+</sup> , Sb <sup>3+</sup> , Bi <sup>3+</sup> , Ir <sup>3+</sup> ,	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub> , C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N, N <sub>3</sub> <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , N <sub>2</sub>
Yumuşak [Lewis] Asitleri	Yumuşak [Lewis] Bazları
Cu <sup>+</sup> , Ag <sup>+</sup> , Au <sup>+</sup> , Tl <sup>+</sup> , Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup> , Pd <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Pt <sup>2+</sup> , Hg <sup>2+</sup> , Tl <sup>3+</sup> , Br <sup>+</sup> , I <sup>+</sup>	R <sub>2</sub> S, RSH, RS <sup>-</sup> , I <sup>-</sup> , SCN <sup>-</sup> , S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , R <sub>3</sub> P, R <sub>3</sub> As, CN <sup>-</sup> , RNC, CO, C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> , H <sup>-</sup> , R <sup>-</sup>

Tablo 2.3. Sert-yumuşak asit-bazların genel özellikleri [1,8]

Sert [Lewis] Asitleri	Sert [Lewis] Bazları
Küçük iyonik çapa sahiptirler. Elektrostatik etkileşim yaparlar Yüksek pozitif yüke sahiptirler. Valens tabakalarında elektron çifti içermezler. Düşük elektron affinitesine sahiptirler.	Küçük atomlar elektronegatifliği yüksektir. Elektrostatik etkileşim yaparlar. Yüksek negatif yüke sahiptirler. Valens tabakalarında elektron çifti içerirler. Yüksek elektron affinitesine sahiptirler.
Yumuşak [Lewis] Asitleri	Yumuşak [Lewis] Bazları
Büyük iyonik çapa sahiptir. Düşük pozitif yüke sahiptirler. Valens tabakalarında elektron çifti içermezler. Kovalent etkileşim yaparlar.	Büyük atomlar elektronegatifliği düşük Düşük elektron affinitesine sahiptirler. Valens tabakalarında elektron çifti içerirler. Kovalent etkileşim yaparlar.

### 2.2.3. İyon etkileşimi

Yüksek asitlik ihtiva eden reçine veya polimerlerdeki amin fonksiyonlu yapılar (+) yükle yüklendiğinde çözeltideki anyonlarla etkileşimde bulunabilirler. Bu şekilde çözeltideki anyonların tutunması sağlanabilir [1].



### 2.2.4. İyon değiştirme

İyon değiştirme adsorbanları genellikle katyonik veya anyonik fonksiyonel grupları ihtiva ederler. Kuvvetli ve zayıf anyon ve katyon değiştirme özelliğine sahip olan

iyon değiştiriciler vardır. Kuvvetli olan iyon değiştiriciler herhangi bir pH değerinde iyon değişimine uğrarken, zayıf iyon değiştiriciler ise pKa değerine yakın pH değerlerinde çalışmaktadırlar [1].

Sülfonik asit grubu (Kuvvetli kasyon değiştirici), kuaterner amonyum grubu (Kuvvetli anyon değiştirici) karboksilik asit (zayıf kasyon değiştirici) ve primer sekonder ve tersiyer amin (zayıf anyon değiştirici) gruplarına sahip polimer veya reçineler veya bağlı silika gel yapılarıdır [1].



### 2.3. Katı Faz Ekstraksiyonunu Etkileyen Faktörler

Genel olarak katı faz ekstraksiyonunu etkileyen parametreler řu şekilde listelenebilir:

- Katı sorbentin seçimi ve analitin ilgisi
- Katı sorbentin aktif alan ve uçları(moleküler yapısı)
- Katı sorbentin sorpsiyon kapasitesi
- Kesikli ve sürekli (kolon sistemi) ile alışma
- Sorbentin toz veya disk şeklinde olması
- Kolon sisteminde akış hızı
- Eluasyon veya yıkamada seçilen özücü [11].

### **BÖLÜM 3. ŞELAT OLUŞTURAN REÇİNELER**

Katı faz ekstraksiyonu veya adsorpsiyon ile metal iyonlarının ayrılması veya zenginleştirilmesi işlemlerinde mekanizmalaradan birisi şelat oluşumudur. Katı sorbentte ligand özellik gösteren ortaklanmamış elektronlara sahip polimer veya reçine içindeki atomlar çözültideki metal iyonları ile şelat (kompleks) oluşturabilirler.

Bir polimer veya reçinede bulunan azot (aminler, azo gruplar, amidler, nitriller), oksijen (karboksil, hidroksil, eter, karbonil), kükürt (tiyol, tiyokarbamat, tiyoeter) o reçine veya polimerde ligand özellik gösterebilmektedir. Sert-yumuşak asit-baz kavramına göre ligand özellik gösteren farklı atomlar veya gruplar içeren reçineler farklı metal iyonlarına farklı eğilim göstermektedirler. Böylece katı faz ekstraksiyonu ile metal iyonları seçimli olarak bir çözültiden ayrılabilir, zenginleştirilebilir veya saflaştırılabilir.

Ligand özellik gösteren bazı polimerler Tablo 3.1’de verilmiştir. Bu polimer veya reçineler yalnızca belli ligandları içerebildiği gibi birden fazla ligand türü de içerebilmektedir.

Bazı fonksiyonel gruplara sahip reçine veya polimerlerin farklı metal iyonlarına seçimli veya daha duyarlı olduğu bilinmektedir. Bazı örnekler Tablo 3.2’de verilmiştir.

Tablo 3.1. Bazı polimer ligandlar [4, 12]

Koordinasyon grubu	Tekrar eden polimerik ligand
Alkoller -OH Karboksilik asitler -COOH	$-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-, -\text{CH}_2-\underset{\text{COOH}}{\overset{\text{R}}{\text{C}}}-, -\underset{\text{COOH}}{\text{CH}}-\underset{\text{COOH}}{\text{CH}}-, -\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-, -\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$
Tiyoller -SH	$-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_2\text{SH}}{\text{C}_6\text{H}_4}-, -\text{CH}_2-\underset{\text{S-H}}{\text{CH}}-, -\text{CH}_2-\underset{\text{O}}{\text{CH}}-\underset{\text{SH}}{\text{CH}_2}-\underset{\text{SH}}{\text{CH}_2}-, -\text{NH}-\underset{\text{C=S}}{\text{N}}-,$ $-\underset{\text{SH}}{\text{CH}}-\underset{\text{CH}_2\text{SH}}{\text{CH}_2}-$
Aminler	$-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-, \text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_x\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2, -\text{NHCH}_2\text{CH}_2-$ $-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2}{\text{C}_6\text{H}_4}-, \text{Pyridine ring}$
Schiff bazı >C=N-	$-\text{N}=\text{C}(\text{H}_2\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{R}-, -\text{R}-\text{R}-\text{C}(\text{N-OH})_2, -\text{S}-\text{C}(\text{NH}_2)=\text{NH}$ $-\text{N}=\text{C}(\text{NH}_2)_2, -\text{C}(\text{OH})=\text{N-OH}, -\text{C}(\text{NH}_2)=\text{N-OH}, -\text{CH}_2-\underset{\text{C}(\text{C-CH}_3)(\text{HO-N})(\text{N-OH})}{\text{CH}}-$
Keton esterler amidler	$-\text{CH}_2-\underset{\text{C}(\text{O-CH}_2\text{-C(=O)-CH}_3)}{\overset{\text{R}}{\text{C}}}-, -\text{CH}_2-\underset{\text{C}(\text{O-OR}')}{\text{CR}}-, -\text{CH}_2-\underset{\text{C}(\text{O-NH}_2)}{\text{CH}}-$ $-\text{S}-\text{C}(\text{NH}_2)=\text{NH}, -\text{R}-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})-\text{R}-, -\text{CH}_2-\underset{\text{C}(\text{O})}{\text{CH}}-\underset{\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}}{\text{C}_6\text{H}_4}$
Aminopoli karboksil asitler	$-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2}{\text{C}_6\text{H}_4}-, -\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$
Forforik asitler -PO(OH) <sub>2</sub>	$-\text{CH}_2-\underset{\text{HO-P(=O)(OH)}}{\text{CH}}-, -\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_2-}{\text{C}_6\text{H}_4}-\text{O-CH}_2\text{PO(OH)}_2, -\text{CH}_2-\text{NHCH}_2-\text{P(OH)}_2$



Tablo 3.2. Metal iyonlarının ayrılması veya prekonsantrasyonu için kullanılan reçineler ve duyarlı olduğu metal iyonları [1, 2]

Şelat veya fonksiyonel grup	Ayrılan veya prekonsantre edilen metal iyonu
<b>Poli(akrilamidoksim)-dinivilbenzen kopolimer bazlı şelat reçineler</b>	
Hidroksilamin	Fe <sup>3+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , U <sup>6+</sup>
<b>Poli(akrilonitril)-dinivilbenzen kopolimer bazlı şelat reçineler</b>	
Tiyogliokolik asit	Ag <sup>+</sup> , Hg <sup>2+</sup> , Au <sup>3+</sup> , Bi <sup>3+</sup> , W <sup>6+</sup> , Mo <sup>6+</sup>
L-Sistein	Ag <sup>+</sup> , Hg <sup>2+</sup> , Au <sup>3+</sup> , Pt <sup>4+</sup> , W <sup>6+</sup> , Mo <sup>6+</sup>
Aminotiyöre	Au <sup>3+</sup> , Pt <sup>4+</sup> , Pd <sup>2+</sup> , Ir <sup>3+</sup>
<b>Epitiyopropilmetakrilat-dinivilbenzen kopolimer bazlı şelat reçineler</b>	
Mekapto grup	Ag <sup>+</sup> , Hg <sup>2+</sup> , As <sup>3+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup>
<b>Polifeniletilen bazlı şelat reçineler</b>	
α-aminopridin	Pd <sup>2+</sup> , Ir <sup>3+</sup> , Pt <sup>4+</sup>
Di(metilheptil)metal fosfonat	Au <sup>3+</sup>
<b>Amberlit XAD ve ilgili polimerik destek bazlı reçineler</b>	
<b>Amberlit XAD-2 (polistiren tipi) reçineler</b>	
8-Hidroksiknolin(HQN)	Cu <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Al <sup>3+</sup> , UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup>
β-difenilglioksim	Pd <sup>2+</sup>
Etilendiglisoldibutiller	Au <sup>3+</sup>
4-(2-pridilazo)resorsinol (PAR)	Ag <sup>+</sup>
σ-Vanilintiyosemikarbazon	Cu <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup>
Oksim ve dietilamino fonksiyonel grup	Cu <sup>2+</sup>
1,10-fenantrolin	Fe <sup>2+</sup>
Salisilaldehit	Cu <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Mo <sup>6+</sup> , U <sup>6+</sup>
1-Nitroso-2-Naftol	Pd <sup>2+</sup> , U <sup>6+</sup>
Tiron	Cu <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Hg <sup>2+</sup> , Ag <sup>+</sup> , Pd <sup>2+</sup> , UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>
5-(4-Dimetilaminobenziliden)Rodanin	Cu <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Hg <sup>2+</sup> , Ag <sup>+</sup> , Pd <sup>2+</sup> , UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>
4-Metoksi-2-[thiazolil-(2)-azo]Fenol	Cu <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Hg <sup>2+</sup> , Ag <sup>+</sup> , Pd <sup>2+</sup> , UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>
Glioksalbis(2-hidroksianil)	Cu <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Hg <sup>2+</sup> , Ag <sup>+</sup> , Pd <sup>2+</sup> , UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>
<b>Amberlit XAD-4 (polistiren-divinilbenzen kopolimer tipi) reçineler</b>	
8-Hidroksiknolin(HQN)	Cu <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Fe <sup>2+</sup> , Ce <sup>3+</sup> , La <sup>3+</sup> , Pr <sup>3+</sup> , Zn <sup>2+</sup>
2-(2-(5-Kloropridilazo)-5-dimetil amino)fenol	Ce <sup>3+</sup> , La <sup>3+</sup> , Pr <sup>3+</sup>
2-(5-Bromo-2-Pridilazo)-5-(Dietilamino)fenol	Er <sup>3+</sup> , Yb <sup>3+</sup> , Lu <sup>3+</sup>
7-Dodesil-8-Kinolinol (DDQ)	Ag <sup>+</sup> , Al <sup>3+</sup> , Bi <sup>3+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Ga <sup>3+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , Ti <sup>4+</sup>
Ditiyokarbamat	Mn <sup>2+</sup>
Amonyum pirrolidinditiyokarbamat	Cu <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , Fe <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup>
Merkapto grup	Ag <sup>+</sup> , Hg <sup>2+</sup> , As <sup>3+</sup>
2-Hidroksi-α-hidroksibenzilfosfonic	Cu <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , U <sup>4+</sup>
Difeniltiyokarbazon(Dithizon)	Ag <sup>+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup>
Bis(karboksimetil)ditiyokarbamat	V <sup>5+</sup> , Cr <sup>3+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Mo <sup>6+</sup> , Pt <sup>4+</sup> , Hg <sup>2+</sup> , Bi <sup>3+</sup>
2-Nitroso-1-Naftol	Pd <sup>2+</sup> , U <sup>6+</sup>

Tablo 3.2. (Devam) Metal iyonlarının ayrılması veya prekonsantrasyonu için kullanılan reçineler ve duyarlı olduğu metal iyonları [1, 2]

N,N-Bis(2-hidroksietil)glisin	Cu <sup>2+</sup> , Fe <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Hg <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup>
<b>Amberlit XAD-7 (akrilik ester tipi) reçineler</b>	
2-Hidroksi-5-Nonilbenzofenon Oksim (LIX-64N)	Cu <sup>2+</sup>
Dimetilglioksal bis(4-fenil-3-tiyosemikarbazon	Hg <sup>2+</sup> , Pd <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> ,
8-Hidroksikinolin	Ce <sup>3+</sup> , La <sup>3+</sup> , Pr <sup>3+</sup>
2-(2-(5-Kloropridilazo)-5-Dimetilamino)fenol (5CIDMPAP)	Ce <sup>3+</sup> , La <sup>3+</sup> , Pr <sup>3+</sup>
<b>Amberlit XAD-16 bazlı reçineler</b>	
Glisin	Pb <sup>2+</sup> , Al <sup>3+</sup> , Ti <sup>4+</sup> , Cr <sup>3+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup>
Tetraetilenpentaamin	Cu <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Fe <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup>
Fosfat Ester	Pb <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> ,
Fosfonik asit ve karboksimetil grup	Pb <sup>2+</sup>
Ditiyokarbamat	Cr <sup>3+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , As <sup>3+</sup> , Sb <sup>3+</sup> , Zn <sup>2+</sup> ,
2,2'-Diaminoetilamin	Mn <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup>
<b>Karbon fiber bazlı reçineler</b>	
-	Pd <sup>2+</sup>
<b>Fulleren bazlı reçineler</b>	
-	Pb <sup>2+</sup>
<b>Aktif alumina bazlı reçineler</b>	
-	Cr <sup>3+</sup> , Cr <sup>6+</sup>
<b>Silika jel bazlı reçineler</b>	
1-Nitroso-2-Naftol	Co <sup>2+</sup> , Hg <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup>
2-Merkaptobenzothiazol(MBT)	Cu <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Hg, CH <sub>3</sub> Hg <sup>+</sup> , C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Hg <sup>+</sup>
p-Dimetilaminobenzilidenrodamin	Ag <sup>+</sup> , Au <sup>3+</sup> , Pd <sup>2+</sup>
Didesilaminoetil-β-tridesilamonyum iyodür	Co <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup>
Krown Eter Karboksilik Asit	Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , Rb <sup>+</sup> , Cs <sup>+</sup>
Benziimidazol	Mn <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> ,
3-Hidroksi-2-Metil-1,4-Naftakinon	Cu <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Fe <sup>2+</sup>
8-Hidroksikinolin	Cd <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Fe <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Hg <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Cr <sup>3+</sup> ,
3-Merkaptopropil grup	Cd <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , AsO <sub>3</sub> <sup>3-</sup> , Ag <sup>+</sup> , Au <sup>3+</sup>
N-Propil-N-[1-(2-tiyobenzothiazol)-2,2',2''-trikloroetil]üre	Au <sup>3+</sup>
Poli[N-Kloranil-N,N,N',N'-tetrametil-etilendiamonyum disülfosalisilat]	Cd <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Co <sup>2+</sup>
Dietiltiyokarbamat	Pb <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup>
İminosalisil grup	Fe <sup>3+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup>
Kaliks[4]aren tetrahidroksomat	Ni <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup>
2-Tiyonilin	Pd <sup>2+</sup>
Pridinyum İyonu	Co <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup>
2,3-Dihidroksibenzoil grup	Cu <sup>2+</sup> , U <sup>6+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Ce <sup>4+</sup> , Ti <sup>4+</sup> , V <sup>5+</sup> , Mo <sup>6+</sup> , Cr <sup>6+</sup>
3,4,5-Trihidroksibenzoilamid	Cu <sup>2+</sup> , U <sup>6+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Ce <sup>4+</sup> , Ti <sup>4+</sup> , V <sup>5+</sup> , Mo <sup>6+</sup> , Cr <sup>6+</sup>
N-Metil-N-Propilasetamid	U <sup>6+</sup> , Th <sup>4+</sup> , Zr <sup>4+</sup> , Au <sup>3+</sup> , Pd <sup>2+</sup>
2-Amino-1-Siklopenten-1-Ditiyo Karboksilik Asit (ACDA)	Ag <sup>+</sup> , Hg <sup>2+</sup> , Pd <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Pt <sup>4+</sup>
N,N'-Bis(trioksisililpropil)tiyoüre	Pt <sup>4+</sup> , Pd <sup>2+</sup>
γ-Aminopropiltrioksisilan	Au <sup>3+</sup> , Pt <sup>4+</sup> , Pd <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Ag <sup>+</sup>
2-(5-Bromopridilazo)-5-Dietilamino Fenol (5-Br-PADAP)	Cu <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup>

### 3.1. Amino Reçineler

Melamin, üre, tiyüre ve diğer aminler formaldehit ile kolaylıkla polimerleşerek amino reçineleri oluşturabilmektedir. Amino reçinelerin önemli reaksiyon parametreleri aşağıdaki şekilde sıralanabilir [13].

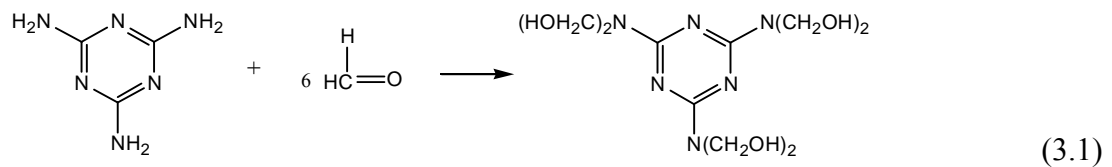
- Başlangıç maddelerinin saflığı ve bileşimi
- Her bir reaksiyon adımındaki mol oranı
- Reaktif konsantrasyonları
- Her reaksiyon adımındaki pH değeri
- Her reaksiyon adımındaki sıcaklık değeri
- Katalizör türü ve konsantrasyonu
- Reaksiyon süresi [13].

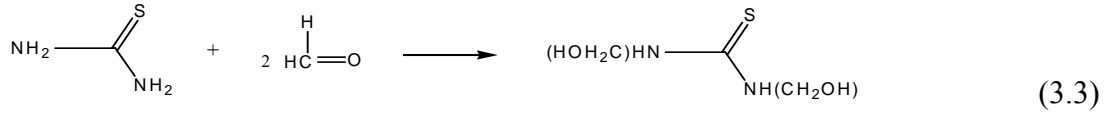
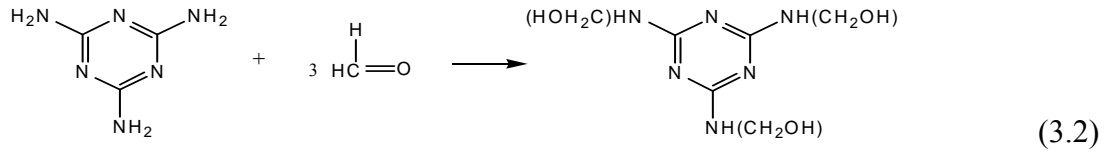
Amino reçineler üretilmesinde iki basamaklı reaksiyon olarak düşünülebilir [13].

- 1) Hidroksimetilasyon
- 2) Kondensasyon

#### 3.1.1. Hidroksimetilasyon reaksiyonları

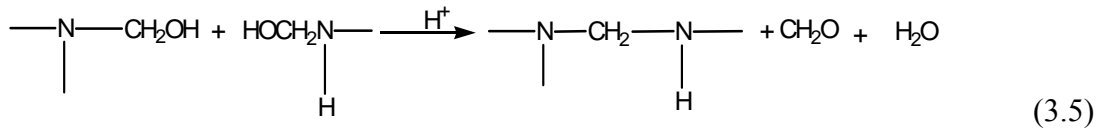
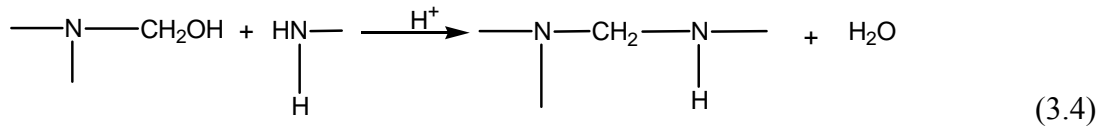
Hidroksimetilasyon, bazik veya asit katalizör ile yürütülebilir. Bazik katalizörde daha hızlı bir reaksiyon olur. Asidik ve bazik ortamda reaksiyon farklı mekanizma ile yürür. Asidik ortamda aynı zamanda kondensasyon meydana gelir. Sıcaklık, pH ve konsantrasyonun artışı ile hidroksimetilasyon reaksiyon hızı artar. Aminler ve formaldehit arasında meydana gelen hidroksimetilasyon reaksiyonlarına ait bazı örnekler (3.1-3) denklemleri ile gösterilmiştir [14].



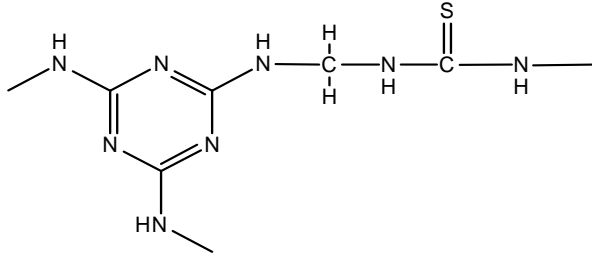


### 3.1.2. Kondensasyon reaksiyonları

Kondensasyon reaksiyonu asit katalizörlüğünde daha hızlı meydana gelmektedir. Kondensasyon reaksiyonları (3.4) ve (3.5) denklemleri ile gösterilmiştir [15].



Hidroksimetilasyon ve kondansasyon reaksiyonları ile melamin-formaldehit-üre (MFU), melamin-formaldehit (MF), üre-formaldehit (UF), melamin-formaldehit-tiyöüre (MFT), tiyöüre-formaldehit (TF) vb. reçineler kolaylıkla elde edilebilir [16].



Şekil 3.1. Melamin-formaldehit-tiyöüre reçinesi [16]

### 3.2 Şelat Oluşturucu Reçinelerle Yapılan Bazı Çalışmalar

Şelat oluşturan reçineler değişik metal iyonlarının seçimli olarak ayrılmasında geniş bir şekilde kullanılmaktadır. Bu konuda yapılmış bazı çalışmalar kısa bir şekilde özetlenmiştir

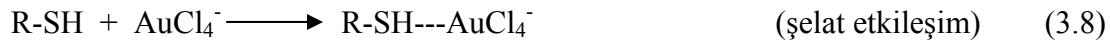
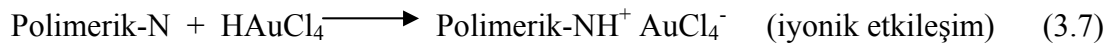
Atia ve diğerleri tarafından yapılmış olan bir çalışmada Glycidylmethacrylate (GMA) - divinylbenzene (DVB), etilendiamin ile muamele edilmiş R-N tipi şelat reçinesi ve CS<sub>2</sub> ile muamele edilerek de R-S tipi şelat reçinesi elde edilmiştir. Elde edilmiş bu reçine ile iyonlarının sulu çözeltideki Zn(II), Cd(II) and Hg(II) etkileşimi incelenmiştir. Bu metal iyonlarının katı fazdaki reçine ile kompleks olarak bağlanma özelliğinin Hg>>Cd >Zn şeklinde değiştiği ortaya konulmuştur [17].

Shamsipur ve diğerleri tarafından yapılmış bir çalışmada aza-tiyöeter kullanılarak sulu çözeltiden Ag<sup>+</sup> iyonlarının ayrılması, prekonsantrasyonu ve eser derecedeki Ag<sup>+</sup> konsantrasyonunun analizi çalışılmış ve başarılı bir şekilde Ag<sup>+</sup> iyonu ayrılması sağlanmıştır [18].

Orlando ve diğerleri tarafından yapılmış olan çalışmada üre, melamin, tiyöüre, dimetilamin, polietileneimin, etilenediamin, dietilenetriamin, iminodiasetik acit and glisin micro dalga kullanılarak melas içinde farklı sürelerde reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. Elde edilen ürünler farklı N ve S donor atomlarını içeren nötral şelat oluşturuıcı reçineler olup, civa adsorpsiyonu incelenmiştir. Civa adsorplama

kapasiteleri tiyoüre kullanıldığında 2.2 meq/g, üre kullanıldığında 1.5 meq/g ve melaminde 0.9 meq/g olarak bulunmuştur [19].

Donia ve diğerleri tarafından yapılmış olan bir çalışmada glisidil metakrilat –divinil benzen ile tiyo, amin ve amin-merkaptan fonksiyonel gruplarına sahip şetal reçinler üretilmiş ve Au<sup>3+</sup> kazanılması çalışılmıştır. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi kükürt (S) donör atomları bulunan reçinlerde ve 2,23 mmol/g olarak bulunmuştur. % 90-98 oranında eluasyon ile altın geri kazanılabilmektedir. Bu çalışmada adsorpsiyon mekanizmasının iyonik etkileşim ve şelat oluşumu ile meydana geldiği belirtilmiştir (Denklem 3.6-8).



Reçinedeki kükürt (S) ve azot (N) atomlarının altın kazanılmasında önemli rol oynadığı ortaya konulmuştur [20].

Ni ve diğerleri tarafından yapılmış olan çalışmada tiyoüre-formaldehit şelat reçinesi ile çözüldüğü seçimli olarak Ag<sup>+</sup> ve Au<sup>3+</sup> iyonlarının kazanılması incelenmiştir. Bu araştırmacılar Ag(I) için 13.1 mmol/g, ve Au(III) için de 6.95 mmol/g olmak üzere yüksek seçicilik ve adsorpsiyon kapasiteleri bulmuşlardır [21].

Arrascuea ve diğerleri tarafından yapılmış olan bir çalışmada rübeanik asit ve çitosan reaksiyonu ile kükürt donör atomlarına sahip şelat reçine elde edilmiştir. Elde edilmiş bu reçine ile Altın (III) adsorpsiyonu incelenmiş ve adsorpsiyon kapasitesi olarak 600 mg Au/g (yaklaşık 3 mmol Au/g) bulunmuştur. pH 2-3 aralığının uygun olduğu ortaya konulmuştur [22].

Wasudeo ve diğerleri tarafından yapılan bir çalışmada melamin-formaldehit-salisilik asit tersiyer polimeri sentezlenmiş Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Pb<sup>2+</sup> metal

iyonlarının iyon değişim özellikleri.  $\text{Cu}^{2+}$  ve  $\text{Ni}^{2+}$  iyonlarının seçimli olarak adsorplandığı bulunmuştur [23].

Iglesias ve diğerleri tarafında yapılmış olan bir çalışmada tiyol ve amin gruplarına sahip Duolit GT-73, purolit tiyometil ve sferon tiyol ve chelamin reinleri ile  $\text{Ag(I)}$  iyonlarının adsorpsiyon çalışılmıştır.  $-\text{SH}$  gruplarının adsorpsiyon mekanizmasında önemli rol oynadığı gözlenmiştir [24].

Zhang ve diğerleri tarafından yapılan çalışmada merkaptto ve amino grupları içeren kloroetoksümetil ile diaminlerin polimerizasyonu sonucu manyetik şelat reçineleri çalışılmış, reçinelerin  $\text{Hg(II)}$ 'ye olan ilgisinin  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Zn(II)}$ , ve  $\text{Mg(II)}$ 'ye göre daha yüksek olduğu bulunmuştur [25].

Sakamoto ve diğerleri tarafından, polistiren politiazalkan kullanılarak hazırlanan iyon deęiőtirici reçinenin gümüş atomlarını seçiciliği üzerine bir çalışma yapılmış, gümüş iyonlarının adsorpsiyonlarının reçinedeki kükürt atomlarının sayısına ve politiazalkan kısmına bağlı olduğu sonucuna varılmıőtır [26].

Trochimczuk ve Kolarz tarafından yapılan çalışmada üç çeőit reaktif grup olan metiltiyöüre, dityocarbamat ve guaniltiyöüre ile  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Cd(II)}$ ,  $\text{Zn(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$ ,  $\text{Pb(II)}$  ve  $\text{Ag(I)}$  iyonlarına ilgisi çalışılmıştır. Yapılan alıőma, dityokarbamat reçinesinin gümüş iyonlarına ilgisinin daha yüksek olduğunu göstermiştir [27].

Atia tarafından yapılan çalışmada farklı mol oranlarında bistiyoüre ile formaldehit kullanılarak polimerizasyon ile sentez yapılmış,  $\text{Ag(I)}$  ve  $\text{Au(III)}$  iyonlarının artıőının bistiyoürenin artışı ile doğru orantılı olduğu gözlenmiştir [28].

Zuo ve Muhammed tarafından yapılan çalışmada tiyoüre fonksiyonle grubunu içeren polistiren polimeri sentezlenmiş,  $\text{Ag(I)}$  ve  $\text{Au(III)}$  gibi kıymetli metaller ile  $\text{Cu(II)}$  ve  $\text{Fe(III)}$  gibi ana metallerin birlikte adsorplandığı ve elue edildiği gözlenmiştir [29].

Pramanik ve diğerleri tarafından yapılan bir çalışmada imidazolilazobenzen ve 1,4-bis(imidazolilazo)benzen fonksiyonel gruplarını içeren reçinenin C-N bağları,

elenemtel, IR ve termal analizler ile incelenmiş buna göre Ag(I), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Hg(II) ve Pb(II) iyonları ile su numunelerinde pH çalışmaları yapılmış ve uygun pH'da Cd(II) iyonunun reçine tarafından tutularak doğal sulardan uzaklaştırıldığı gözlenmiştir [30].

Jacobson ve diğerleri tarafından yapılan çalışmada tilol fonksiyonel gruplara sahip şelat reçinesi kullanılmış, Ag(I) ve TI(I) metallerinin topraktan geri kazanımı incelenmiş, 24 saat ve 1 yıl periyodunda yapılan denemeler sonunda bu metallerin geri kazanımlarının mümkün olduğu bulunmuştur [31].

Zhang ve diğerleri tarafından yapılmış olan bir çalışmada amidotiyoüre-silika jel ve 0,1-6 M HNO<sub>3</sub> veya HCl kullanılarak ile gümüş, altın ve paladyum metallerinin birbirinden ayrılması alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile incelenmiş ve uygun astlık ortamı ve akış hızında bu metallerin birbirinden ayrılabilceği gözlenmiştir [32].

Katarina ve diğerleri tarafından yapılan bir çalışmada etilendiamin tip çitosan reçine kullanılmış ve Ag(I) metalinin çevresel sulardan seçimli adsorpsiyonu incelenmiştir. Bunun için akış hızı 2mL/dk olacak şekilde ve pH = 1-8 aralığında adsorpsiyon, 1M HNO<sub>3</sub> ile eluasyon yapılmıştır. Sonuç olarak pH = 5'te gümüşün çevresel sulardan seçimli bir şekilde ayrılabilceği bulunmuştur [33].

Atia tarafından yapılmış bir çalışmada çitosan/amin, çitosan/azol modifiye reçineleri kullanılmış, bu reçinelerin Hg<sup>2+</sup> ve UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> iyonları ile etkileşimleri incelenmiş, yapılan çalışma sonunda uygun pH'da Hg<sup>2+</sup> ve UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> iyonlarının çitosan/amin modifiye reçinesi ile daha iyi sonuç verdiği gözlenmiştir [34].

Lezzi ve diğerleri tarafından yapılmış diğer bir çalışmada tiol şelat reçineleri kullanılarak ağır metal iyonları olan Hg(II), Cu(II), Pb(II)'nin adsorpsiyonu incelenmiş, uygun pH değerinde reçinenin bu metallere olan ilgisinin Hg(II)>Cu(II) > Pb(II) şeklinde gerçekleştiği gözlenmiştir [35].



## BÖLÜM 4. GÜMÜŞ

### 4.1. Genel Özellikleri

Beyaz, parlak kolay tel ve levha haline getirilebilen bir metal olan gümüş bakırdan daha serttir. Gümüş ısı ve elektriği en iyi ileten metaldir. Hava ve nemli ortamda parlaklığını korur. Hidrojen sülfür varlığında ise gümüş sülfür oluşturarak korozyona uğrar [36].

Gümüş çoğu bileşiklerinde +1 yükseltgenme basamağında bulunur. Diğer taraftan 2+ yükseltgenme basamağındaki gümüş ancak potasyum persülfat  $K_2S_2O_7$  ve sodyum karbonat karışımı ile muamelesinde AgO olarak elde edilir [36].

Gümüş IB grubu elementlerinde yer almaktadır. Bu grup elementlerinin özellikleri Tablo 4.1’de verilmiştir [37].

Tablo 4.1. IB grubu elementlerinin özellikleri [37]

Özellik	Cu	Ag	Au
Atom numarası	29	47	79
Doğal izotop sayısı	2	2	1
Atom ağırlığı	63,546	107,8682	196,96655
Elektron dizilimi	[Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>1</sup>	[Kr]4d <sup>10</sup> 5s <sup>1</sup>	[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>1</sup>
Elektronegativite	1,9	1,9	2,4
Metal yapıçapı / pm	128	144	144
Etkin iyonik yarıçap / pm	-	-	57
III	54	75	85
II	73	94	-
I	77	115	137
1. İyonlaşma enerjisi / kJ mol <sup>-1</sup>	745,3	730,8	889,9
2. İyonlaşma enerjisi / kJ mol <sup>-1</sup>	1957,3	2072,6	1973,3
3. İyonlaşma enerjisi / kJ mol <sup>-1</sup>	3577,6	3359,4	(2895)
Erime noktası / °C	1083	961	1064
Kaynama noktası / °C	2570	2155	2808
$\Delta H_{\text{Erime}}$ / kJ mol <sup>-1</sup>	13,0	11,1	12,8
$\Delta H_{\text{Buharlaşma}}$ / kJ mol <sup>-1</sup>	307	258	343
$\Delta H_{\text{Gaz}}$ / kJ mol <sup>-1</sup>	337	284	379
Yoğunluk (20°C) / g cm <sup>-3</sup>	8,95	10,49	19,32
Özdirenç (20°C) / $\mu\text{ohm cm}$	1,673	1,59	2,35

Sulu çözeltilerde, bir çok metal iyonundan daha küçük olmak üzere  $2,5A^0$  etkin çapa sahiptir. Bu da gümüş iyonun yumuşak Lewis asidi grubunda yer aldığını

göstermektedir. Bazı iyonlarına sulu çözeltilerdeki etkin çapları Tablo 4.2’de verilmiştir [38].

Tablo 4.2. Sulu çözeltilerde etkin iyonik çaplar [38]

d (Å <sup>0</sup> )	İnorganik İyonlar	d (Å <sup>0</sup> )	Organik İyonlar
2,5....	Rb <sup>+</sup> , Cs <sup>+</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , Tl <sup>+</sup> , Ag <sup>+</sup>	3,5.....	HCOO <sup>-</sup> , H <sub>2</sub> Cit <sup>-</sup> , CH <sub>3</sub> NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> , (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> <sup>+</sup>
3.....	K <sup>+</sup> , Cl <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , I <sup>-</sup>	4.....	H <sub>3</sub> N <sup>+</sup> CH <sub>2</sub> COOH, (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> NH <sup>+</sup> , C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>
3,5...	OH <sup>-</sup> , F <sup>-</sup> , SCN <sup>-</sup> , OCN <sup>-</sup> , HS <sup>-</sup> , ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>-</sup> , IO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	4,5.....	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> , ClCH <sub>2</sub> COO <sup>-</sup> , (CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> N <sup>+</sup> , (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> <sup>+</sup>
4.....	Na <sup>+</sup> , CaCl <sup>+</sup> , Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup> , ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , H <sub>2</sub> PO <sup>-</sup> 4, HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , H <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , SeO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , S <sub>2</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>-</sup> , [Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sup>3+</sup> , Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ,	5.....	Cl <sub>2</sub> COO <sup>-</sup> , Cl <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> , (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> NH <sup>+</sup> , Cit <sup>2-</sup> , suksinit <sup>2-</sup>
4,5.....	Pb <sup>2+</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , Fe(CN) <sub>3</sub> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	6.....	benzoat <sup>-</sup> , hidroksibenzoat <sup>-</sup> , klorobenzoat <sup>-</sup> , fenilasetat <sup>-</sup> , vinilasetat <sup>-</sup> , (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C=CHCOO <sup>-</sup> , (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> N <sup>+</sup> , (C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> , fitalat <sup>2-</sup>
5.....	Sr <sup>2+</sup> , Ba <sup>2+</sup> , Ra <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Hg <sup>2+</sup> , S <sup>2-</sup> , S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , WO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , Fe(CN) <sub>6</sub> <sup>4-</sup>	7.....	trinitrofenolat <sup>-</sup> , (C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>3</sub> NH <sup>+</sup> , metoksibenzoat <sup>-</sup> , suberat <sup>2-</sup>
6.....	Li <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Sn <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Fe <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Co(en) <sub>3</sub> <sup>3+</sup> , Co(S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , (CN) <sub>5</sub> <sup>4-</sup>	8.....	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> CHOO <sup>-</sup> , (C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>4</sub> N <sup>+</sup>
8.....	Mg <sup>2+</sup> , Be <sup>2+</sup>		
9.....	H <sup>+</sup> , Al <sup>3+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Cr <sup>3+</sup> , Se <sup>3+</sup> , Y <sup>3+</sup> , La <sup>3+</sup> , In <sup>3+</sup> , Ce <sup>3+</sup> , Pr <sup>3+</sup> , Nd <sup>3+</sup>		
11.....	Th <sup>4+</sup> , Zr <sup>4+</sup> , Ce <sup>4+</sup> , Sn <sup>4+</sup>		

## 4.2. Gümüş Eldesi

Cevherlerinden gümüş eldesi için cevher çeşidine göre değişik işlemler uygulanır. Gümüş daha çok kurşun ve bakırın yan ürünlerinden elde edilir.

#### 4.2.1. Kurşundan gümüş eldesi (Parkes Yöntemi)

Elde edilmiş kurşun bir miktar gümüş içerir veya gümüş cevheri kurşun cevheri ile karıştırılıp ele geçen kurşundan gümüş ayrılır. Kurşundan gümüş eldesi Parkes yöntemine göre yapılmaktadır. Bu işlemde erimiş gümüş kurşundan metalik çinko ile ayrılır. Erimiş çinko ile kurşun birbiri içinde çok az çözünürler. Metalik gümüş ise erime noktasında çinko içinde kurşunda olduğundan 300 kat daha çok çözünür. Kurşun içeren gümüş banyosuna erimiş çinko katılıp karıştırılırsa gümüş çinkoda çözünür ve yüzeyde toplanır. Gümüş çinko çözeltisi yüzeyden alınıp kurşundan ayrılmış olur. Gümüşteki çinko destilasyon ile uzaklaştırılır. Bundan sonra gümüşte kalabilecek az orandaki kurşun kupelasyon ile uzaklaştırılır. Ekonomik açıdan gümüş cevheri yalnız başına eritilip gümüş eldesine gidilmez. Çoğu zaman eritmeden önce kurşun cevheri ile karıştırılıp, oluşan gümüş-kurşun alaşımı Parkes metodu ile ayrılır [36].

#### 4.2.2. Anot çamurundan eldesi

Bakır üretiminde bakırın elektrolitik tasfiyesi esnasında anot bakır çözüldükçe gümüş, altın, platin ve palladyum gibi soy metaller daha elektropozitif olduklarından geride çözünmeden kalarak anot çamuru içinde kalırlar. Gümüş bir miktar çözünse de ortama katılacak klorür iyonlarının katılması ile anot çamurunda kalması sağlanır. Anot çamurunda toplanan altın, gümüş ve diğer metaller ilk önce seyreltik sülfürik asidi ile muamele edilirler. Burada altın ve gümüşten daha aktif olan metaller çözünerek bu iki metalden ayrılırlar.

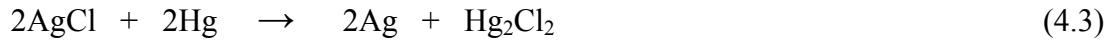
İşlemin devamında ise derişik sülfürik asidi ile muamele edilen altın-gümüş karışımında, gümüş, gümüş sülfat çözeltisi halinde altından ayrılır. Sonra bu gümüş sülfat çözeltisine bir miktar saf halde hurda bakır atılarak gümüş metali elde edilir [39].



Böylece altın, gümüş ve palladyum gibi metallerin önemli bir kaynağı anot çamurlarıdır [40, 41, 42].

### 4.2.3. Amalgam yöntemi

Amalgam işleminde iyice toz edilmiş gümüş cevheri bir miktar kavrulmuş bakır cevheri ile karıştırılıp metalik civa ile muamele edilir

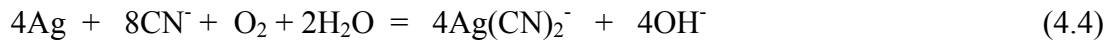


Açığa çıkan gümüş artan civanın fazlasında çözünerek amalgam oluşturur. Amalgamdaki civa destillenerek uzaklaştırılır [36].

## 4.3. Liç Yöntemleri

### 4.3.1. Siyanür liçi

Gümüş cevheri üzerine sodyum veya potasyum siyanür çözeltisi ile liç edilip gümüş çözündürülür [36].



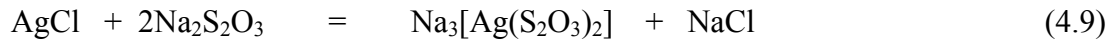
Siyanürleme liçi ile cevherden çözeltiliye alınan gümüşün çözelti fazından geri kazanımı, gümüş derişimlerine ve çözünme kinetiklerine bağlı olarak, CIP (Carbon In Pulp), CIL (Carbon In Leach) ve CIC (Carbon In Column) gibi aktif karbona adsorpsiyonu ve geri sıyırma (Desorption) işlemleriyle ön zenginleştirmeye tabi

tutulur. Daha doğrudan çinko tozu ile çöktürme veya elektroliz (electrowinning) ve ergitme yoluyla metalik gümüş elde edilebilir [43].



#### 4.3.2. Tiyosülfat liçi

Gümüş cevheri sodyum veya amonyum tiyosülfat çözeltisi ile liç edilerek çözündürülür ve elde edilen çözeltilerden gümüş çinko ile veya elektrokimyasal olarak kazanılabilir.



#### 4.4. Kullanıldığı Alanlar

Gümüş kuyumculukta, alaşımlarda, elektrik ve elektronik sanayinde, fotoğrafçılıkta, diş dolgularında, pillerde, süper iletken tellerde, plastik üretiminde katalizör alanında kullanılmaktadır. Kullanım alanlarına göre gümüş tüketim oranları Tablo4.3'te verilmiştir [44].

Tablo 4.3. Kullanım alanlarına göre gümüş tüketim oranları [44]

Kullanım alanı	%
Endüstriyel uygulamalar	30
Kuyumculuk	26
Fotoğrafçılık	22
Elektrik-elektronik	18
Alaşımlar	5
Para ve metaller	4

#### 4.4.1 Madeni para yapımında

Gümüş alaşımlarının, arı gümüşün tersine, kullanım alanı çok yaygındır. Çünkü alaşım metalleri katkısı, gümüşün temel niteliklerini yitirmesine yol açmadan

özellikle düşük olan sertliğini artırır. Bu yüzden gümüş-bakır alaşımları madeni para, madalya yapımında kullanılır [36].

#### **4.4.2. Kuyumculukta**

Gümüş değerli ve korozyona dirençli bir metal olduğundan kuyumculukta yalnız başına kullanılmaktadır. Beyaz altın gümüş, palladyum veya nikel içerebilmektedir. Beyaz altın hazırlanmasında da kullanılmaktadır [36].

#### **4.4.3. Süs eşyası kaplamasında**

Gümüş mutfak ve süs eşyası kaplamasında kullanılmaktadır. Kaplamacılıkta kaplanacak eşya katotta bulunurken anotta saf gümüş yer almaktadır. Elektrolit olarak da  $\text{Na}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$  çözeltisi kullanılmaktadır [36].

#### **4.4.4. Fotoğrafçılıkta**

Gümüş halojenürler fotoğraf ve tıp alanında x-ray filmlerinde iki yüzyıldır geniş bir şekilde kullanılmaktadır [45].

Gümüş halojenürler ışığa karşı çok duyarlıdır. Işıktaki yavaşça bozunarak serbest gümüş ve halojen verirler. Fotoğrafçılıkta bu özelliğe dayanır. Fotoğraf plağı veya filminin hazırlanmasında cam veya selüloid, gümüş bromürün jelatin içindeki kolloidal süspansiyonu ile kaplanır. Bu derişik potasyum bromür, jelatin ve gümüş nitrat karışımı ile hazırlanır. Böyle bir karışım ısıtılırsa bir jel oluşur. Jelin filme sürülmesi karanlıkta veya donuk kırmızı ışıkta yapılır.

Kameradaki film ışığa tutulursa merceklerde odaklanan ve görüntüden gelen ışık film üzerinde ters görüntü meydana getirir. Çok kısa süreli olarak ışığın çarptığı yerlerde gümüş bromür uyarılır. Uyarılma sırasında gümüş ve bromür olduğundan bu bölgelerde siyah kısımlar oluşur. Sodyum tiyosülfat çözeltisi ile yıkama yapıldığında gümüş bromür olarak kalan değişmemiş kısımlar uzaklaştırılır. Böylece negatif film elde edilir [36].

#### **4.4.5. Ayna yapımında**

Bir cam parçası yüzeyine gümüş kaplamakla ayna yapılmaktadır. Bu işlem için  $\text{NH}_4[\text{Ag}(\text{CN})_2]$  kompleksinin formaldehit gibi bir organik indirgeyici ile indirgenmesi ile hazırlanmaktadır [36].

#### **4.4.6. Pillerde**

Gümüş pilleri 100 yılı aşkın süreden beri bilinmekte ve endüstride kullanılmaktadır. En çok kullanılan gümüş pilleri, alkali gümüş oksit-çinko, alkali gümüş oksit-kadmiyum, gümüş klorür-magnezyum ve uzay sistemlerinde kullanılan lityum-gümüş klorür pilleridir [46].

#### **4.4.7. Suların sterilizasyonu ve deiyonizasyonunda**

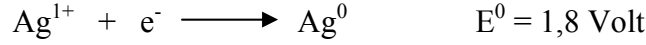
10 ppm'in altında gümüş iyonları içeren sularda, gümüş, bakteriyal etkiyi önlemektedir. Bu nedenle gümüş iyodür kristalleri suların sterilizasyonunda kullanılmaktadır. Bunun yanında gümüş zeolit ile birlikte gümüş oksid suların deiyonizasyonunda kullanılabilir [46].

#### **4.4.8. Sağlık sektöründe**

Kolloidal gümüş tozlarını içeren süspansiyonlar antiseptik özelliklerinden dolayı ilaç sanayinde kullanılmaktadır. Bunlara, gümüş sülfodiazin ve gümüş fenolsülfonatu örnek verebiliriz [46].

### **4.5. Gümüşün Oluşturduğu Kompleksler**

Gümüş  $\text{Ag}^{1+}$ ,  $\text{Ag}^0$  ve çok az olarak da  $\text{Ag}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^{3+}$  yükseltgenme basamaklarında bulunur.  $\text{Ag}^{1+}$  iyonları foto-indirgenme ile kolaylıkla  $\text{Ag}^0$ 'a indirgenebilir.



Gümüş değişik koordinasyon bileşikleri oluşturmaktadır. Koordinasyon sayısı 3 ve 4 olan kompleksler oluşturabilmesine rağmen, daha çok koordinasyon sayısı 1 ve 2 olan kompleksler meydana getirir.

Gümüş B grubu metali olduğundan dolayı klorür ( $\text{Cl}^-$ ), bromür ( $\text{Br}^-$ ), iyodür ( $\text{I}^-$ ), sülfür ( $\text{S}^{2-}$ ) ve azotlu (N) moleküller ile kuvvetli kompleks bileşikler oluşturabilmektedir. Komplekslerinde yumuşak lewis bazlarını tercih eder.

Tablo 4.4'de gümüşün değişik ligandlarla oluşturduğu kompleks bileşiklerin oluşum denge sabitleri ( $\log K$ ) verilmiştir. Tablo 4.4 incelendiğinde kükürt içeren ligandlarla daha kuvvetli kompleksler oluşturduğu ortaya çıkmaktadır [3].

#### **4.6. Gümüş Atıkları**

Elektronik devreler, eski siyah beyaz filmler ve x-ray filmleri, fotoğrafik mürekkepler, tıbbi atıklar (dişçi ve hastane), gümüş oksit piller, para veya eski gümüş eşyalar elektro-kaplama kimyasal endüstri (katalizör alanı) gümüş oksit pillerin atıkları gümüş içermektedir. Bu atıklar kentsel katı atık, kanalizasyon atığı, tehlikeli atık ve endüstriyel atıklar olarak ortaya çıkmaktadır. Avrupa ülkeleri arasında yapılan araştırmada bazı atık gruplarındaki gümüş içeriği araştırılmış ve bulunan sonuçlar Tablo 4.5'te de verilmiştir [44].



Tablo 4.4. Farklı ligandlarda Ag (I)'in kompleks oluşum sabitleri [3]

Hidroksil İyonu, OH <sup>-</sup>	$[ML]/[M][L]$	log K = 2.0
Fenol	$[ML]/[M][L]$	log K = 0.18
Asetik asid	$[ML]/[M][L]$	log K = 0.73
Benzoik asid	$[ML]/[M][L]$	log K = 0.60
Metilamin	$[ML]/[M][L]$	log K = 3.06
Glisin	$[ML]/[M][L]$	log K = 3.20
Glutamik asid	$[ML_2]/[M][L]^2$	log K = 6.63
Etilendinitrilotetraasetik asit	$[ML]/[M][L]$	log K = 3.79
Fulvik asid	$[ML]/[M][L]$	log K = 7.22
Hidrojen siyanür	$[ML_2]/[M][L]^2$	log K = 5.67
Klorür	$[ML]/[M][L]$	log K = 3.08
	$[ML_2]/[M][L]^2$	log K = 3.31
	$[ML_3]/[M][L]^3$	log K = 5.08
	$[ML_4]/[M][L]^4$	log K = 5.25
		log K = 5.20
		log K = 6.04
İyot	$[ML]/[M][L]$	log K = 6.6
2-Aminoetansülfonik asid (Turin)	$[ML]/[M][L]$	log K = 2.97
2-(Aminometil) tiyofen	$[ML]/[M][L]$	log K = 2.87
Tiyokarbamid	$[ML]/[M][L]$	log K = 7.11
Dimetilsülfat	$[ML]/[M][L]$	log K = 3.70
S-metilsistein	$[ML]/[M][L]$	log K = 5.23
Metionin	$[MHL]/[M][HL]$	log K = 3.15
Hidrojen sülfat	$[ML]/[M][L]$	log K = 5.60
Tiyosülfat	$[ML]/[M][L]$	log K = 8.82
Hidrojen sülfat	$[MHL]/[M][HL]$	log K = 14.0
	$[M(HL)_2]/[M][HL]^2$	log K = 17.67
	$[M]^2HL/[H][M_2L_{(s)}]$	log K = 35.64
Polisülfatlar	$[ML_2]/[M][L]^2$	log K = 20.87
		log K = 20.2
2-Merkaptetanol	$[ML]/[M][L]$	log K = 13.2
Monothiyopentaerythriol	$[ML]/[M][L]$	log K = 13
Pensilinamin	$[MHL]/[M][HL]$	log K = 12.4
3-Merkaptopropionik asid	$[ML]/[M][L]$	log K = 12.0
	$[ML_2]/[M][L]^2$	log K = 14.0
L-Sistein	$[MHL]/[M][HL]$	log K = 11.9
	$[M(HL)_2]/[M][HL]^2$	log K = 15.2
Glutatiyon	$[MHL]/[M][HL]$	log K = 12.3
	$[M(HL)_2]/[M][HL]^2$	log K = 14.3

Tablo 4.5. Atıkların gümüş içeriği [44]

Atık türü	Ag içeriği (mg Ag/Kg)
Kentsel katı atıklar	7,1
Endüstriyel atıklar	0,9
Zararlı atıklar	1,8
Kanalizasyon atıkları	12
Elektronik atıklar	2000

## BÖLÜM 5. MATERYAL VE METOT

### 5.1. Melamin Formaldehit Tiyöüre Reçinesinin Hazırlanışı

Melamin (2,4,6 triamino-1,3,5 triazin), formaldehit (%30 çözelti) ve tiyöüre mol oranları 1:5:1 olacak şekilde; 27,2 g, 110 mL, 15,2 g alınmıştır. İlk önce, melamin ve tiyöüre daha sonra formaldehit çözeltisi 500 mL'lik bir behere konulmuştur.

Bu karışım ısıtıcılı manyetik karıştırıcı ile ısıtılarak karıştırılmıştır. Karışımın sıcaklığı 353 K'e ulaştığında reaksiyon kabına %10'luk 200 mL NaOH çözeltisi ilave edilmiştir. Bir süre sonra hidrosimetilasyon reaksiyonu gereği çözünebilir ara ürünler (hidroksi metil yapısı) oluşmuştur.

Çözünme gerçekleştikten sonra %10'luk HCl çözeltisi ilave edilmiştir. Asit katalizörlüğünde kondenzasyon reaksiyonunun gerçekleşmesi sağlanmış ve 353 K'in üzerine çıkılarak suyun ayrılması ile de melamin formaldehit tiyöüre reçinesi elde edilmiştir. Elde edilen reçine HCl ve destile su ile yıkanıp kurutulmuş ve öğütüldükten sonra kullanılmıştır.

### 5.2. Elementel Analiz

Melamin formaldehit tiyöüre reçinesinde; C, H, N elementlerinin yüzdelerinin belirlenmesi için Tübitak'ta elementel analiz yaptırılmıştır.

Reçinedeki kükürt (S) analizi için ise bomba kalorimetresinde yakma işlemi yapılmıştır. Yakma işlemi sonunda açığa çıkan SO<sub>2</sub> gazı H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'de tutularak çözeltiliye alınmıştır. Bu çözeltide BaCl<sub>2</sub> ile gravimetrik sülfat tayini yapılarak reçinedeki %S miktarı belirlenmiştir.

### **5.3. Kesikli Metod ile Adsorpsiyon Çalışmaları**

#### **5.3.1. pH etkisi**

1 g melamin-formaldehit-tiyöüre reçinesi ile 100 mL, 100 ppm  $Ag^+$  çözeltisi kullanılarak 1-8 aralığında pH'nın adsorpsiyon üzerine etkisi çalışılmıştır. Adsorpsiyon öncesi ve sonrasında elde edilen çözeltilerde Shimadzu-6700 marka atomik adsorpsiyon spektrofotometresi (AAS) ile  $Ag^+$  tayini yapılmıştır.

#### **5.3.2. Adsorpsiyon kapasitesi**

0,1 g melamin-formaldehit-tiyöüre reçinesinin, 100 mL 100ppm  $Ag^+$  çözeltisi içinde 120 dakikaya kadar olan süre için adsorpsiyon çalışması yapılmıştır. Adsorpsiyon kapasitesinde en az reçine miktarı kullanılmıştır. Elde edilen deneysel sonuçlardan adsorpsiyon kapasitesi  $Ag$  mmol /g reçine ve  $Ag$  mg / g reçine olarak hesaplanmıştır.

#### **5.3.3. Seçimli adsorpsiyon çalışması**

Çözeltideki  $Ag^+$  iyonunun diğer iyonlardan ayrılabilmesini incelemek için  $Ag^+$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  iyonlarının hepsini içeren bir çözeltinin reçine üzerine adsorpsiyonu çalışılmıştır. Bunun için 1g reçine ve  $Ag^+$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  metal iyonları bakımından 100 ppm olan 100mL çözelti ile 298 K'de pH = 3'te seçimli adsorpsiyon çalışması yapılmıştır. Elde edilen sonuçlarla bu metal iyonlarının % adsorpsiyonları hesaplanmıştır.

### **5.4. Kolon Çalışmaları**

Kolon çalışmalarında 0,8 cm iç çapa sahip süzgeçli kromatografi kolonu kullanılmıştır. Düzenli akış sağlanabilmesi için peristaltik pompa ile vakum uygulanmıştır. Kolon çalışmalarında önce adsorpsiyon, daha sonra da 0,1 M Tiyöüre-0,1 M  $HNO_3$  çözeltisi karışımı ile geri kazanım çalışması yapılmıştır.

### 5.4.1. Adsorpsiyon

1 g melamin-formaldehit-tiyöüre reçinesi kullanılarak  $Ag^+$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  metal iyonlarının 100'er ppm konsantrasyonlarını içeren 250 mL'lik bir çözelti ile pH = 3'te akış hızı, 10mL/dk olacak şekilde kolon ve peristaltik pompa düzeneği kullanılarak adsorpsiyon çalışması yapılmıştır. Her 10 mL'lik eluat çözeltileri ayrı ayrı kaplara konularak 200 mL'ye kadar olan hacim alınmış ve elde edilen çözeltilerde metal tayinleri yapılmıştır.

### 5.4.2. Ayırma faktörü

Yapılan adsorpsiyon çalışmaları sonunda  $Ag^+$  iyonunun  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  iyonlarından ayırma faktörleri denklem (5.1) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{Ayırma faktörü } (K_{A/B}) = \frac{(C_{A1} - C_{A2}) C_{B2}}{(C_{B1} - C_{B2}) C_{A2}} \quad (5.1)$$

$C_{A1}$ : Adsorpsiyondan önce A metal iyonu konsantrasyonu

$C_{A2}$ : Adsorpsiyondan sonra A metal iyonu konsantrasyonu

$C_{B1}$ : Adsorpsiyondan önce B metal iyonu konsantrasyonu

$C_{B2}$ : Adsorpsiyondan sonra B metal iyonu konsantrasyonu

### 5.4.3. Geri kazanım

Adsorpsiyon çalışması sonunda reçine üzerine adsorplanmış metal iyonlarının; 0,1 M Tiyoüre + 0,1 M  $HNO_3$  çözeltisinin 200 mL'si ile akış hızı 10mL/dk olacak şekilde geri kazanım çalışması yapılmıştır. Her 10 mL'lik eluat çözeltileri ayrı ayrı kaplara konularak 200 mL'ye kadar olan hacim alınmış ve elde edilen çözeltilerde metal tayinleri yapılmıştır.

#### **5.4.4. Akış hızı**

1 g melamin-formaldehit-tiyöüre reçinesinden, akış hızları 10mL/dk ve 1mL/dk olan 200 mL hacminde pH = 3'te hazırlanmış  $Ag^+$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  metal iyonlarını içeren çözelti kolondan geçirilerek akış hızının etkisi araştırılmıştır. Farklı akış hızlarını sağlayabilmek için peristaltik pompa ile vakum uygulanmıştır.

#### **5.4.5. Kolon kapasitesi ve geri kazanım**

Yapılan çalışmalar sonunda kolon kapasitesi ve geri kazanımlar her bir metal iyonu için ayrı ayrı hesaplanmıştır.

#### **5.5. Metal İyonu Analizleri**

Bütün adsorpsiyon ve geri kazanım çalışmalarının öncesinde ve sonrasında elde edilen çözeltilerde  $Ag^+$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  iyonları konsantrasyonları Shimadzu-6700 marka atomik absorpsiyon spektrofotometresi (AAS) kullanılarak tayin edilmiştir.

## BÖLÜM 6. DENEYSEL BULGULAR

### 6.1. Elementel Analiz

Melamin formaldehit tiyoüre reçinesinde; C, H, N elementlerinin yüzdelerinin belirlenmesi için Tübitak'ta yaptırılan elementel analizin sonuçları ve S yüzdesinin bulunması için bomba kalorimetresiyle yapılan çalışmanın sonucu bir arada Tablo 6.1'de verilmiştir. Ayrıca N ve S donör atomlarının reçine içindeki konsantrasyonları mmol / g olarak da hesaplanmıştır.

Tablo 6.1. Melamin formaldehit tiyoüre reçinesinin elementel analizi

Bileşenler	%	mmol/g
C	35,40	---
N	38,80	27,71
H	6,20	---
S	14,50	4,53

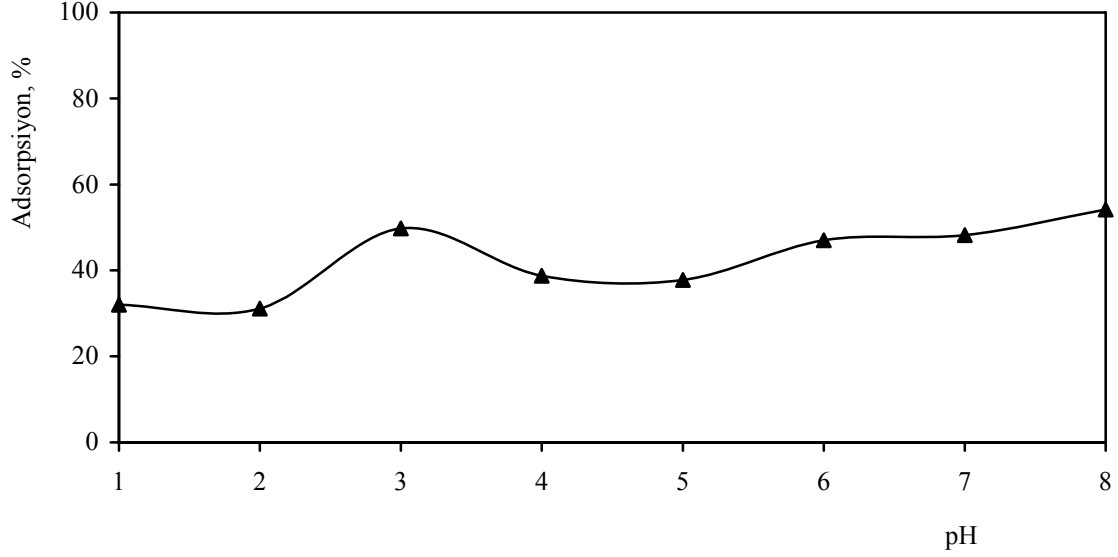
### 6.2. Kesikli Metod ile Adsorpsiyon Çalışmaları

#### 6.2.1. pH etkisi

pH = 1-8 aralığında kesikli metot ile çözeltildeki  $Ag^+$  iyonunun melamin-formaldehit-tiyoüre reçinesi adsorpsiyonları çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlar %Adsorpsiyon olacak şekilde hesaplanarak Tablo 6.2 ve Şekil 6.1'de gösterilmiştir.

Tablo 6.2. pH'nın Ag<sup>+</sup> metal iyonunun adsorpsiyonu üzerindeki etkisi

pH	1	2	3	4	5	6	7	8
% Ads.	31,96	31,12	53,44	38,77	37,78	47,02	48,22	54,15



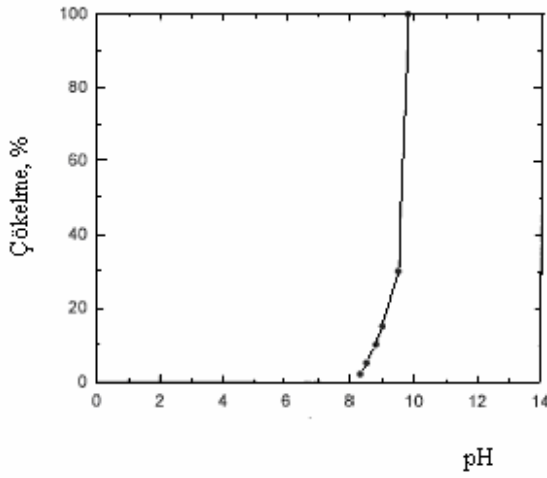
Şekil 6.1. Ag<sup>+</sup> metal iyonunun adsorpsiyonu üzerindeki pH etkisi (1g MFT reçinesi, 100mL 100 ppm Ag(I) çözeltisi, 15 dakika karıştırma süresi)

Buna göre gümüş iyonunun reçine üzerine adsorpsiyonu; adsorpsiyon, iyon etkileşimi ve şelat oluşumu mekanizmalarından birisi ile meydana gelebilir. Elde edilen deneysel sonuçlara göre (Şekil 6.1) genelde pH artışı ile adsorpsiyon artışı gözlenmiştir. Asidik bölgelerde daha yüksek adsorpsiyon gözlenmiş olsaydı, bu bölgede azot atomları üzerinde RNH<sup>+</sup> yükleri oluşacak ve Ag<sup>+</sup> adsorpsiyonu iyon etkileşimi ile oluşacaktı. Bazı bölgelerdeki adsorpsiyon artışı bize şelat oluşumunun etkili olduğunu göstermektedir. Şelat oluşumuna ait reaksiyonlar denklem (6.1) ve (6.2)'de verilmiştir.



Kükürt atomları daha elektro donör atomlar olduğundan şelat oluşumuna dayalı  $Ag^+$  adsorpsiyonunda daha etkilidir.

Çalışma sonunda pH = 3'te önemli bir adsorpsiyon artışı gözlemlendiği için optimum pH olarak, pH = 3 seçilmiştir. Bu sayede birçok metal iyonu pH = 3'te hidroksitleri halinde çökelti oluşturmayacak ve dolayısıyla reçine başka metal iyonlarının çökeltileri ile kirlenmeyecektir. Yüksek pH'lardaki  $Ag^+$  iyonuna ait çökeltme eğrisi Şekil 6.2'de gösterilmiştir [28].



Şekil 6.2. pH ya bağlı olarak Ag(I) iyonunun çökeltme eğrisi [28]

### 6.2.2. $Ag^+$ adsorpsiyon kapasitesi

0,1g melamin formaldehit tiyoüre reçinesinin, 100mL 100ppm  $Ag^+$  çözeltisi içinde 120 dakika boyunca  $Ag^+$  metal iyonlarının adsorpsiyonu çalışılmış ve adsorpsiyon kapasitesi (6.3) denklemi ile hesaplanmıştır.

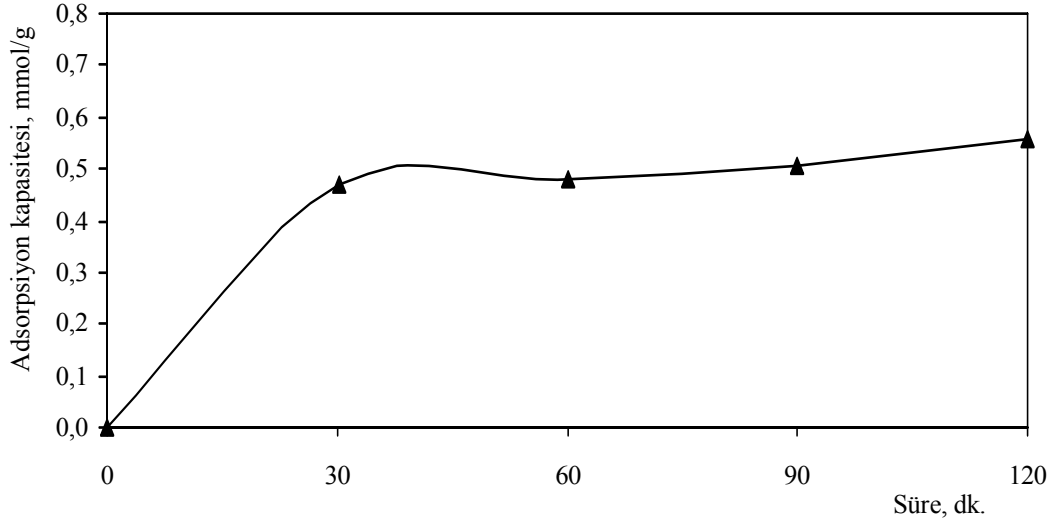
$$Ag^+ \text{ adsorpsiyon kapasitesi} = \frac{\text{Adsorplanan } Ag^+ \text{ (mmol)}}{\text{Reçine (g)}} = \frac{\text{(mmol)}}{\text{Reçine (g)}} \quad (6.3)$$

Buna göre melamin-formaldehit-tiyoüre reçinesinin adsorpsiyon kapasitesi 0,556 mmol.  $Ag^+$  / g reçine bir başka ifadeyle 60,05 mg.  $Ag^+$  / g reçine olarak bulunmuştur. Elde edilen sonuçlar Tablo 6.3 ve Şekil 6.3'te gösterilmiştir.



Tablo 6.3. Melamin-formaldehit-tiyöüre reçinesine ait adsorpsiyon kapasitesi sonuçları

Süre (dk)	30	60	90	120
Adsorpsiyon (%)	50,14	51,44	54,36	59,51
Adsorpsiyon Kapasitesi = $\frac{\text{Adsorplanan Ag (mmol)}}{\text{Reçine (g)}}$	0,468	0,480	0,508	0,556



Şekil 6.3. Adsorpsiyon kapasitesi (0,1 g reçine, 100 mL 100ppm  $\text{Ag}^+$  çözeltisi, pH=3, 298 K)

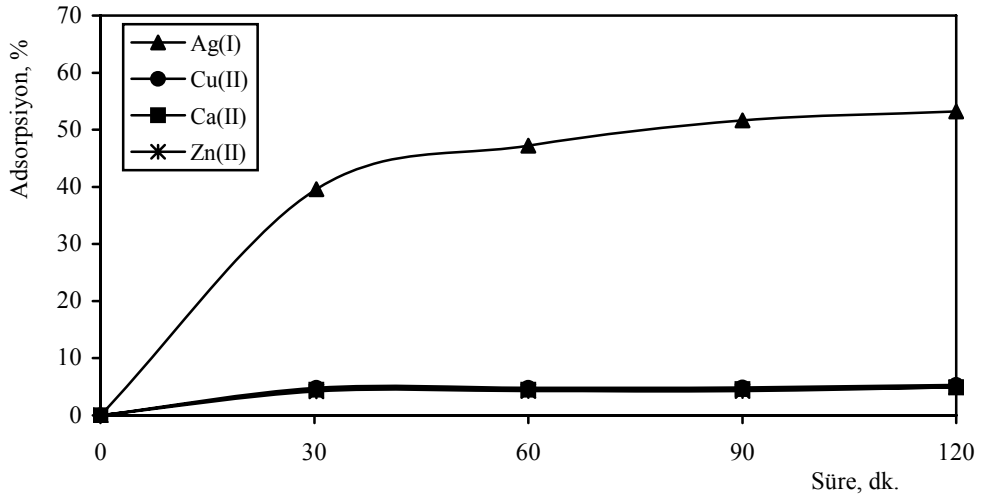
### 6.2.3. Seçimli adsorpsiyon çalışması

1g reçine 100mL ve 100ppm'lik  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  metal iyonlarını içeren çözelti ile 298 K 'de pH = 3'te 120 dakikaya kadar olan bir süre için adsorpsiyon çalışması yapılmış ve elde edilen sonuçlar Tablo 6.4 ve Şekil 6.4'te verilmiştir.

Buna göre  $\text{Ag}^+$  metal iyonu ile birlikte aynı ortamda bulunan  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  metal iyonlarının adsorplanma yüdesi %3-5 arasında gerçekleşirken  $\text{Ag}^+$  metal iyonunun adsorplanma yüzdesinin %50-60 oranlarında olduğu görülmektedir. Adsorplanma sırasında  $\text{Ag}^+$  metal iyonu dışındaki metal iyonlarının reçine ile iyonik etkileşime girdiği,  $\text{Ag}^+$  metal iyonunun ise reçineyle şelat oluşturması daha belirgin bir şekilde ortaya çıkmaktadır. Buradan  $\text{Ag}^+$  iyonlarının  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  iyonlarından seçimli olarak ayrılabilceği sonucuna varabiliriz.

Tablo 6.4. Seçimli adsorpsiyon

Süre (dk)	0	30	60	90	120
%Ag(I)	0	39,60	47,20	51,64	53,20
%Cu(II)	0	4,80	4,81	4,89	5,33
%Ca(II)	0	4,47	4,49	4,57	4,85
%Zn(II)	0	4,22	4,28	4,26	4,90



Şekil 6.4. Gümüş (I) iyonlarının seçimli adsorpsiyonu (1 g reçine, 100 ppm Ag(I), Cu(II), Zn(II), Ca(II) konsantrasyonuna sahip 100 mL çözelti, 298 K, pH=3)

### 6.3. Kolon Çalışmaları

#### 6.3.1. Adsorpsiyon

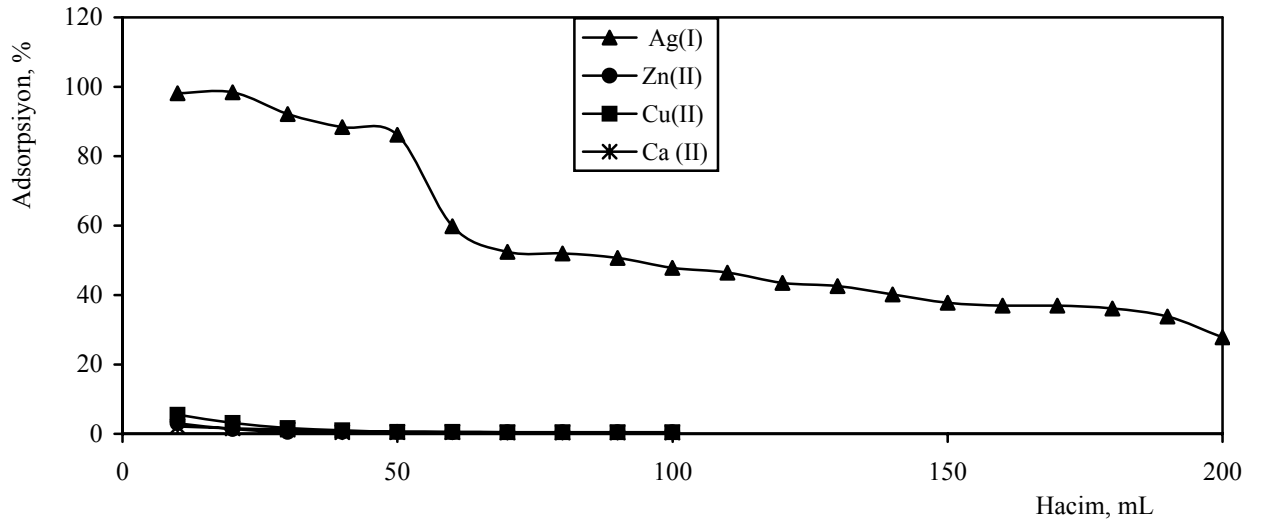
Melamin-formaldehit-tiyüre reçinesi ile yapılan adsorpsiyon çalışmasının sonuçları Tablo 6.5 ve Şekil 6.5'te gösterilmiştir.

Tablo 6.5. Kolon metodu ile metal iyonlarının adsorpsiyonu

Hacim (mL)	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
%Ag(I)	98,19	98,44	92,14	88,42	86,19	59,78	52,46	51,94	50,72	47,82
%Cu(II)	3,00	1,40	0,57	0,55	0,54	0,50	0,49	0,46	0,44	0,43
%Ca(II)	5,50	3,10	1,70	1,05	0,52	0,51	0,50	0,50	0,48	0,47
%Zn(II)	2,10	1,60	1,20	0,50	0,50	0,50	0,40	0,40	0,40	0,40

Tablo 6.5. (Devam) Kolon metodu ile metal iyonlarının adsorpsiyonu

Hacim (mL)	110	120	130	140	150	160	170	180	190	200
%Ag(I)	46,43	43,51	42,56	40,19	37,8	36,98	36,96	36,17	33,86	27,86



Şekil 6.5. Kolon metodu ile metal iyonlarının adsorpsiyonu (1 g reçine, 100 ppm Ag(I), Cu(II), Zn(II), Ca(II) konsantrasyonuna sahip 200 mL çözelti, 298 K, pH=3, 10 mL/dk akış hızı)

Tablo 6.5 ve Şekil 6.5'te verilen sonuçlara göre, melamin-formaldehit-tiyoüre reçinesinin  $Ag^+$  metal iyonlarına ilgisinin diğer metal iyonlarına göre çok daha yüksek olduğu kolon çalışmalarında da gözlenmiştir.

### 6.3.2. Ayırma faktörü

Ag<sup>+</sup> metal iyonunun Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup> metal iyonlarına karşı ayırma faktörü (6.4) denklemi ile ayrı ayrı hesaplanmış ve sonuçlar Tablo 6.6' verilmiştir.

$$\text{Ayırma faktörü (K}_{A/B}) = \frac{(C_{A1} - C_{A2}) C_{B2}}{(C_{B1} - C_{B2}) C_{A2}} \quad (6.4)$$

C<sub>A1</sub>: Adsorpsiyondan önce A metal iyonu konsantrasyonu

C<sub>A2</sub>: Adsorpsiyondan sonra A metal iyonu konsantrasyonu

C<sub>B1</sub>: Adsorpsiyondan önce B metal iyonu konsantrasyonu

C<sub>B2</sub>: Adsorpsiyondan sonra B metal iyonu konsantrasyonu

Tablo 6.6. Ag<sup>+</sup> metal iyonunun Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup> metal iyonlarına karşı ayırma faktörü

Hacim (mL)	0-10	10-20	20-30	30-40	40-50	50-60	60-70	70-80	80-90	90-100
K(Ag/Zn)	1754	4444	2045	1381	1150	296	224	234	233	212
K(Ag/Cu)	932	1972	678	720	1194	290	220	215	213	194
K(Ag/Ca)	2529	3881	965	1519	1242	296	275	269	256	228

### 6.3.3. Geri kazanım

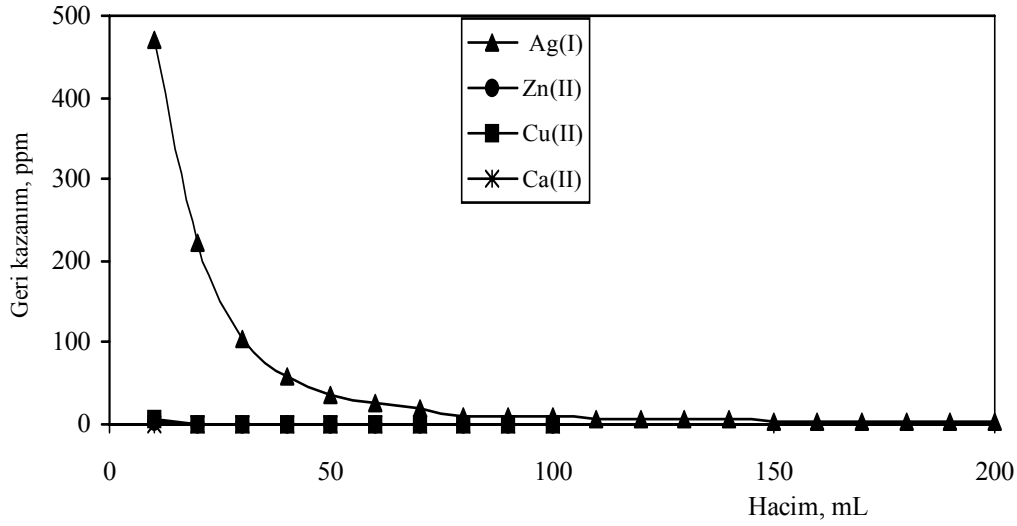
Adsorpsiyon çalışması sonucu ele geçen reçineden 0,1 M Tiyöre + 0,1 M HNO<sub>3</sub> çözeltisinin 200 mL hacminin akış hızı 10mL/dk olacak şekilde geçirilmesiyle yapılan geri kazanım çalışmasının sonuçları Tablo 6.7 ve Şekil 6.6'da detaylı bir şekilde sunulmuştur.

Tablo 6.7. Metal iyonlarının geri kazanımı

Hacim (mL)	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
%Ag(I)	469	221,50	104,50	58	36,60	27,4	19,50	10,41	9,53	8,17
%Cu(II)	2,80	0,19	0,19	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
%Ca(II)	5,92	0,61	0,36	0,28	0,16	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
%Zn(II)	1,10	0,80	0,40	0,40	0,40	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20

Tablo 6.7. (Devam) Metal iyonlarının geri kazanımı

Hacim (mL)	110	120	130	140	150	160	170	180	190	200
%Ag(I)	7,24	6,32	5,58	4,96	4,62	4,22	4,03	3,57	3,01	2,74



Şekil 6.6. Metal iyonlarının geri kazanımı (200 mL 0,1 M Tiyöüre + 0,1 M HNO<sub>3</sub> çözeltisi, 298 K, 10mL/dk akış hızı)

Geri kazanım çalışmalarında elde edilen sonuçlara göre, adsorpsiyon öncesinde 100 ppm'lik Ag<sup>+</sup> metal iyonu içeren çözeltinin, adsorpsiyonu sonrası geri kazanımında hemen hemen 5 katı kadar fazla konsantrasyonda geri kazanıldığı gözlenmiştir. Buradan da reçinenin zenginleştirme çalışmaları için de kullanılabilirliği sonucuna varılabilir.

#### 6.3.4. Akış hızı

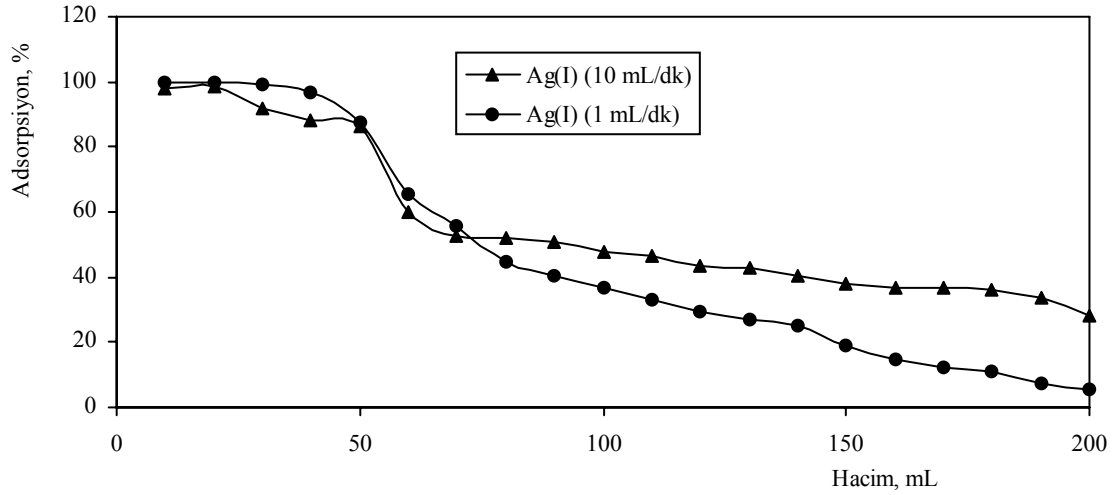
1 g melamin-formaldehit-tiyöüre reçinesinden, akış hızları 10mL/dk ve 1mL/dk olan 200 mL hacminde pH=3'te hazırlanmış Ag<sup>+</sup> metal iyonlarını içeren çözelti geçirilerek akış hızının adsorpsiyona olan etkisinin sonuçları Tablo 6.8 ve Şekil 6.7'de; geri kazanıma olan etkisi ise Tablo 6.9 ve Şekil 6.8'de gösterilmiştir.

Tablo 6.8. Akış hızının  $Ag^+$  metal iyonlarının adsorpsiyonuna etkisi

Hacim (mL)	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Ag(I) (10mL/dk)	98,19	98,44	92,14	88,42	86,19	59,78	52,46	51,94	50,72	47,82
Ag(I) (1mL/dk)	99,99	99,85	99,02	96,59	87,75	65,60	55,50	44,70	40,60	36,80

Tablo 6.8. (Devam) Akış hızının  $Ag^+$  metal iyonlarının adsorpsiyonuna etkisi

Hacim (mL)	110	120	130	140	150	160	170	180	190	200
Ag(I) (10mL/dk)	46,43	43,51	42,56	40,19	37,8	36,98	36,96	36,17	33,86	27,86
Ag(I) (1mL/dk)	33,00	29,50	26,80	24,80	18,80	14,60	12,40	10,80	7,20	5,40



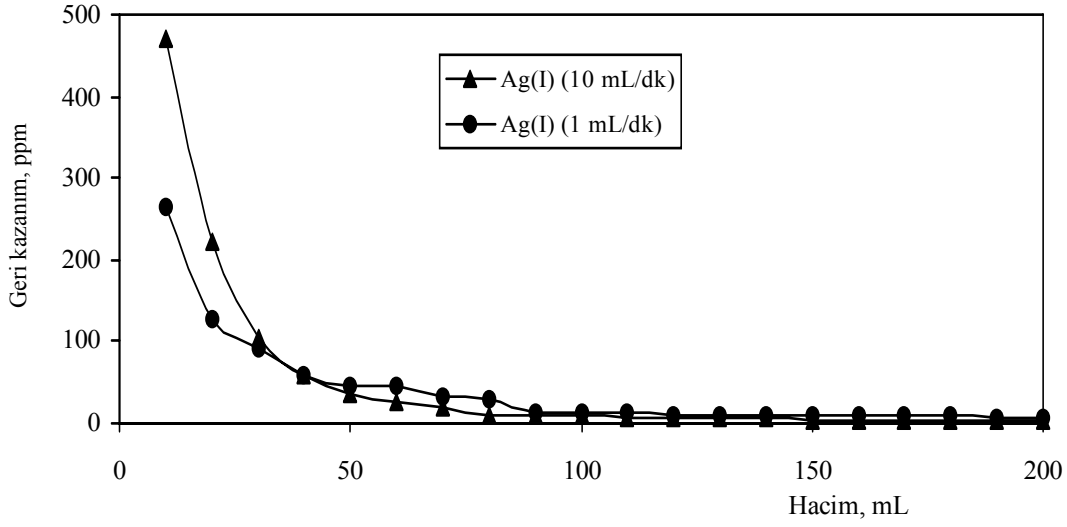
Şekil 6.7. Akış hızının  $Ag^+$  metal iyonlarının adsorpsiyonuna etkisi (1 g reçine, 100 ppm Ag(I) konsantrasyonuna sahip 200 mL çözelti, 298 K, pH=3, 10 mL/dk ve 1 mL/dk akış hızı)

Tablo 6.9. Akış hızının  $Ag^+$  metal iyonlarının geri kazanımına etkisi

Hacim (mL)	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Ag(I) (10mL/dk)	469,00	221,50	104,50	58,00	36,60	27,40	19,50	10,41	9,53	8,17
Ag(I)(1mL/dk)	266,00	126,20	92,20	59,00	46,90	46,10	32,60	28,50	12,54	12,10

Tablo 6.9. (Devam) Akış hızının  $Ag^+$  metal iyonlarının geri kazanımına etkisi

Hacim (mL)	110	120	130	140	150	160	170	180	190	200
Ag(I) (10mL/dk)	7,24	6,32	5,58	4,96	4,62	4,22	4,03	3,57	3,01	2,74
Ag(I) (1mL/dk)	11,77	11,31	10,89	10,36	9,63	9,20	8,82	8,51	8,13	7,41



Şekil 6.8. Akış hızının  $Ag^+$  metal iyonlarının geri kazanımına etkisi (1 g reçine, 100 ppm  $Ag(I)$  konsantrasyonuna sahip 200 mL çözelti, 298 K, pH=3, 10 mL/dk ve 1 mL/dk akış hızı)

Tablo 6.8 ve Şekil 6.7 incelendiğinde 1 mL/dk'lık akış hızı ile daha yüksek adsorplama yüzdelerine ulaşılarak daha fazla geri kazanım gerçekleştiği görülmektedir. Ancak genelde benzer adsorpsiyon değişimi elde edilmiştir.

Akış hızının geri kazanıma etkisi incelendiğinde (Şekil 6.8) ilk kazanım hacimlerinde adsorpsiyon öncesine göre daha büyük  $Ag^+$  konsantrasyonlarında çözeltiler elde edilmiştir. Adsorpsiyonda düşük akış hızı, geri kazanımda yüksek akış hızı tercih edilebileceği ortaya çıkmıştır.

### 6.3.5 Kolon kapasitesi ve geri kazanım

Kolon çalışmalarının sonunda  $Ag^+$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ , metal iyonları için hesaplanan kolon kapasitesi ve  $Ag^+$  metal iyonu için hesaplanan geri kazanımlar Tablo 6.10'da verilmiştir.

Tablo 6.10. Metal iyonlarının kolon kapasitesi ve Ag<sup>+</sup> iyonunun geri kazanımı

	Adsorpsiyon		Geri kazanım		
	(mmol/g)	(mg/g)	(mmol/g)	(mg/g)	(%)
Ag <sup>+</sup> (10 mL/dk)	0,1026	11,08	0,0936	10,11	91,20
Ag <sup>+</sup> (1 mL/dk)	0,0842	9,10	0,0758	8,18	89,80
Zn <sup>2+</sup> (1 mL/dk)	0,0008	0,052	0,0004	0,026	-
Cu <sup>2+</sup> (1 mL/dk)	0,0013	0,083	0,0007	0,044	-

Gerek kesikli ve gerekse kolon çalışmalarında melamin-formaldehit-tiyoure reçinesinin Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> iyonlarının yanında Ag<sup>+</sup> iyonunu belirgin bir farkla adsorplama özelliğine sahip olduğu görülmüştür.

Kolon adsorpsiyon çalışmalarında, kesikli yöntemle göre daha düşük adsorpsiyon kapasitesi hesaplanmıştır. Bunun en önemli sebebi çözelti-reçine temas alanının kesikli sistemde daha yüksek, kolon sisteminde ise daha düşük olmasıdır. Kolon sisteminde yüksek adsorpsiyon yüzdeleri elde edilmiştir. Kolon adsorpsiyon kapasitesi disk, granül üzerine kaplama, inert maddelerle presleme vb. tekniklerle artırılma yoluna gidilebilir.



## BÖLÜM 7. SONUÇLAR

Melamin-formaldehit-tiyöüre reçinesi ile çözeltilerden seçimli olarak  $Ag^+$  iyonlarının kazanılması çalışmalarında elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

Melamin-formaldehit-tiyöüre reçinesinin eldesi kolay olup, elde edilen reçinenin elementel analizi ile % 35.40 C, % 38.80 N, % 6.20 H ve % 14.50 S içerdiği ortaya konulmuştur.

Kesikli sistem adsorpsiyon çalışmalarında optimum pH = 3 olduğu belirlenmiştir.

Kesikli sistemde  $Ag^+$  iyonunu % 50-60 oranında adsorpsiyonu elde edilirken,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  iyonlarının adsorpsiyonunun % 5,5'in altında kaldığı görülmüştür.

Yine kesikli sistemde  $Ag^+$  iyonu için adsorpsiyon kapasitesi 0,556 mmol  $Ag/g$  reçine veya 60,05 mg  $Ag/g$  reçine olarak elde edilmiştir.

Kolon çalışmalarında % 99,99 oranında bir adsorpsiyona ulaşılmıştır. 100 ppm'lik bir çözelti ile adsorpsiyona başlanıp, eluasyon sonrasında 300 – 480 ppm  $Ag^+$  ihtiva eden eluasyon çözeltileri elde edilmiştir. Bu sonuç melamin-formaldehit-tiyöüre reçinesinin gümüş çözeltilerinin konsantre edilmesinde de kullanılabileceğini göstermektedir.

Geri kazanım çözeltisi olarak 0,1 M tiyöüre + 0,1 M  $HNO_3$  çözeltisi kullanılmış ve  $Ag^+$  iyonlarının kolaylıkla elue edilebileceği gözlenmiştir.

Kolon çalışmalarında 10 mL/dk ve 1 mL/dk akış hızları çalışılmış olup, adsorpsiyonda düşük akış hızının daha verimli olduğu, geri kazanımda ise daha yüksek akış hızının kullanılabilceği sonucuna varılmıştır.

Kolon çalışmalarında 10,11 mg Ag<sup>+</sup>/g reçine, 0,026 mg Zn<sup>2+</sup> / g reçine, 0,044 mg Cu<sup>2+</sup>/g reçine adsorpsiyon kapasiteleri elde edilmiştir. Kolon çalışmalarında da Ag<sup>+</sup> iyonu seçimli olarak adsorbe olmaktadır.

Yapılan tüm çalışmalar sonunda Ag<sup>+</sup> iyonunun seçimli olarak Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup> iyonlarının bulunduğu ozeltiden kolaylıkla ayrılabilceği bulunmuştur.

## BÖLÜM 8. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Şelat oluşturan reçine veya polimerlerle çözeltilerden metal iyonları seçimli olarak kazanılabilir. Melamin-formaldehit-tiyöüre reçinesi ile  $Ag^+$  iyonları  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  gibi metal iyonlarından seçimli olarak ayrılabilir.

Melamin-formaldehit-tiyöüre reçinesi ile, reçine üzerinde bulunan azot (N) ve kükürt (S)'e ait elektro donör atomlarla şelat oluşturarak kompleks verebilen altın, platin, palladyum, kadmiyum gibi metaller de çalışılabilir.

Atıklarında gümüş bulunan endüstriyel alanda faaliyet gösteren işletmelerde ya da laboratuvar ortamında gümüş kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonların sonunda, gümüş metalinin geri kazanımında bu çalışma uygulanabilir.

Kükürt (S) ve azot (N) atomlarını içeren başka reçinler kullanılarak da gümüş metalinin geri kazanımı çalışması yapılabilir.

Gümüş üretiminde, melamin-formaldehit-tiyöüre reçinesi kullanılarak seyreltik çözeltiler zenginleştirilebilir. Bu sayede yüksek konsantrasyonda  $Ag^+$  iyonu içeren çözeltiler elde edilebilir.

Ayrı bir çalışmada siyanür, tiyosülfat vb ile yapılan liç çalışmalarında anyon ve katyonların liç çözeltilerindeki gümüş kazanımına olan etkileri incelenebilir.

## KAYNAKLAR

- [1] CAMEL, V., Solid Phase Extraction of Trace Elements, Review, *Spectrochimica Acta Part B*. 2003; 58(7):1177–1233.
- [2] GARG, B. S., SHARMA, R. K., BHOJAK, N. and MITTAL, S., Chelating Resins and Their Applications in the Analysis of Trace Metal Ions, *Microchemical Journal*. 1999; 61(2):94–114.
- [3] ADAMS, N., Chemical Speciation of Silver(I) in Fresh Water, A Thesis Ph. D. McMaster University-Kanada, 1999 pp-21-22
- [4] KALIYAPPAN, T., KANAN, P., Co-ordination Polymers Prog., *Polymer Science* 2000; 25(3):343–370.
- [5] BILBA, D., BEJAN, D. and TOFAN, L., Chelating Sorbents in Inorganic Chemical Analysis, Review, *Croatica Chemica Acta*. 1998; 71(1):155-178.
- [6] NAKİBOĞLU, N., TOSCALI, D. and NİŞLİ, G., A Novel Silver Recovery Method from Waste Photographic Films with NaOH Stripping, *Turkish Journal Chemistry* 2003; 27(1):127-133.
- [7] POOLE, C., F., New Trends in Solid-phase Extraction, *Trends in Analytical Chemistry*. 2003; 22(6)
- [8] TUNALI, N. ve ÖZKAR, S. Anorganik Kimya, Gazi Üniv. Yayın No:158, Ankara, 1993.
- [9] HUCK, C., W., BONN, G., K., Recent Developments in Polymer-based Sorbents for Solid-phase Extraction, Review, *Journal of Chromatography A*. 2000; 885:(1-2) 51–72.
- [10] [http:// www.odevsitesi.com/odevler/ 2005\\_8/142958-adsorpsiyon.html](http://www.odevsitesi.com/odevler/2005_8/142958-adsorpsiyon.html).
- [11] DEAN, J., R., Methods for Enviromental Trace Analysis, John Wiley & Sons Ltd, Northumbria University, Newcastle, England, 2003; pp150-158.
- [12] BEAUVAIS, R., A., ALEXANDRATOS, S., D., Polymer-supported Reagents for the Selective Complexation Metal Ions: an overview: Review, *Reactive & Functional Polymers*. 1998; 36(2):113-123.

- [13] DIEM, H. and MATTHIAS, G. Amino Resins, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH Verlag GMBH, 2005.
- [14] PEHK, P., C., T., SIIMER, K., Hydroxymethylation and Polycondensation Reactions in Urea-Formaldehyde Resin Synthesis, *Journal of Applied Polymer Science*. 2006; 100(2):1673-1680.
- [15] NO, B., Y., KIM, M., G., Syntheses and Properties of Low-Level Melamine-Modified Urea-Melamine-Formaldehyde Resins, *Journal of Applied Polymer Science*. 2004; 93(6):2559-2569.
- [16] MICHAND, H. and SEEHOLZER, J. Melamine, Formaldehyde, Thiourea and Diol Ether Thermosetting Resin and Method of Preparing the same, US patent no: 3,933,755, Jan.20,1976.
- [17] ATIA, A., A., DONIA, A., M., YOUSIF A., M., Synthesis of Amine and Thio Chelating Resins and Study of Their Interaction with Zinc(II), Cadmium(II) and Mercury(II) Ions in Their Aqueous, *Solutions Reactive & Functional Polymers*. 2003; 56(1):75-82.
- [18] SHAMSIPUR, M., JAVANBAKHT, M., GHASEMI, Z., GANJALI, M., R., LIPPOLIS, V., GARAU, A., Separation, Preconcentration and Determination of Trace Amounts of Silver Ion in Aqueous Samples Using Octadecyl Silica Membrane Disks Modified with Some Recently Synthesized Mixed Aza-thioether Crowns Containing 1,10-Phenanthroline Sub-unit and Atomic Absorption Spectrometry, *Separation and Purification Technology*. 2002; 28(2): 141-147.
- [19] ORLANDO, U.,S., BAES, A., U., NISHIJIMA, W., OKADA, M., Comparative Effectivity of Different Types of Neutral Chelating Agents for Preparing Chelated Bagasse in Solvent-free Conditions, *Journal of Cleaner Production*. 2004; 12(7):753-757.
- [20] DONIA, A., M., ATIA, A., A., ELWAKEEL, K., Z., Gold(III) Recovery Using Synthetic Chelating Resins with Amine, Thio and Amine/mercaptan Functionalities, *Separation and Purification Technology*. 2005; 42(2):111-116.
- [21] NI, C., YI, C., FENG, Z., Studies of Syntheses and Adsorption Properties of Chelating Resin from Thiourea and Formaldehyde, *Journal of Applied Polymer Science*. 2001; 82(13):3127-3132 .
- [22] ARRASCUE, M., L., GARCIA, H., M., HORNA, O., GUIBAL, E., Gold Sorption on Chitosan Derivatives, *Hydrometallurgy*. 2003, 71(1-2):191-200.
- [23] GURNULE, W., B., JUNEJA, H., D., PALIWAL, L., J., Ion-exchange Properties of a Salicylic Acid-melamine-formaldehyde Terpolymer Resin, *Reactive & Functional Polymers*. 2002; 50:95-100.

- [24] IGLESIAS, M., ANTICO, E., SALVADO, V., The Characterisation of Silver Sorption by Chelating Resins Containing Thiol and Amine Groups, *Solvent Extraction and Ion Exchange*. 2001; 19(2):315-327 .
- [25] ZHANG, C., LI, X. and PANG, J., Synthesis and Adsorption Properties of Magnetic Resin, Microbeads with Amine and Mercaptan as Chelating Groups, *Journal of Applied Polymer Science*. 200; 182(7):1587–1592.
- [26] SAKAMOTO, H., ISHIKAWA, J., KOIKE , M., DOI, K., WADA, H., Adsorption and Concentration of Silver Ion with Polymer-Supported Polythiazaalkane Resins, *Reactive & Functional Polymers*. 2003; 55(3):299–310.
- [27] TROCHIMCZUK, A., W., and KOLARZ, B., N., Synthesis and Chelating Properties of Resins with Methylthiourea, Guanylthiourea and Dithiocarbamate Groups, *European Polymer Journal*. 2000; 36(11):2359-2363.
- [28] ATIA, A., A., Adsorption of Silver(I) and Gold(III) on Resins Derived from Bisthiourea and Application to Tetriculation of Silver Ions From Processed Photo Films, *Hydrometallurgy*. 2005; 80(1-2):98– 106.
- [29] ZUO, G., and MUHAMMED, M., Thiourea-Based Coordinating Polymers Synthesis and Binding to Noble Metals, *Reactive Polymers*. 1995; 24(3):165-181.
- [30] PRAMANIK, S., DHARA, S., BHATTACHARYYA, S., S., CHATTOPADHYAY, P., Separation and Determination of Some Metal Ions on New Chelating Resins containing N, N Donor Sets, *Analytica Chimica Acta*. 2006; 556(2):430–437.
- [31] JACOBSON, R., KLITZKE, S., McBRIDE, M., B., BAVEYE, P., and STEENHUIS, T., S., The Desorption of Silver and Thallium from Soils in the Presence of a Chelating Resin with Thiolfunfunctional Groups, *Water, Air, and Soil Pollution*. 2005; 160(1-4):41–54.
- [32] ZHANG, S., PU, Q., LIU, P., SUN, Q., SU, Z., 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.
- [33] KATARINA, R., K., TAKAYANAGI, T., OSHIMA, M., MOTOMIZU, S., Synthesis of a Chitosan-based Chelating Resin and its Application to the Selective Concentration and Ultratrace Determination of Silver in Environmental Water Samples, *Analytica Chimica Acta*. 2006; 558(1-2):246–253.

- [34] ATIA, A., A., Studies on the Interaction of Mercury(II) and Uranyl(II) with Modified Chitosan Resins, *Hydrometallurgy*. 2005; 80(1-2):13–22.
- [35] LEZZI, A., COBIANCO, S., ROCCERO, A., Synthesis of Thiol Chelating Resins and Their Adsorption Properties toward Heavy Metal Ions, *Journal of Polymer Science: Part A Polymer Chemistry*. 1994; 32(10):1877-1883.
- [36] ARISOY, T. Metaller Kimyası Hacettepe Üniversitesi Kimya Fakültesi, Ankara, 1976.
- [37] GREENWOOD, N., N., and EARNSHAW, A., Chemistry of The Elements, Second Edition, Butterworth-Heinemann, UK, 1997.
- [38] DEAN, J., A., Lange's Handbook Of Chemistry, McGraw-Hill, Inc. Fifteenth Edition, 1999; pp.3-8.
- [39] ÖZDEMİR, H., I., Genel Organik ve Teknik Kimya, İstanbul, 1981.
- [40] CANKUT, S., Ekstraktif Metalurji Uygulaması; Bakır, Dağ Matbaacılık Koll. Şti., İstanbul, 1973.
- [41] ZİYADANOĞULLARI, Y., R., Recovery of Gold and Silver from Copper Anode Slime, *Separation Science and Technology*. 2000; 35(1):133–141.
- [42] DÖNMEZ, B., EKİNCİ, Z., ÇELİK, C. and ÇOLAK, S., Bakır Giderilmiş Anod Çamurundaki Altının Sulu Ortamda Klorlanmasının Optimizasyonu, III. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, 1. Cilt, s 735-739, Atatürk Üniversitesi, Erzurum, 1-4 Eylül, 1998.
- [43] ARSLAN, I., H., (Komisyon Başkanı), Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı Madencilik Özel İhtisas komisyonu Raporu Metal Madenler Alt Komisyonu Değerli Metaller Çalışma Grubu Raporu, DPT: 2623 - ÖİK: 634, Ankara, 2001.
- [44] LANZANO, T., BERTRAM, M., DE PALO, M., WAGNER, C., ZYLA, K., GRAEDEL, T., E., The contemporary European Silver Cycle Resources, *Conservation and Recycling*. 2005; 46(1):27-43.
- [45] ADANI, K., G., BARLEY, R., W., PASCOE, R., D., Silver Recovery from Synthetic Photographic and Medical X-ray Process Eluents Using Activated Carbon, *Minerals Engineering*. 2005; 18(13-14):1269-1276 .
- [46] MARK, H., F., Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 18 Silver and Silver Alloys. 2<sup>nd</sup> Ed. John Wiley & Sons, New York, 1970; pp. 279-309.

## ÖZGEÇMİŞ

Halil YİRİKOĞLU 1979 yılında Sakarya'da doğdu. İlkokulu Sakarya Atatürk İlkokul'unda bitirdi. Ortaokulu 1993 yılında Sakarya Ortaokulu'nda, liseyi ise Adapazarı Atatürk Süper Lisesi'nde 1997 yılında tamamladı. 2003 yılında Sakarya Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü ikinci öğretiminden bölüm birincisi ve kimyager olarak mezun oldu. İş hayatına 2005 yılında Ege Kimya San. A.Ş.'de başladı. Halen Atamis İlaç San. A.Ş.'de üretim kısmında birim sorumlusu olarak görev yapmaktadır.