

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BİS(3-AMİNOPROPİL)AMİN BAĞLI SİLİKA JEL İLE
Pd (II) İYONLARININ ZENGİNLEŞTİRİLMESİ,
AYRILMASI VE ADSORPSİYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Sezen SİVRİKAYA

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Mustafa İMAMOĞLU

Ocak 2010

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BİS(3-AMİNOPROPİL)AMİN BAĞLI SİLİKA JEL İLE
Pd (II) İYONLARININ ZENGİNLEŞTİRİLMESİ,
AYRILMASI VE ADSORPSİYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Sezen SİVRİKAYA

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Enstitü Bilim Dalı : ANALİTİK KİMYA

Bu tez 05/01/2010 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği ile kabul edilmiştir.



Doç.Dr. Mustafa İMAMOĞLU
Jüri Başkanı



Y.Doç.Dr. Hüseyin ALTUNDAĞ
Üye



Y.Doç.Dr. Füsun BOYSAN
Üye

TEŞEKKÜR

Tez danışmanlığımı üstlenen, çalışmalarım boyunca dışünceleriyle beni yönlendiren ve her türlü yardımı esirgemeyen danışman hocam Doç. Dr. Mustafa İMAMOĞLU'na en içten saygı ve teőekkürlerimi sunarım.

Ayrıca tüm deneysel çalışmalarım boyunca destek, her türlü malzeme ve madde konularında yardımlarını esirgemeyen hocalarım başta Yrd. Doç. Dr. Hüseyin ALTUNDAĞ'a, Yrd. Doç. Dr. Mustafa Zengin'e, Doç. Dr. Mustafa ARSLAN'a, Doç. Dr. Salih Zeki YILDIZ ve Uzman Murat TUNA'ya sonsuz teőekkürlerimi sunarım.

Tüm çalışmalarım boyunca yaşadığım her türlü zorlukta yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen, Arif BALKANCI, Selçuk KARAKAYA, Hülya YILDIZ, Gülşah ÖZÇELİK, Ahmet VURAL, Tuna DEMİRCİ, Hilal DURMAZ, Hilal KUDAY, Belkız DÜZCAN'a ve manevi desteğiyle her zaman yanımda olan canım arkadaşım Hacer KOÇ'a teşekkür ederim.

Bana hayatım boyunca maddi ve manevi her türlü yardımlarını esirgemeyen, her zaman yanımda olan ve bugünlere gelmemi sağlayan annem ve ablama çok teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	ii
İÇİNDEKİLER	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	v
ŞEKİLLER LİSTESİ	vii
TABLolar LİSTESİ.....	ix
ÖZET.....	xi
SUMMARY.....	xii
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2.	
ZENGİNLEŞTİRME.....	3
2.1. Silika Jel ve Modifiye Edilmesi.....	9
2.2. Pd (II) Geri Kazanımı ve Zenginleştirilmesi Konusunda Yapılmış Çalışmalar.....	14
2.3. Çalışmanın Amacı.....	18
BÖLÜM 3.	
MATERYAL VE METOT	19
3.1. Kullanılan Cihazlar.....	19
3.2. Kullanılan Kimyasallar.....	19
3.3. Deneysel Yöntem.....	20
3.3.1. Bis(3-aminopropil)amin bağlı silika jelin hazırlanması.....	20
3.3.2. Zenginleştirme deneyleri.....	21
3.3.3. Standart referans maddede Pd tayini.....	23

3.3.4. Kullanılmış oto katalizöründen Pd geri kazanımı.....	24
BÖLÜM 4.	
SONUÇLAR	25
4.1. Modifiye Edilmiş Silika Jelin Karakterizasyonu.....	25
4.1.1. Modifiye edilmiş silika jelde elementel analiz.....	25
4.1.2. Saf ve modifiye silika jelin infrared spektrumları.....	25
4.2. Bis(3-aminopropil)amin Bağlı Silika Jel ile Yapılan Zenginleştirme Çalışmaları.....	27
4.2.1. pH etkisi.....	27
4.2.2. Elüsyon çözeltisinin geri kazanıma etkisi.....	29
4.2.3. Akış hızının etkisi.....	30
4.2.4. Çözelti hacminin geri kazanıma etkisi.....	31
4.2.5. Matriks iyonlarının geri kazanıma etkisi.....	32
4.2.6. Zenginleştirme yönteminin analitiksel özellikleri.....	33
4.2.7. Kolonda Pd (II) nin seçimli adsorpsiyonu.....	34
4.2.8. Kesikli yöntemde karıştırma süresinin etkisi.....	39
4.2.9. Kesikli yöntem ile metal karışımından Pd (II) nin seçimli adsorpsiyonu.....	40
4.2.10. Pd (II) nin adsorpsiyon izotermi.....	41
4.3. Uygulama.....	44
4.3.1. Oto katalizöründen paladyum geri kazanımı.....	44
4.3.2. Platin cevherinde paladyum tayini.....	44
BÖLÜM 5.	
TARTIŞMA VE ÖNERİLER.....	45
KAYNAKLAR.....	46
ÖZGEÇMİŞ.....	52

SİMGELER VE KISALTMALAR

°C	: Santigrad derece
dak.	: Dakika
mmol	: Milimol
mA	: Miliamper
L	: Litre
mL	: Mililitre
g	: Gram
mg	: Miligram
µg	: Mikrogram
mm	: Milimetre
cm	: Santimetre
cm ⁻¹	: Dalga sayısı
nm	: Nanometre
% R	: % Geri kazanım
M	: Molarite
C _e	: Denge Konsantrasyonu
C ₀	: Başlangıç Konsantrasyonu
q _e	: Adsorbanın gramı başına adsorplanan miktar
q _{max}	: Adsorbanın tek tabaka kapasitesi
b	: Langmuir sabiti
n	: Freundlich sabiti
K _F	: Freundlich sabiti
AAS	: Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
q _s	: Eser elementin numunedeki miktarı
q _e	: Eser elementin elüattaki miktarı
FAAS	: Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi

GFAAS : Grafit Fırınılı Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
ICP-OES : İndüktif Eşleşmiş Plazma- Optik Emisyon Spektrometresi
ICP-MS : İndüktif Eşleşmiş Plazma- Kütle Spektrometresi
NAA : Nötron Aktivasyon Analizi

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	Salisilaldoksim bağlı Amberlite XAD-1180 nin yapısı.....	8
Şekil 2.2.	Chelex-100'ün yapısındaki iminodiasetat grubu.....	8
Şekil 2.3.	Silika jel yüzeyindeki temel silanol grubu çeşitleri a. Visinal, b. Geminal, c. İzole.....	10
Şekil 2.4.	Silika jel yüzeyinde suyun çok tabakalı adsorpsiyonu.....	11
Şekil 2.5.	Silika jelin 3-aminopropiltrimetoksi silan ile reaksiyonu.....	13
Şekil 2.6.	Silika jelin yüzeyine 5-formil-3-(1-karboksilfenilazo)salisilik asit grubunun bağlanması.....	13
Şekil 3.1.	Pd (II) nin zenginleştirilmesinde kullanılan düzenek.....	22
Şekil 4.1.	Saf silikanın FT-IR spektrumu	26
Şekil 4.2.	3-kloropropil silikanın FT-IR spektrumu	26
Şekil 4.3.	Bis(3-amino propil)amin bağlı silikanın FT-IR spektrumu.....	27
Şekil 4.4.	Paladyum (II) geri kazanımının pH ile değişimi	28
Şekil 4.5.	Çözelti hacmi ile paladyum (II) geri kazanımının değişimi.....	32
Şekil 4.6.	Kolonda Pd (II) nin seçimli adsorpsiyonu (5 mg/L Pd (II), Cu (II), Ni (II) ve Fe (III)).....	34
Şekil 4.7.	Kolonda Pd (II) nin seçimli adsorpsiyonu (25 mg/L Pd (II), Cu (II), Ni (II) ve Fe (III)).....	36
Şekil 4.8.	Kolonda Pd (II) nin seçimli adsorpsiyonu (100 mg/L Pd (II), Cu (II), Ni (II) ve Fe (III)).....	38
Şekil 4.9.	Kolonda Pd (II) nin seçimli adsorpsiyonu (200 mg/L Pd (II), Cu (II), Ni (II) ve Fe (III)).....	38
Şekil 4.10.	Metal karışımından Pd (II) nin seçimli adsorpsiyonu.....	41
Şekil 4.11.	Pd (II) iyonlarının modifiye silika jel üzerindeki adsorpsiyon izotermi.....	41
Şekil 4.12.	Pd (II) iyonlarının modifiye silika jelde adsorpsiyonuna ait Freundlich adsorpsiyon izotermi.....	43

Şekil 4.13. Pd (II) iyonlarının modifiye silika jelde adsorpsiyonuna ait Langmuir izotermi.....	43
--	----

TABLULAR LİSTESİ

Tablo 2.1.	Kompleks şekillenme grupları.....	7
Tablo 2.2.	Silika jelin modifikasyonu için bazı silan bileşikleri.....	12
Tablo 3.1.	Alevli atomik absorpsiyon spektrometresinde elementlerin ölçüm koşulları.....	19
Tablo 3.2.	Platin cevherinin bileşimi.....	24
Tablo 4.1.	Modifiye silika jellerde C, H, N elementlerinin miktarları.....	25
Tablo 4.2.	pH'nın paladyum (II) geri kazanımına etkisi.....	28
Tablo 4.3.	Elüsyon çözeltisinin paladyum (II) geri kazanımına etkisi.....	29
Tablo 4.4.	Akış hızının paladyum (II) geri kazanımına etkisi.....	30
Tablo 4.5.	Çözelti hacminin paladyum (II) geri kazanımına etkisi.....	31
Tablo 4.6.	Matriks iyonlarının paladyum (II) geri kazanımına etkisi.....	33
Tablo 4.7.	5 mg/L başlangıç konsantrasyonunda Pd (II), Cu (II), Ni (II) ve Fe (III) iyonlarının kolon adsorpsiyonu.....	35
Tablo 4.8.	25 mg/L başlangıç konsantrasyonunda Pd (II), Cu (II), Ni (II) ve Fe (III) iyonlarının kolon adsorpsiyonu.....	36
Tablo 4.9.	100 mg/L başlangıç konsantrasyonunda Pd (II), Cu (II), Ni (II) ve Fe (III) iyonlarının kolon adsorpsiyonu.....	37
Tablo 4.10.	200 mg/L başlangıç konsantrasyonunda Pd (II), Cu (II), Ni (II) ve Fe (III) iyonlarının kolon adsorpsiyonu.....	39
Tablo 4.11.	Karıştırma süresinin Pd (II) adsorpsiyonuna etkisi.....	40
Tablo 4.12.	Metal karışımından Pd (II) adsorpsiyonu.....	40
Tablo 4.13.	Başlangıç konsantrasyonunun Pd (II) adsorpsiyonuna etkisi.....	42

Tablo 4.14. Freundlich ve Langmuir izoterm sabitleri.....	44
---	----

ÖZET

Anahtar kelimeler: Zenginleştirme, adsorpsiyon, ayırma, modifiye silika jel, paladyum, bis(3-aminopropil)amin, atomik absorpsiyon spektrometresi

Bu çalışmada, bis(3-aminopropil)amin bağlı silika jel sentezlendi. Sentezlenen modifiye silika jel elementel analiz ve FT-IR spektroskopisi ile karakterize edildi.

Katı faz ekstraksiyon tekniği kullanılarak modifiye silika jel ile doldurulmuş kolonda Pd (II) elementinin zenginleştirilme şartları incelendi. Çözelti pH'ı, çözelti hacmi, akış hızı, elüsyon çözeltisi türü ve matriks iyonları gibi faktörlerin etkileri incelendi. Paladyum iyonunun uygun zenginleştirme koşulları belirlendi. Ayrıca Pd (II) iyonlarının seçimli adsorpsiyonu kolon ve kesikli yöntemde çalışıldı. Geliştirilen bu metot paladyum geri kazanımı amacıyla kullanılmış oto katalizörüne ve paladyumun tayini için standart referans madde olan platin cevher numunesine uygulandı. Paladyum ve diğer metal iyonlarının konsantrasyonlarının tayini için Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi kullanıldı.

PRECONCENTRATION, SEPARATION AND ADSORPTION OF Pd (II) IONS ON BIS(3-AMINOPROPYL)AMINE BONDED SILICA GEL

SUMMARY

Key words: Preconcentration, adsorption, separation, modified silica gel, palladium, bis(3-aminopropyl)amine, atomic absorption spectrometry

In this study, bis(3-aminopropyl)amine bonded silica gel was synthesized. The prepared material was characterized by elemental analysis and FT-IR spectroscopy.

Preconcentration conditions of Pd (II) were investigated on the modified silica gel loaded column by using solid phase extraction technique. The effects of parameter such as pH of solution, volume of solution, flow rate, type of eluent solution and matrix ions were investigated. Optimum preconcentration conditions were determined. Furthermore, selective adsorption of palladium (II) ions was studied at batch and column methods. The developed method was applied to spent auto catalyst for palladium recovery, and to platinum ore which is standard reference material for the determination of palladium content. Flame atomic absorption spectrometry was used for the determination of palladium and other metal ions concentrations thorough the study.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Paladyum metali periyodik cetvelde geçiş metalleri grubunda bulunmakta ve değerli metaller arasında yer almaktadır. Paladyum, yer aldığı ve adına kısaca "platin grubu metalleri" denen grupta rutenyum, rodyum, osmiyum, iridyum ve platinle beraber bulunmaktadır [1-3]. Bu elementlerin tümü geçiş metallereinden olup d bloğunda (8, 9 ve 10. grup, 5 ve 6. periyot) yer alırlar. Hemen hemen aynı fiziksel ve kimyasal özellikler gösterirler ve aynı mineral yataklarında genellikle birlikte bulunurlar [4,5].

Paladyum metalinin bileşikleri ve alaşımları kuyumculuk, katalizör, dişçilik, elektrik-elektronik sanayi, fotoğrafçılık ve değişik alet yapımı gibi alanlarda geniş bir şekilde kullanılmaktadır [3,6-10].

Paladyum tayini için FAAS, GFAAS, ICP-OES, ICP-MS gibi modern enstrümantal analiz cihazları kullanılmaktadır. Paladyum, cevherlerde ve diğer çevresel örneklerde çok düşük konsantrasyonlarda bulunmaktadır. Diğer taraftan birçok cihazla yapılan tayinler numune matriksinden etkilenmektedir. Bu nedenlerden dolayı hem konsantrasyonunun artırılması hem de numune matriksinden ayrılması için zenginleştirme ve ayırma metotları kullanılmaktadır. Ayrıca, değerli metaller arasında bulunan paladyumun elektronik atıklar ve oto katalizörlerinden geri kazanılması da çok önemlidir [1,7,11-15].

Sorpsiyon mekanizmasına dayanan katı faz ekstraksiyon tekniği eser elementlerin zenginleştirilmesi için yaygın olarak kullanılan yöntemlerden biridir [16-18]. Bu yöntemde şelat reçineleri seçici adsorpsiyon özellikleri nedeniyle olmaları nedeniyle çok tercih edilmektedir.

Şelat oluşturan reçineler; alkoller, karboksilli asitler, tiyoller, aminler, amidler, fosforik asitler vb. fonksiyonel gruplara sahip olabilmektedir. Bu reçineler katı faz

ekstraksiyonu ile çözeltilerden seçimli olarak çeşitli metal iyonlarının ayrılmasında, kazanılmasında, zenginleştirilmesinde ve türlendirilmesinde kullanılabilir [17,19,20].

Paladyum iyonları yumuşak Lewis asidi olarak bilinmektedir. Bundan dolayı yumuşak Lewis bazlarına karşı afinite göstermektedirler. Böylece S (kükürt) ve N (azot) atomlarını içeren ligandlarla daha kuvvetli kompleksler oluşturmaktadır [9,21].

Azot atomu hem ligand olarak paladyum iyonları ile etkileşim gösterebilirken hem de kolayca protonlanabildiğinden ($R-NH_3^+$, $R_1R_2-NH_2^+$, $R_1R_2R_3NH^+$) iyon değiştirici özelliğine sahip olabilmektedir. Paladyum (II) iyonları asidik sulu çözeltilerde klorür iyonları ile $PdCl_4^{2-}$ anyonlarını oluşturabilmektedir. Amin grubu içeren reçineler iyon değiştirici ve şelat oluşturuca özelliğe sahip olabilmektedir [19, 22,23].

Bu çalışmada, katı faz ekstraksiyon tekniği kullanarak bis(3-aminopropil)amin bağlı silika ile paladyumun zenginleştirme şartları incelendi. Kolon yöntemi kullanılarak yapılan zenginleştirme işlemlerinde, çözeltinin pH'sı, çözelti hacmi, akış hızı, elüsyon çözeltisinin türü ve hacmi, matriks iyonları gibi faktörlerin etkileri incelendi. Beç yöntemi ile yapılan çalışmalarda sentezlenen modifiye silika jelin Pd (II) adsorpsiyon kapasitesi Langmuir izoterminden hesaplandı. Ayrıca bazı metal iyonlarından ayrılıp ayrılmadığı da araştırıldı.

Paladyumun zenginleştirme analizinde alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS) kullanıldı. Yapılan çalışmalar sonunda, geliştirilen zenginleştirme ve ayırma metodu, hem paladyum tayini için standart referans madde olan platin cevherine hem de Pd (II) geri kazanımı amacıyla kullanılmış oto katalizörüne uygulandı.

BÖLÜM 2. ZENGİNLEŞTİRME

Zenginleştirme, eser elementin konsantrasyonunun ana bileşenin konsantrasyonuna oranının artırılması işlemidir [24].

Eser elementlerin zenginleştirilmesi modern analitik kimyada kullanılan teknikler arasında çok önemli bir yer tutar. Analitiksel bir periyot genellikle numune alma, numunenin hazırlanması, tayin yapma ve tayin sonuçlarının değerlendirilmesi işlemlerinden ibarettir. Zenginleştirme ise numune hazırlama basamağının bir parçası olup, diğer kısımları arasında ise numune bozundurulma, çözme, maskeleyme ve basit ayırma işlemleri sayılabilir [24].

Günümüzde alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS), grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometresi (GFAAS), indüktif eşleşmiş plazma-kütle spektrometresi (ICP-MS), indüktif eşleşmiş plazma-atomik emisyon spektrometresi (ICP-AES), nötron aktivasyon analizi (NAA), spark kaynaklı kütle spektrometresi gibi modern enstrümantal cihazların geliştirilmiş olması zenginleştirme tekniğinin gerekliliğini ortadan kaldırmamıştır [24, 25].

Zenginleştirme genellikle iki amaç için kullanılmaktadır. Birinci olarak konsantrasyonu cihazın tayin sınırının altında olan analitin tayininin yapılması için konsantrasyonunun artırılması amaçlanmaktadır. İkinci amacı ise, analitin matriks iyonlarından ayrılmasıdır. Zenginleştirme işlemi genellikle analitin kısmen ya da tamamen matriksten ayrılmasını sağlamaktadır. Böylece matriksten kaynaklanan girişim ortadan kaldırılmaktadır [24, 26]. Zenginleştirmenin sağladığı diğer avantajlar arasında kalibrasyon işlemi kolaylaştırması ve büyük temsili numune alınması ile numune alma hatalarını azaltması sayılabilir [24].

Zenginleştirme işleminin kullanılabilirliği için yaygın olarak yüzde geri kazanım (% R) ve zenginleştirme katsayısı kullanılmaktadır. Yüzde geri kazanım; eser elementin zenginleştirildikten sonraki miktarının numunedeki miktarına oranının yüzdesi olarak tanımlanır ve 2.1. eşitliği ile ifade edilir.

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

Burada, % R; yüzde geri kazanım, q_e ; eser elementin zenginleştirildikten sonraki miktarı, q_s ; eser elementin numunedeki miktarıdır [24, 26]. Zenginleştirme katsayısı ise, genellikle zenginleştirme sonrası elde edilen hacmin numune hacmine oranı olarak kabul edilmektedir [27, 28].

Yaygın olarak kullanılan zenginleştirme yöntemleri arasında solvent ekstraksiyonu, sorpsiyon, flotasyon, birlikte çöktürme, iyon değişimi, elektrokimyasal yöntemler, ateş analizi sayılabilir [24, 26, 29].

Solvent ekstraksiyonu yaygın olarak kullanılan zenginleştirme tekniklerindedir. Solvent ekstraksiyonu analitik uygulamalarda eser elementin zenginleştirilmesi, matriksin eliminasyonu ve kimyasal türlendirme amacıyla kullanılmaktadır. Bu yöntemde analitin sulu çözelti fazından organik faza kantitatif olarak transferi için fazla miktarda ekstraktant ile muamele edilir. Organik fazı ekstrakte olan analit direk olarak ya da geri ekstraksiyon yapılarak tayin edilir. Ekstraktant olarak; beta diketonlar, ditizon (difenil tiyokarbazon), 8-hidroksikinolin (oksim), kupferon, ditiyokarbamatlar (amonyum prolidin-N-karboditiyoat APCD, sodyum dietil ditiyokarbamat NaDDC), makrosiklik polieterler (taç eterler) kullanılmaktadır. Ayrıca tri-n-oktilfosfin oksit (TOPO), tri-n-butilfosfat (TBP), tri-oktil metilamonyumklorür (TOMA) kullanılmaktadır. Solvent ekstraksiyonu tekniğinde hangi çözücünün kullanılacağı önemlidir. Çözücüler ekstraksiyon prosesinin kimyasal ve fiziksel davranışına etki etmektedir. Solventin fiziksel özellikleri (yoğunluk, viskozite gibi) faz ayırma hızından sorumludur. Çözücü suda az çözünmeli ve ekstrakte edilen analit kompleksini iyi çözmelidir. Ayrıca zehirli olmamalı, düşük buhar basıncı olmalı, emülsiyon oluşturmamalı ve faz ayrımı hızlı olmalı, kimyasal

olarak kararlı ve yeterli saflıkta temin edilebilmez. En yaygın kullanılan çözücü metilzobütilketon (MIBK) olup atomik absorpsiyon, indüktif eşleşmiş plazma ve spektrofotometrik analizlerde organik özüt direk olarak kullanılır. Fakat MIBK'nın sudaki çözünürlüğü % 2 civarında olduğu için bu dezavantajdır [30].

Birlikte çöktürme yöntemi çok kullanışlı ve popülerdir. Çünkü birçok elementin zenginleştirilmesi için uygundur. En büyük dezavantajı çökmenin olması için gerekli süre (birkaç saatten bir güne kadar) ve süzme işleminin zorluğudur ki santrifüjleme büyük hacimler için elverişsizdir [31]. Çökelti sulu fazdan safsızlıkları az ya da çok taşıyarak ayrılırlar. Safsızlıkların (genellikle deneysel şartlar altında sulu fazda çözünür haldedir) çökelti bünyesinde toplanarak taşınması birlikte çöktürme terimi ile ifade edilir. Birlikte çöktürme saf materyallerin hazırlanması için bir sıkıntıdır. Eser elementlerin zenginleştirilmesi için bu özellik bir araç olmaktadır. Birlikte çöktürme yöntemi istenen elementin direk çöktürme yöntemi ile çöktürülemediği durumlarda (konsantrasyonunun çöktürülemeyecek kadar küçük olmasından dolayı ya da miktarının çok az olması nedeniyle) kullanılmaktadır. Birlikte çöktürme mekanizması için üç yol ile gerçekleşmektedir. Bunlar izomorf karışık kristal oluşumu, anormal karışık kristal oluşumu ve adsorpsiyondur. Birlikte çöktürme eser elementin inorganik çökeltiyle çöktürülmesi ve organik çökelti üzerinde toplanması olarak iki kısma ayrılabilir [26].

Sorpsiyon yöntemi belki de en yaygın kullanılan zenginleştirme yöntemleri arasındadır ve hızlı olması, büyük zenginleştirme katsayısı sağlaması ve pratik olması üstünlükleri arasında sayılabilir. Sorpsiyon terimi adsorpsiyon, absorpsiyon, kimyasal adsorpsiyon, çözünen maddelerin ya da gazların kapiler kondenzasyonu için kullanılmaktadır.

Sorpsiyon yönteminde çeşitli sorbentler kullanılmaktadır. Aktif karbon kuvvetli hidrofobik özelliğinden dolayı çeşitli organik bileşiklerin sorpsiyonu için yaygın olarak kullanılmıştır. Çeşitli eser elementler ise aktif karbon üzerinde etkili olarak ancak kompleksleştiricilerin varlığında (etilksantat, dietilditiyokarbamat, amonyumprolidin karboditiyoat, ditizon, 8-hidroksikinolin, ksilenol oranj gibi) tutunmaktadır. Aktif karbonla zenginleştirme genelde iki yöntem ile yapılmakta olup

birinci yöntemde numune çözeltisine kompleksan ilave edilmekte ve sonra süzgeç kağıdı üzerindeki ince adsorban tabakasından (50-150 mg arasında) geçirilmektedir. İkinci yöntemde ise kompleksan içeren numune çözeltisi belirli miktardaki aktif karbon ile karıştırıldıktan sonra süzgeç kağıdından süzülmemektedir [32].

Gözenekli polimerler (stiren-divinilbenzen kopolimerleri, poliüretan köpükleri, poli(klorotrifloroetilen) reçinesi) sorpsiyon yönteminde yaygın olarak kullanılan sorbentler arasındadır. Başlangıçta polistiren-divinilbenzen kopolimerleri (amberlite XAD-1, amberlite XAD-2, amberlite XAD-4, choromosorb-102, bio-rad SM-2, SM-4) organik maddelerin doğal sulardan adsorpsiyonu için kullanılmıştır. Daha sonraları ise eser metal iyonlarını zenginleştirilmesi amacıyla kullanılmıştır. Bu amaç için numune çözeltisine uygun kompleksleştirici ilave edilerek metal kompleksleri oluşturulduktan sonra sorpsiyon yapılmaktadır. Çünkü bu reçineler kompleksleştirici olmadığından metal iyonlarını tutmamaktadır.

Alifatik grup bağlı silikalar (örneğin C_{18} -silika) organo metalik komplekslerin sulardan ayrılması ve zenginleştirilmesi için kullanılan diğer bir sorbent çeşididir.

Sorpsiyon yönteminde kullanılan diğer bir sorbent sınıfı kompleks oluşturan adsorbanlardır. Bunlarda şelat reçineleri, reaktif bağlı silika jeller, kompleksleştirici doldurulmuş silika jeller ve kompleksleştirici doldurulmuş anyon değişim reçineleri olarak sınıflandırılır [33].

Şelat reçineleri oksijen, kükürt, azot ve fosfor ligand atomlarını içermektedir. Genellikle şelat yapan fonksiyonel gruplarda N; amin, azo grubu, amid ve nitril olarak, O; karboksil, hidroksil, fenolik, eter, karbonil ve fosforil grupları, S; sülfür, tiyol, tiyokarbamat ve tiyoeter, P; alkil ve aril fosfin olarak bulunur [22, 33]. Fonksiyonel grubun yapısı reçinenin eser elementler için seçiciliği hakkında fikir verir. Katyonlar üçe ayrılmaktadır. Birinci grup katyonlar sert katyonlar olup alkali ve toprak alkali metallere oluşmaktadır ki bu katyonlar sert O ligandı ile kompleks yaparlar. İkinci grup katyonlar Fe (III), Co(II), Ni (II), Cu (II), Zn (II), Pb (II) ve Mn (II)'den oluşmakta olup ne çok sert ne de çok yumuşak katyonlardır, hem sert hem de yumuşak ligandlara afinite gösterirler. Üçüncü grup katyonlar yumuşak

olarak isimlendirilir ve kovalent bağ yapma eğilimindedirler, örneğin Hg (II) ve Cd (II) orta yumuşak olan N'e ve yumuşak olan S'e güçlü afiniteleri vardır. Yumuşak metallere afinitesi için $O < N < S$ sıralaması yapılırken sert metaller için tam tersi durum geçerlidir. Birinci ve ikinci gruptaki metal iyonları arasında O ligandı için yarışma varken, ikinci ve üçüncü gruptaki metal iyonları arasında N ve S ligandı için bir yarışma vardır. Birinci üçüncü gruptaki katyonlar arasında bir yarışma zayıftır [22].

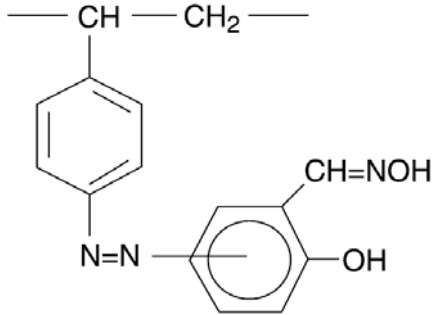
Tablo 2.1 Kompleks şekillenme grupları

Ligand atomları	Fonksiyonel gruplar
O	-OH, -COOH, -O- (eter), -CONH ₂ , (amit), -NO, -NO ₂ , -C=O, -C=O , -PHO(OH), -PHO(OH) ₂ \ H
N	-NH ₂ , =NH, -N, -N=N- (azo), -C=N-OH (oksim), -N=C- (heterosiklik, Şif baz)
S	-SH, -S-, C=S, -COSH (tiyokarboksil), -CSSH (ditiyokarboksil), -SCN
P	=P- (alkil, arilfosfin)

Şelat reçinelerinin zenginleştirme proseslerinde birçok avantaja sahiptir. Şelat reçinesi belirli bir metal iyonuna seçici olduğundan dolayı metal iyonu seçimli olarak ayrılabilir. Solvent ekstraksiyonundaki gibi faz ayrılma problemi yoktur. Diğer taraftan az bir miktar ligand ve solvent kullanıldığından dolayı ekonomiktir. Metal iyonun katı fazda alıkonması da bir avantaj olabilmektedir. Kanserojen organik solventler kullanılmadığından dolayı çevre dostu bir yöntemdir. Şelat reçinelerinin hazırlanması iki sentez aşamasıyla yapılmaktadır. İlk adım uygun fonksiyonel grubun polimerin yüzeyine bağlanması veya polimer desteğin aktivasyonu veya polimerin hazırlanmasıdır. İkinci basamak ise kondenzasyon veya kapling reaksiyonu ile ligandın immobilizasyonunu içermektedir.

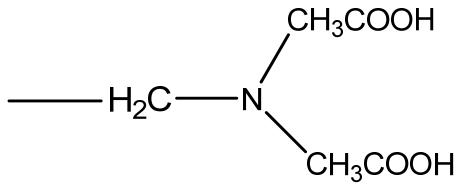
Organik fonksiyonel şelat grubunun polimer yüzeyine bağlanmasına örnek olarak salisiladoksim'in XAD yüzeyine bağlanması verilebilir. Amberlite XAD-1180 önce nitrolanmış, sonra amin grubuna indirgenmiş ve daha sonra diazlanmış ve sonunda

salisilaldoksimle kapling reaksiyonu yapılarak Modifiye şelat reçinesi hazırlanmıştır. Reçinenin yapısı Şekil 2.1 de gösterildi [34].



Şekil 2.1. Salisilaldoksim bağlı Amberlite XAD-1180 nin yapısı

Yaygın olarak kullanılan şelat reçinelerine örnek olarak Chelex-100 verilebilir. Bu reçine stiren divinilbenzen kopolimeri üzerine iminodiasetat grubu bağlanması ile hazırlanmıştır. Yapısı şekil 2.2 de gösterilmiştir.



Şekil 2.2. Chelex-100'ün yapısındaki iminodiasetat grubu

Kompleksleştirici doldurulmuş anyon değişim reçineleri Akaiwa tarafından hazırlanmış ve CALR olarak isimlendirilmiştir. Hidroksit tipi anyon değişim reçinesi, $-SO_3H$ gibi kuvvetli dissosiyasyon yapan grup içeren şelat reaktifinin sulu çözeltisi ile birkaç saat karıştırılır, sonra süzülür ve yıkanır. Örnek olarak 5-sülfo 8-kinolinol doldurulmuş reçine verilebilir [33].

Doğal polimerler (selüloz, kitin, kitosan gibi) sorpsiyon yönteminde sorbent olarak kullanılmaktadırlar. Kitosan kitinin deasetillenmesiyle elde edilir ve metal iyonlarının toplanması için adsorban olarak kullanılması Muzzarelli ve arkadaşları tarafından çalışılmıştır. Selüloz modifiye edildikten sonra sorbent olarak kullanılmaktadır. Örneğin ditiyokarbamat bağlı selüloz 4-(2-piridilazo)rezorsin (PAR) bağlı selüloz ve 8-hidroksikinolin bağlı selüloz örnek olarak verilebilir [33].

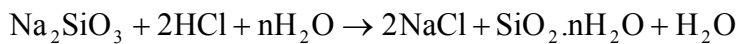
2.1. Silika Jel ve Modifiye Edilmesi

Silika dünyada en çok bulunan maddelerden bir tanesi olup kristal ya da amorf yapıda olabilir. Silikanın kristal yapıları kuvars, kristoballit ve tridimit iken amorf yapıları çöktürülmüş silika, silika jel vb. materyallerdir [35].

Silika jel, $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ şeklinde yazılan ve kolloidal silisik asidin kısmen dehidrate edilmiş olan polimerik formudur. Silika jelin yüzey alanı $100\text{-}850 \text{ m}^2/\text{g}$ arasındadır. Ticari silika jel sorbent materyalleri mezogözenekli olup, gözenekleri genellikle 20 \AA 'dan daha büyüktür [36].

Silika jel en fazla kullanılan desikanttır. Çünkü su tutma kapasitesi ağırlıkça % 40 gibi oldukça büyük olmasının yanında zeolitlere ($350 \text{ }^\circ\text{C}$) göre daha düşük sıcaklıklarda ($150 \text{ }^\circ\text{C}$) rejenere edilebilir [36]. Diğer taraftan amorf silikalar adsorbent olarak kullanılmasının yanında ultrafiltrasyon membran sentezi için, katalizör olarak ve nanomateryalleri için destek malzemesi olarak kullanılır [35].

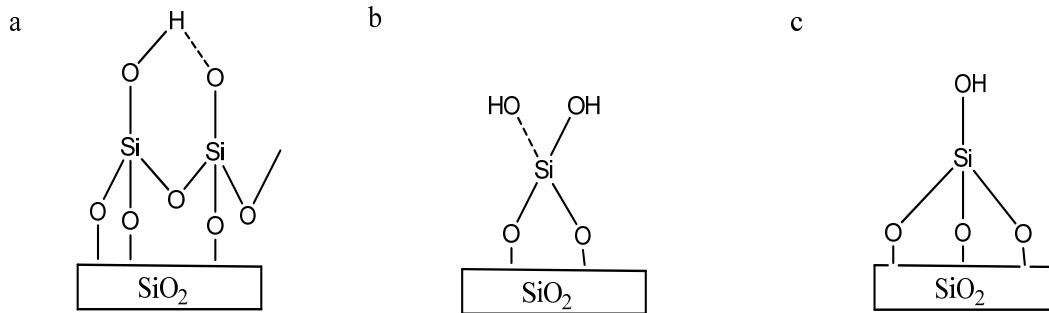
Silika jelin hazırlanması ya silisik asidin polimerleştirilmesi ya da kolloidal silikanın çöktürülmesi ile yapılmaktadır. Silisik asit $\text{Si}(\text{OH})_4$, siloksan (Si-O-Si) bağı oluşturmak üzere polimerleşmeye çok meyillidir ve bu şekilde yapıda az miktarda kondenze olamamış Si-O-H grubu kalmaktadır. Polimerleşme prosesinde pH değeri önemlidir. Ticari olarak silika sodyum silikat çözeltisinden mineral asitlerle (HCl H_2SO_4 gibi) hazırlanmaktadır ve reaksiyon sonunda hidrosol ya da silisik asit olarak isimlendirilen çok küçük partiküllerin konsantre dispersiyonu elde edilir. Reaksiyon şöyle yazılabilir.



Silika jel materyali elde edilmesinde hidrosol bekletilerek polimerleştirilir ve beyaz jelimsi çökelti elde edilir. Elde edilen jel yıkanır, kurutulur ve aktive edilir. Silika konsantrasyonu, pH, aktivasyon sıcaklığı gibi parametreler değiştirilerek değişik özelliğe sahip (yüzey alanı, gözenek hacmi gibi) silika jeller hazırlanmaktadır [36].

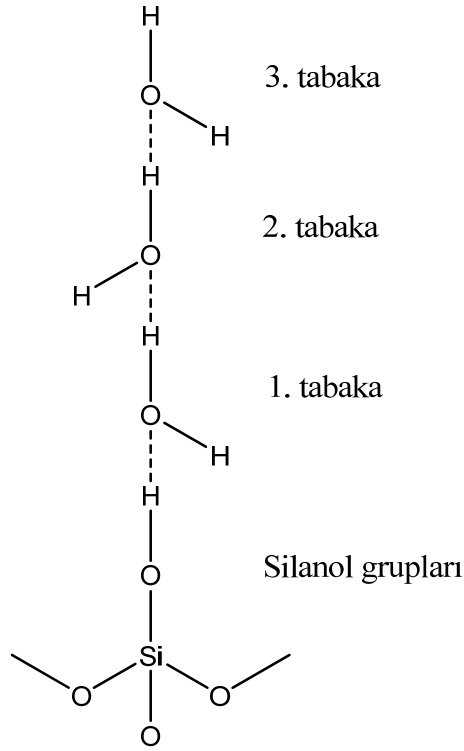
Silika jelleri hazırlamanın diğerk bir yolu da sol-jel prosesidir. Bu yöntemde tetraalkoksisilan silan (genellikle etoksi ya da metoksi) su ve asit ya da baz katalizörlüğünde hidroliz edilir. Daha sonra yaşlandırma yapılarak jelleşme sağlanır ve sonunda da kurutularak silika jel elde edilir. Sol jel yönteminde pH çok önemlidir. Asidik pH larda kullanılarak mikro gözenekli bazık pH lar kullanılarak mezo gözenekli silika jeller hazırlanır. 1992 yılında Beck ve arkadaşları yeni bir düzenli mezogözenekli MCM-41 diye adlandırılan bir silika jel türünü sol jel yönteminde surfaktan kullanarak sentezlenmeyi başardılar [36].

Silika jelin yüzeyinde siloksan $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ ve silanol $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ grupları bulunmaktadır [37]. Silanol gupları temel olarak üç çeşittir Bunlar izole, geminal ve visinal silanol grupları olarak sınıflandırılır ve yapıları Şekil 2.3 de gösterilmektedir [35].



Şekil 2.3. Silika jel yüzeyindeki temel silanol grubu çeşitleri a. Visinal, b. Geminal, c. İzole.

Yüzeydeki silanol grupları kuvvetli adsorpsiyon bölgeleri olarak kabul edilir ve silika jelin su tutma kapasitesinin çok yüksek olması çok tabakalı adsorpsiyon ile açıklanmıştır (Şekil 2.4.) [37].



Şekil 2.4. Silika jel yüzeyinde suyun çok tabakalı adsorpsiyonu

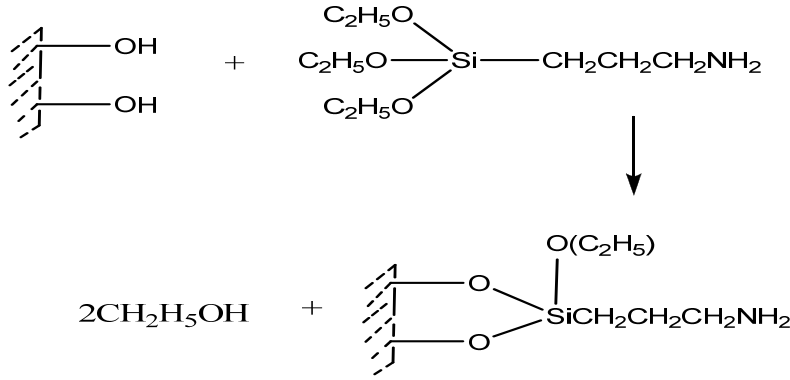
Silika jelin ısıtılmasıyla önce adsorplanmış su kaybedilir bu dehidrasyon, daha sonra da silanol grupları siloksan gruplarına dönüşür bu da dehidroksilasyon olarak adlandırılmaktadır [37].

Silika jel yüzeyinde bulunan silanol gruplarının sahip olduğu reaktivite sayesinde basit eliminasyon reaksiyonuyla modifiye edilebilir. Yüzeydeki silanol ($\equiv\text{Si-OH}$) grupları modifikasyonla ($\equiv\text{Si-O-Si-R}$) grubuna dönüşürerek organik grup kovalent bağla silika yüzeyine bağlanmaktadır. Modifikasyon için yaygın olarak silan kapling ajanları kullanılmaktadır. Bunlar değişik fonksiyonel grup taşıyan kloro silanlar ya da alkoksi silanlar olarak ikiye ayrılabilir. Yaygın olarak kullanılan silan bileşikleri Tablo 2.2 de gösterilmektedir.

Silika jel ile silan bileşiği arasındaki reaksiyon orta sıcaklıklarda gerçekleşmektedir. Örneğin çok yaygın olarak kullanılan silan bileşiği olan 3-aminopropiltrimetoksi silan ile silika jel arasındaki reaksiyon $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ de gerçekleşmektedir ve reaksiyon Şekil 2.5 de gösterilmiştir [36].

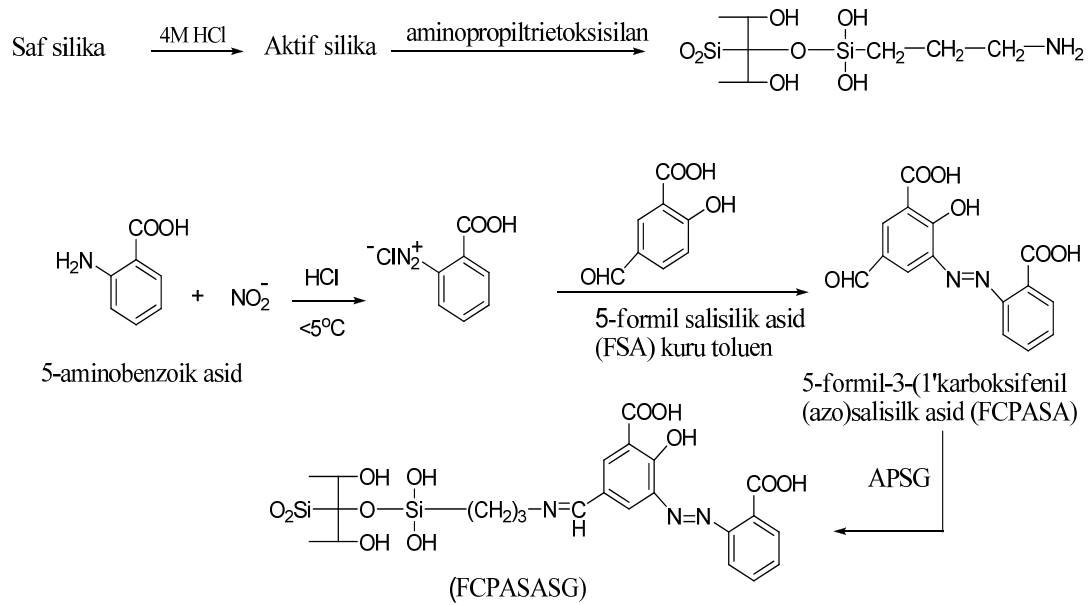
Tablo 2.2. Silika jelin modifikasyonu için bazı silan bileşikleri [36]

Klorosilanlar:	<p>Triklorosilan, Cl_3SiH</p> <p>Metiltriklorosilan, Cl_3SiCH_3</p> <p>Dimetildiklorosilan, $\text{Cl}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$</p> <p>Trimetilklorosilan, $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_3$</p> <p>Propiltriklorosilan, $\text{Cl}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$</p> <p>Oktiltriklorosilan, $\text{Cl}_3\text{Si}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$</p> <p>Oktadesiltriklorosilan, $\text{Cl}_3\text{Si}(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$</p>
Alkenilsilanlar:	<p>Viniltrietoksisilan, $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{Si}-\text{CH}=\text{CH}_2$</p> <p>Metasroloksipropilrietoksisilan, $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$</p>
Arilsilan:	Feniltrietoksisilan, $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{SiC}_6\text{H}_5$
Epoksifonksiyonel silan:	3-glioksipropiltrimetoksisilan $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}-\text{O}-\text{CH}_2$
N-Fonksiyonel silanlar:	<p>3-Aminopropilrietoksisilan, $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$</p> <p>3-Aminopropildietoksimetilsilan, $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{CH}_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$</p> <p>3-Aminopropiletoksidimetilsilan, $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})(\text{CH}_2)_2\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$</p> <p>Siyanopropiltrimetoksisilan $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$</p> <p>Hekzametildisilazan, $(\text{CH}_3)_3\text{SiNHSi}(\text{CH}_3)_3$</p>
S-Fonksiyonel silanlar:	<p>3-Merkatopropilrietoksisilan, $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$</p> <p>Kloropropilrietoksilan, $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$</p>



Şekil 2.5. Silika jelin 3-aminopropiltrimetoksi silan ile reaksiyonu

Organo silan bağlı silika jeller hazırlandıktan sonra şelat ajanları daha ileri reaksiyonlarla silika yüzeyine kovalent olarak bağlanabilir. Örnek olarak 5-formil-3-(1-karboksifenilazo)salisilik asit bağlı silika jelin hazırlanması verilebilir. Reaksiyon basamakları Şekil 2.6 da gösterildi [38].



Şekil 2.6. Silika jelin yüzeyine 5-formil-3-(1-karboksifenilazo)salisilik asit grubunun bağlanması

Silika jelin modifiye edilmesinin ikinci yöntemi suda çözünmeyen organik bileşikleri kaynama noktası düşük organik çözücüde çözüp, daha sonra organik çözücüyu buharlaştırarak organik bileşiği silikanın yüzeyine adsorplanmasından ibarettir [33].

Modifikasyonun üçüncü yöntemi sol jel prosesi olup organo-silan hidrolizatının sol jel yöntemi ile silika jel sentezi aşamasına ilave edilmesiyle yapılmaktadır. Bu yöntemle çeşitli modifiye silikalar hazırlanmıştır [39].

2.2. Pd (II) Geri Kazanımı ve Zenginleştirilmesi Konusunda Yapılmış Çalışmalar

Muzikar ve arkadaşları tarafından metalfix chelamine (tetra etilenpenta amin grubu içermektedir) reçinesi üzerinde paladyum ve platinin zenginleştirilmesi çalışılmıştır. Optimum elüent çözeltisi olarak 4 M HCl içerisinde 1 M tiyoüre 2 M NaClO₄ karışımı bulunmuştur. Numune çözeltisinin 1 olduğu durumda Pd (II) kapasitesinin 2 mmol/g olarak bulunmuştur [40].

Fontas ve arkadaşları Pd (II), Pt (IV) ve Rh (III) iyonlarının anyon değişim katı faz ekstraksiyon ticari reçinelerinde (Isolute-SAX ve Isolute-NH₂) adsorpsiyon ve zenginleştirilmesini çalışmışlardır. Pd (II) ün kolon kapasitesi 0,25 ve 0,18 meq/g olarak bulunmuştur. Paladyumun elüsyonu pH ı 2 olan 0,5 veya 1 M tiyoüre çözeltileri ile % 100 olarak bulunmuştur [41].

Fujiwara ve arkadaşları çapraz bağlı kitosan L-lisin ile modifiye edilmiş ve Pd (II), Pt (IV), Au (III) iyonlarının sulu çözeltilerden adsorpsiyonunu incelenmişlerdir. Beç usulü yapılan çalışmalarda Pd (II) için optimum pH ı 2 olarak bulunmuş ve Langmuir izoterminden Pd (II) adsorpsiyon kapasitesi 109,47 mg/g olarak bulunmuştur. 2 M HCl içinde 0,7 M tiyoüre ile maksimum desorpsiyon elde edilmiştir [42].

Hubicki ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada klorür nitrat çözeltilerinden Pd (II) komplekslerinin ticari olarak elde edilebilen anyon değişim reçineleri üzerinde zenginleştirilmesi çalışılmıştır. Kullanılan anyon değişim reçineleri zayıf anyon değiştirici (tersiyer amin fonksiyonel grubu içeren) ve kuvvetli anyon değiştirici reçinelerdir. Bu çalışmada adsorpsiyon kinetiği araştırılmıştır [43].

Chang ve arkadaşları tarafından makrogözenekli epoksiimidazol reçinesi sentezlenmiş, karakterize edilmiş ve eser değerli soy metal iyonlarının

zenginleştirilmesi çalışılmıştır. Önce zenginleştirmede pH'nın etkisi incelenmiştir. Pd (II) için 4 ve 6 arasında kantitatif geri kazanım bulunmuş iken daha yüksek ve daha düşük pH'larda geri kazanım yüzdesinde azalma olduğu bulunmuştur. Elüent olarak 16 mL 6 M HCL (0,2 g tiyoüre içeren) çözelti ile % 96 geri kazanım elde edilmiştir. Matris etkisi olarak Fe(III), Al (III), Ca (II), Mg (II), In (II), Cu (II), Ni (II) ve Cr (III) iyonları 2 mg/L konsantrasyonda incelenmiştir [44].

Soylak ve Tüzen tarafından yapılan çalışmada Au (III), Pd (II), Pb (II) iyonlarının nikel (II) 9-5-metil-4-(2-tiyozolilazo)rezorsinol ile birlikte çöktürülerek zenginleştirilmesi ve ayrılmasını incelenmiştir. pH kompleksleştiricinin miktarı ve çözelti hacmi gibi faktörlerin etkisi incelenmiştir. Pd için tayin sınırı 2,1 ng/ml olarak bulunmuştur. Çalışmada zenginleştirme katsayısı 25 olarak bulunmuştur [45].

Tokalioğlu ve arkadaşları Pd dimetilglioksim kompleksinin silika jel üzerine adsorpsiyonu ile Pd (II) zenginleştirilmesi için bir metot geliştirmişlerdir. Asetonda 1 M HCl elüent olarak optimize edilmiştir. Tayin sınırı 1,2 ng/mL bulunmuştur. Optimum pH 4 de optimum elüent ve zenginleştirme katsayısı 75 bulunmuştur [34].

Nakajima ve arkadaşları tarafından dietilentriamin silika materyali ile paladyumun online zenginleştirilmesi incelenmiştir. 0,05 M tiyoüre çözeltisi elüent olarak kullanılmış, pH 1 de zenginleştirme çalışmaları yapılmış Pd (II) iyonu konsantrasyonunun ölçümü ICP-OES cihazı ile yapılmıştır [46].

Venkatesh ve Singh tarafından yapılan çalışmada 3,4 dihidroksibenzaldehit ve iminodiasetik asit bağlı silika jel, 2,3 dihidroksipridin 2(1-(3,4dihidroksifenil)metilden)amino)benzoik asit bağlı XAD-2 ve XAD-16 paladyum zenginleştirilmesi ile alevli AAS ile tayini için bir metot geliştirmişlerdir [47].

Paladyum (II) baskılı amino fonksiyonel silika jel sorbenti yüzey baskılama tekniği ile Pd (II)'nin zenginleştirilerek ICP-OES ile tayini için Zheng ve arkadaşları tarafından bir yöntem geliştirilmiştir. 3 aminopropiltrimetoksi silan yüzey baskılama tekniği ile silika jelle bağlanmıştır. Pd (II) adsorpsiyon kapasitesi baskılı ve baskılı

olmayan sorbent için sırasıyla 26,71 ve 10,13 mg/g olarak bulunmuştur. 3 M HCl içinde % 3 lük tiyoüre çözeltisinin 2 ml si uygun elüent olarak, uygun akış hızı olarak 1 mL/dakika, maksimum uygulanabilir çözelti hacmi 200 mL ve zenginleştirme katsayısı olarak 100 bulunmuştur. 0,36 ng/mL gözlenebilir sınırı olarak hesaplanmıştır [48].

Matsubara ve arkadaşları kuarterner ve tersiyer amin bağlı çeşitli polimerler kullanılarak Pd (II), Pt (IV) ve Au (III) ün temel metal iyonları bulunan çözeltiden geri kazanımını araştırmışlardır. 0,1 M 50 mL tiyoüre ile Amberlite IRA-35'den Pd (II) nin elüsyonunu % 97,7 olarak bulmuşlardır. Ayrıca temel metal iyonlarının geri kazanıma etkisini de araştırmışlardır [49].

Blokhin ve arkadaşları tiyoüre, tiyol ve polietilen poliamin fonksiyonel gruplu makro gözenekli reçineler ile Pd (II)' nin çok bileşenli klorür çözeltisinden geri kazanımını araştırmışlardır [50].

Li ve arkadaşları yeni makrogözenekli anyon reçinesi olan HHY-10A kullanılarak Pt ve Au nın zenginleştirilmesini araştırmışlardır. Asidite, akış hızı ve desorpsiyon ajanının konsantrasyonu incelenmiştir [51].

Salih ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada yapısında tiyoüre bulunan hidrojel sentezlenmiş ve diğer geçiş ve ağır metal iyonlarına göre değerli metaller için pH 0,5 de seçici olduğu bulunmuştur. Geliştirilen yöntem MTA-Türkiye tarafından üretilen ve altın içeriği sertifikalı olan MTA-AU kodlu jeolojik materyale uygulanmıştır [1].

Ojeda ve arkadaşları [1,5-Bis(2-piridil)-3-sülfonil metilen tiyocarbonhidrazit grubunu anyon değişim reçinesi (Dowex 1 X8-200) üzerine immobilize ederek Pd (II) zenginleştirilmesinde kullanılmış, Pd (II) elüsyonu 4 M HNO₃ yapılmış GFAAS Pd (II) tayinin için kullanılmıştır [52].

Liu ve arkadaşları amidinotiyoüre immobilize edilmiş cam boncuklarını altın ve paladyumun online sorpsiyonu ve zenginleştirilmesi amacıyla kullanmışlardır. Au ve Pd 0,5 M HCl çözeltisinden tamamen reçine üzerine adsorplanmış ve tiyoüre

çözeltisi ile elüe edilmiştir. 2000 mg/L konsantrasyondaki ve 20000 mg/L konsantrasyondaki anyonlar Au ve Pd tayininde girişim yapmadıkları bulunmuştur [53].

Sanchez ve arkadaşları trizobütilfosfinsülfür fonksiyonel grubu içeren yeni bir makro gözenekli sentezlemiş, karakterize etmiş ve Au ve Pd adsorpsiyonu için kullanmışlardır. Polimerin yapısının Au (III) ve Pd (II) kapasitesine etkilerini araştırmışlardır [54].

Park ve arkadaşları Amberlite IRC 718 şelat reçinesinin Pd, Pt ve Au'nun ağır metal iyonlarından ayrılması ve zenginleştirilmesi için bir metot geliştirmişlerdir. Çalışmada çözelti pH in ve HCl konsantrasyonunun Au,Pt ve Pd iyonlarının Amberlite IRC 718 üzerine adsorpsiyonuna etkisi incelenmiştir. Ayrıca Au, Pt ve Pd iyonlarının desorpsiyonuna tiyoüre konsantrasyonuna etkisi çözelti akış hızının adsorpsiyuna etkisi incelenmiştir. Çözelti pH nın 1 olduğu durumda Pd (II) iyonu için adsorpsiyonun kapasitesi 0,55 mmol/g olarak bulunmuştur [55].

Dutta ve arkadaşları tarafından ditiyooksamit bağlı polistirendivinilbenzen polimeri eser miktardaki Pd (II) nin katı faz ekstraksiyon tekniği ile zenginleştirilmesi ve ayrılması araştırılmıştır. Bu çalışmada deneyler beç ve kolon yöntemi ile yapılmıştır. Reçinenin miktarı pH nın etkisi denge zamanı metal iyonlarının sorpsiyonu ve desorpsiyonu incelenmiştir. Paladyumun maksimum adsorpsiyon kapasitesi pH 6 da 0,10 mmol/g olarak bulunmuştur [56].

Saitoh ve arkadaşları trioktilamin emdirilmiş polistirendivinilbenzen poroz reçinesini değerli metallerin sudan adsorpsiyonu için bir yöntem geliştirmişlerdir. Au, Pt ve Pd iyonları hidroklorik asit çözeltilerinden hazırlanan reçine üzerine ekstrakte edilmiştir. 30 mL/dak. akış hızına kadar kantitatif geri kazanımlar elde etmişlerdir [57].

Pohl ve arkadaşları Duolite GT-73 reçinesinin ICP-AES tayininden önce altın ve paladyumun zenginleştirilmesi amacıyla kullanılabilirliğini araştırmışlardır. Makro gözenekli iyon değişim reçinesi 16-50 mesh büyüklüğünde, çapraz bağlı polistren

esaslđ olup ve tiyol fonksiyonel grubu içermekte olup Supelco (USA)'dan satın alınmıştır [58].

2.3. Çalışmanın Amacı

Bu çalışmada literatürde bulunmayan bis(3-aminopropil)amin bağlı silika jel sentezlenerek Pd (II) iyonlarının zenginleştirme şartları araştırıldı. Pd (II) iyonunun sentezlenen modifiye silika jel üzerinde adsorpsiyonu incelendi. Ayrıca Pd (II) iyonunun ağır metal iyonlarından ayrılması kesikli ve kolon yöntemiyle araştırıldı. Sonuçta geliştirilen yöntem, kullanılmış oto katalizöründen Pd (II) iyonlarının geri kazanılması için uygulandı. Ayrıca paladyum tayini amacıyla standart referans cevhere uygulandı.

BÖLÜM 3. MATERYAL VE METOT

3.1. Kullanılan Cihazlar

Bu çalışmada Pd (II) analizlerinde Shimadzu marka AA-6701F model alevli atomik absorpsiyon spektrometresi cihazı kullanıldı. Ölçümlerde yakıt olarak hava-asetilen karışımı kullanıldı. Alevli atomik absorpsiyon spektrometresinde (AAS) elementlerin ölçüm koşulları Tablo 3.1 de gösterildi.

Tablo 3.1 Alevli atomik absorpsiyon spektrometresinde elementlerin ölçüm koşulları

Element	Dalga boyu (nm)	Slit Aralığı (nm)	Lamba Akımı (mA)	Asetilen Akış Hızı (L / dak.)
Pd	244,8	0,5	10	1,8
Fe	248,3	0,2	12	1,8
Cu	324,8	0,5	6	1,8
Ni	232,0	0,2	12	2,2

Modifiye edilen silika jelin FT-IR ölçümleri Shimadzu marka fourier transform infrared (FT-IR) cihazı ile alındı ve modifiye silika jelde bulunan karbon, hidrojen ve azot elementel analizleri LECO marka CHNS-932 model cihaz ile ODTÜ Merkezi Laboratuvarında yapıldı. Çalışmalar boyundaki pH ölçümlerinde Schott marka CG 840 model pH metre kullanıldı.

3.2. Kullanılan Kimyasallar

Çalışmada kullanılan Pd, Fe, Ni ve Cu elementlerinin çözeltileri atomik absorpsiyon spektrometresinin standart çözeltilerinin gerekli oranlarda seyreltilmesi ile

hazırlandı. Kullanılan diğer çözeltiler ise ilgili maddelerin gerekli miktarlarda alınıp çözülerek hazırlandı.

Merck marka olan silika jel, 3-kloropropiltrimetoksisilan, % 37 lik HCl, etanol, dietileter, trietilamin herhangi bir saflaştırma yapılmadan kullanıldı.

Modifiye silika jelin sentezinde kullanılan Merck marka olan toluen saflaştırılıp kurutulduktan sonra kullanıldı.

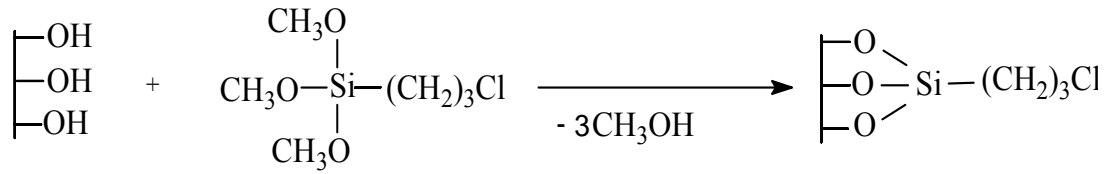
Toluenin saflaştırılması için bir litre toluen üç kere 25 mL sülfat asidiyle çalkalanıp sodyum karbonatın derişik çözeltisiyle iyice yıkandı ve fosfor pentaoksit üzerinden destillendi.

3.3. Deneysel Yöntem

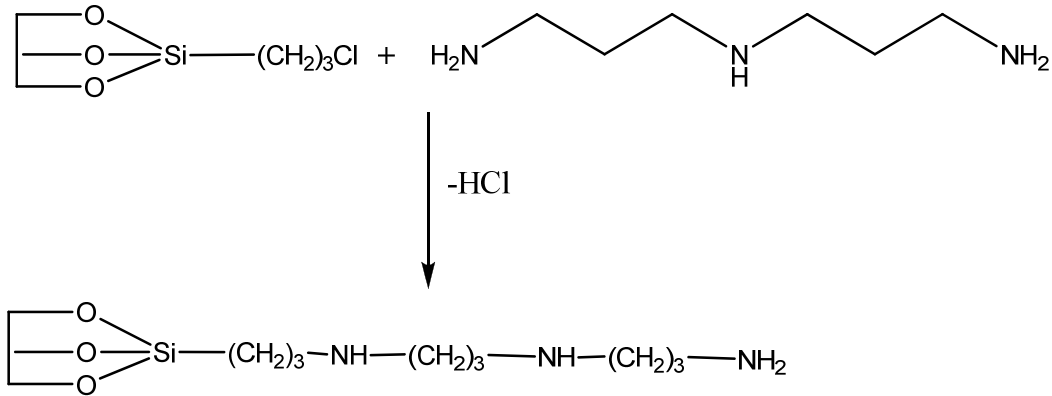
Bis(3-aminopropil)amin bağı silika jel sentezlenerek Pd (II) elementinin zenginleştirilme şartları ve adsorpsiyon kapasitesi araştırıldı. Deneysel çalışmada belirlenen en uygun koşullarda Pd (II) elementinin miktarı hem zenginleştirme yapılarak tayin edildi hem de adsorpsiyon kapasitesi tespit edildi.

3.3.1. Bis(3-aminopropil)amin bağı silika jelin hazırlanması

10 g silika jel 6 M HCl de 4 saat refluks edildi, daha sonra süzülerek süzüntüde klor gelmeyene kadar deiyonize saf su ile yıkandı. Klorun olup olmadığı gümüş nitrat çözeltisiyle kontrol edildi. Klor gelmediği tespit edildikten sonra yıkanan silika jel 24 saat 150 °C de kurutuldu. 9 g aktifleştirilmiş silika jel 50 mL saflaştırılmış ve kurutulmuş olan toluen içinde konuldu ve üzerine 8 mL 3-kloropropiltrimetoksisilan ilave edilerek yirmi dört saat 90 °C de mekanik karıştırıcı ile karıştırıldı. Bu işlem sonucunda elde edilen ürün olan 3-kloropropil bağı silika jeldir. Bu ürün süzüldü ve sırasıyla toluen, etanol ve dietileter ile yıkayıp 60 °C de 6 saat kurutuldu. Burada oluşan reaksiyon şöyle yazılabilir.



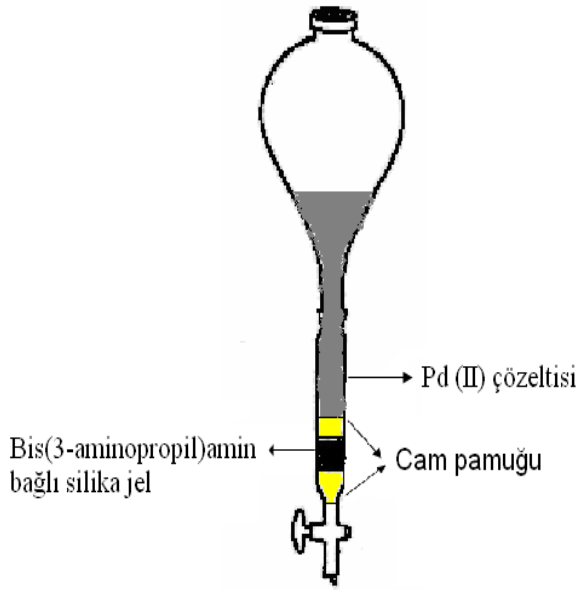
Daha sonra 8 g 3-Kloropropil bağı silika jel 12,5 mL trietilamin ve 10 mL bis(3-aminopropil)amin bileşiği 100 mL kurutulmuş toluen içinde 24 saat süre ile mekanik karıştırıcı ile 90°C de karıştırıldı. Reaksiyon sonucu elde edilen ürün olan bağı silika jel süzülerek sırasıyla toluen, etanol ve dietileter ile yıkandıktan sonra 60 °C de 4 saat süreyle kurutuldu. Bis(3-aminopropil)amin ile 3-kloropropil bağı silika jelin reaksiyonu şöyle yazılabilir.



3-Kloropropil ile bis(3-aminopropil)amin bağı silika jel infrared spektroskopisi ve elementel analizleri yapılarak karakterize edildi.

3.3.2. Zenginleştirme deneyleri

Pd (II) elementinin zenginleştirilmesinde bir tarafı şilifli diğer tarafına musluk bulunan 8 mm çapında 15 cm uzunluğunda cam kolon kullanıldı. Kolonun şilifli olan üst kısmına geçirilecek çözeltinin konulacağı bir balon takıldı. Kolonun alt tarafına silika jeli tutması için cam pamuğu yerleştirildi ve bunun üzerine de modifiye edilen silika jel konuldu. Silika jelin stabilizasyonunu ve çözeltinin düzenli geçişini sağlamak için silika jelin üzerine yine çok az miktarda cam pamuğu konuldu. Bu şekilde hazırlanmış kolon düzeneği Şekil 3.1 de gösterildi.



Şekil 3.1 Pd (II) nin zenginleştirilmesinde kullanılan düzenek

Çözeltinin geçirilmesini sağlamak için, kolonun alt ucuna peristaltik pompa bağlandı. Bu amaçla, Ismatec marka ISM597M model, 0-600 devir/dak. aralığında çalışabilen peristaltik pompa kullanıldı.

Modifiye edilen silika jelden 1,0 g alınıp kolona yerleştirildi. Kolon 100 mL deiyonize su ile yıkandı. Belirli pH, hacim ve konsantrasyondaki çözeltiler belirli akış hızında kolondan geçirildi. Kolonda adsorplanan Pd (II) uygun bir çözelti ile elüe edildi. Elüsyon çözeltisindeki element miktarı AAS ile ölçüm yapılarak tayin edildi. Ölçüm sonuçlarından % geri kazanım (% R) hesaplandı. Kolon çalışmasında çözeltideki metal iyonunun adsorplanmasında etkili olan çözeltinin pH sı, çözeltideki matriks iyonları ve konsantrasyonları, çözeltinin kolondan geçiş hızı (akış hızı), çözeltinin hacmi, modifiye silika jelde adsorplanan iyonların geri alınmasında etkili olan elüsyon çözeltisi türü, hacmi, konsantrasyonu gibi faktörlerin geri kazanıma etkisi incelendi. Pd (II) iyonu için bis(3-aminopropil)amin bağlı modifiye silika jel ile optimum zenginleştirme şartları tespit edildi. Ayrıca optimum şartlar altında Pd (II) zenginleştirme deneyleri sekiz kez tekrar edilerek yöntemin güvenilirliği araştırıldı. Pd (II) çözeltilerinin pH'ları HCl ve NaOH ile ayarlandı.

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

$$\%R = \frac{q_c}{q_s} \cdot 100 \quad (3.1)$$

eşitliği ile hesaplandı. Burada; q_s eser elementin numunedeki miktarı, q_c ise elüattaki miktardır.

Modifiye silika jelin adsorpsiyon kapasitesini tespit etmek amacıyla kesikli yöntem (beç yöntemi) kullanıldı. Bu yöntemde Nüve marka ST 402 model çalkalamalı su banyosu kullanıldı. Bu yöntemde çözeltideki metal iyonunun adsorplanmasına çözeltilinin karıştırma süresi, başlangıç konsantrasyonu, ağır metal karışımını gibi faktörlerin etkisi incelendi. Adsorpsiyon verileri Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermine uygulanarak modifiye silika jelin adsorpsiyon kapasitesi Langmuir izoterminden hesaplandı.

3.3.3. Standart referans maddede Pd tayini

Güney Afrika'dan temin edilen SARM7-B kodlu standart referans madde olan platin cevherinde geliştirilen zenginleştirme metodu kullanılarak paladyum tayin edildi. Referans madde olarak kullanılan bu cevherin bileşimi Tablo 3.2 de verildi. Cevherde bulunan paladyum miktarı ise $1,54 \pm 0,032$ mg/kg olarak verilmiştir.

Cevher çok ince toz halinde öğütülmüş olarak hazırlanmış olduğundan çözündürme işleminden önce tekrar öğütülmemiştir. 2,00 g tartım alınarak 40 mL üç kısım HNO_3 ve bir kısım HCl karışımında soğukta 6 saat karıştırıldı. Sonra kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Bu işlem iki defa tekrar edildi. Elde edilen kütleye 1/1 oranında HCl ve HNO_3 asit karışımından 20 mL ilave edilerek 2 saat 60-70 °C de karıştırıldıktan sonra yine kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Sonra % 10 luk HCl çözeltisinden 30 mL ilave edilerek ısıtıldı ve sıcak olarak süzme yapıldı. Elde edilen çözeltilinin pH sı, kullanılan modifiye silika jel için tespit edilen optimum pH ya NaOH çözeltisi ile ayarlanarak çözeltilinin hacmi 100 mL ye tamamlandı. Çözelti, daha önceki çalışmalarda tespit edilen optimum şartlarda zenginleştirildikten sonra Alevli AAS ile paladyum miktarı ölçüldü.

Tablo 3.2 Platin cevherinin bileşimi

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

3.3.4. Kullanılmış oto katalizöründen Pd geri kazanımı

Kullanılmış oto katalizörü çok ince olarak öğütüldükten sonra 600 °C de 2 saat süreyle piroliz edildi. 2,00 g tartım alınarak 40 mL üç kısım HNO₃ ve bir kısım HCl karışımında soğukta 6 saat karıştırıldı. Sonra kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Bu işlem iki defa tekrar edildi. Elde edilen kütleye 1/1 oranında HCl ve HNO₃ asit karışımından 20 mL ilave edilerek 2 saat 60-70 °C de karıştırıldıktan sonra yine kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Sonra % 10 luk HCl çözeltisinden 30 mL ilave edilerek ısıtıldı ve sıcak olarak süzme yapıldı. Elde edilen çözeltinin pH sı 1,0 a NaOH çözeltisi ile ayarlanarak çözeltinin hacmi 250 mL ye tamamlandı. Bu çözeltiden alınan 25 mL lik kısım, daha önceki çalışmalarda tespit edilen optimum şartlarda kolondan geçirilerek 5 mL hacmindeki 1M HCl içerisinde % 1,0 tiyoüre çözeltisi ile elüe edilerek Pd geri kazanımı hesaplandı. Yine aynı şekilde hazırlanan çözeltiden Pd geri kazanımı kesikli yöntem kullanılarak araştırıldı.

Burada kullanılmış oto katalizöründeki paladyumun tamamen çözünüp çözünmediği incelenmemiş olup, bu çalışmada amaç bir atık olan oto katalizörünün asit karışımı ile çözüldürülmesiyle elde edilen çözeltiden paladyumun geri kazanılmasının geliştirilen yöntemle başarılıp başarılmayacağını incelemektir.

BÖLÜM 4. SONUÇLAR

4.1. Modifiye Edilmiş Silika Jelin Karakterizasyonu

4.1.1. Modifiye edilmiş silika jelde elementel analiz

Bis(3-aminopropil)amin bağlı silika jelde karbon, azot ve hidrojen tayini elementel analiz cihazı ile yapıldı ve Tablo 4.1 de verildi.

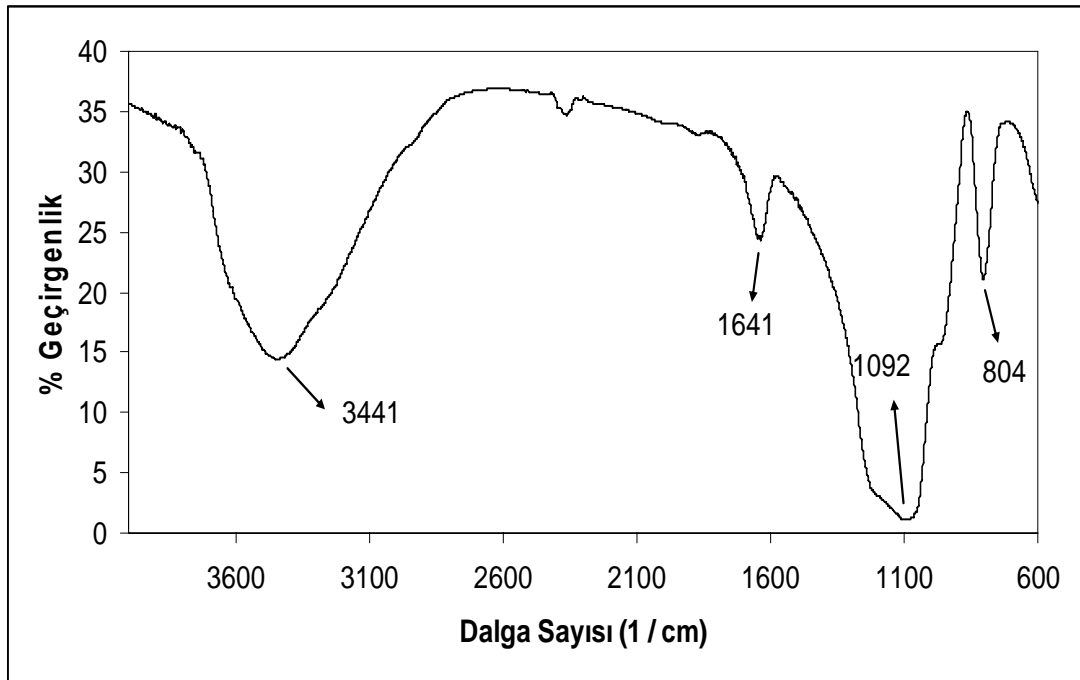
Tablo 4.1. Modifiye silika jellerde C, H, N elementlerinin miktarları

Madde	% Karbon	% Azot	% Hidrojen
3-Kloropropil-Silika jel	3,44	-	1,46
Bis(3-aminopropil)amin-Silika jel	7,68	2,52	2,31

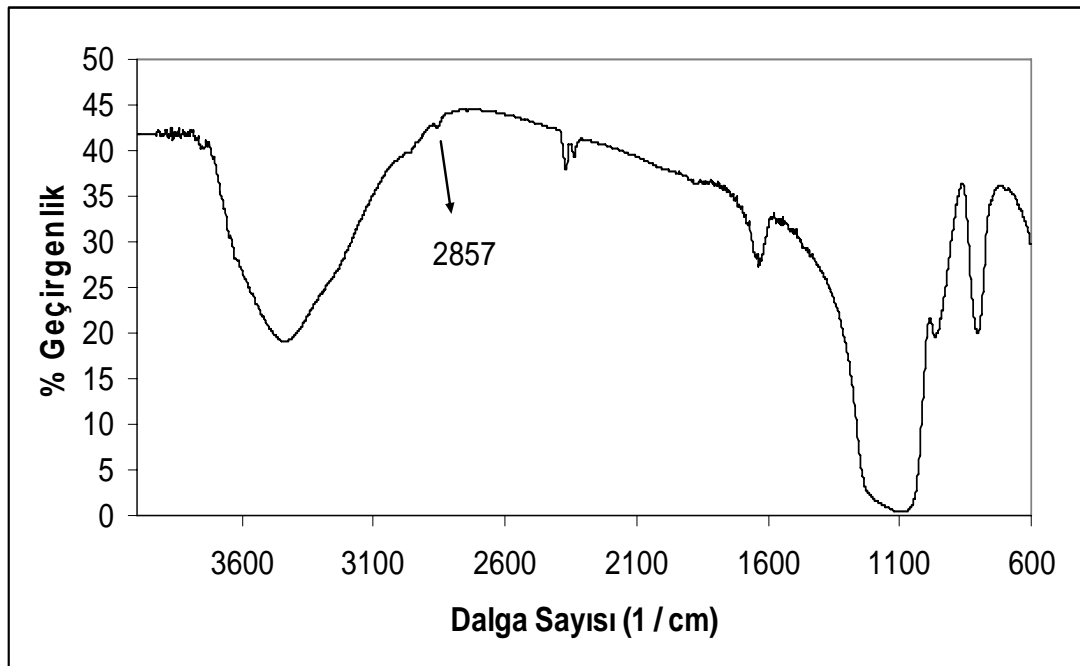
Bis (3-aminopropil)amin bağlı silika jele ait elementel analiz sonuçlarından azot miktarı esas alınarak modifiye silika jelin gramı başına 0,60 mmol bis(3-aminopropil)amin grubunun bağlandığı hesaplandı.

4.1.2. Saf ve modifiye silika jelin infrared spektrumları

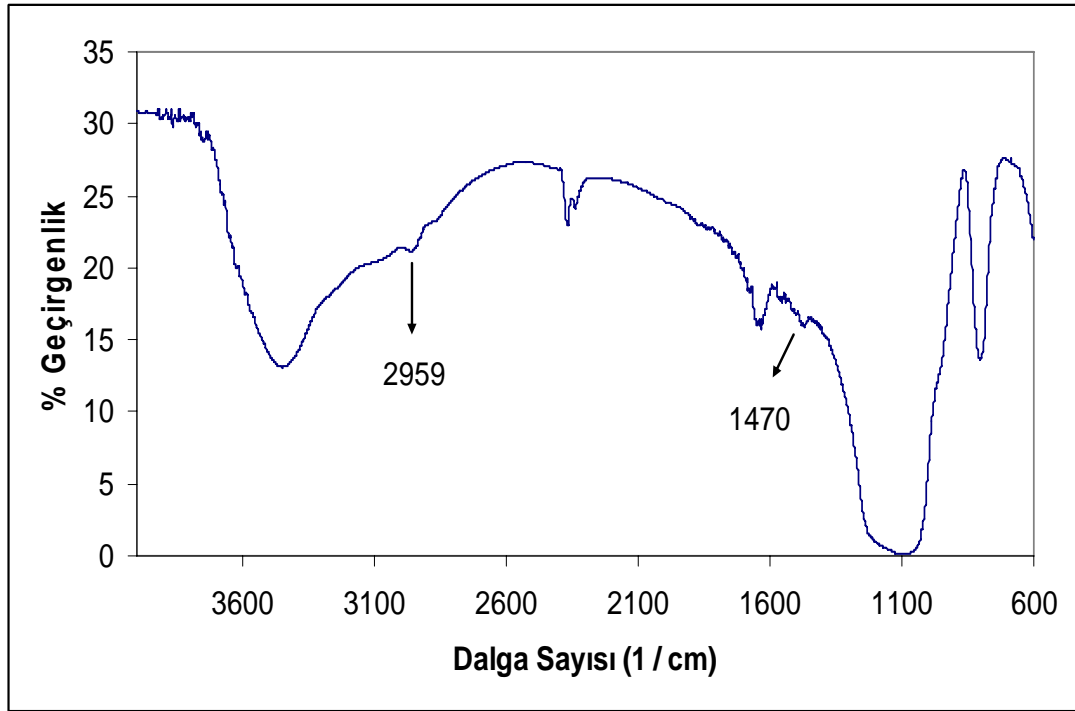
Aktive edilmiş saf silikajelin, 3-kloropropil ve bis (3-aminopropil)amin bağlı silika jellerin FT-IR spektrumu sırasıyla Şekil 4.1, Şekil 4.2 ve 4.3 de verilmiştir. Şekil 4.1 de verilen silika jelin spektrumu incelendiğinde 804 ve 1092 cm^{-1} dalga sayılarında Si-O-Si pikleri, 1641 ve 3441 cm^{-1} de ise O-H pikleri görülmektedir. Şekil 4.2 de verilen spektrum incelendiğinde 2857 cm^{-1} de ise C-H pikleri görülmektedir. Şekil 4.3 de ise 2959 cm^{-1} de ise C-H pikleri, 1470 cm^{-1} de N-H deformasyon pikleri görülmektedir.



Şekil 4.1. Saf silikanın FT-IR spektrumu



Şekil 4.2. 3-kloropropil silikanın FT-IR spektrumu



Şekil 4.3. Bis(3-amino propil)amin bağlı silikanın FT-IR spektrumu

4.2. Bis(3-aminopropil)amin Bağlı Silika Jel ile Yapılan Zenginleştirme Çalışmaları

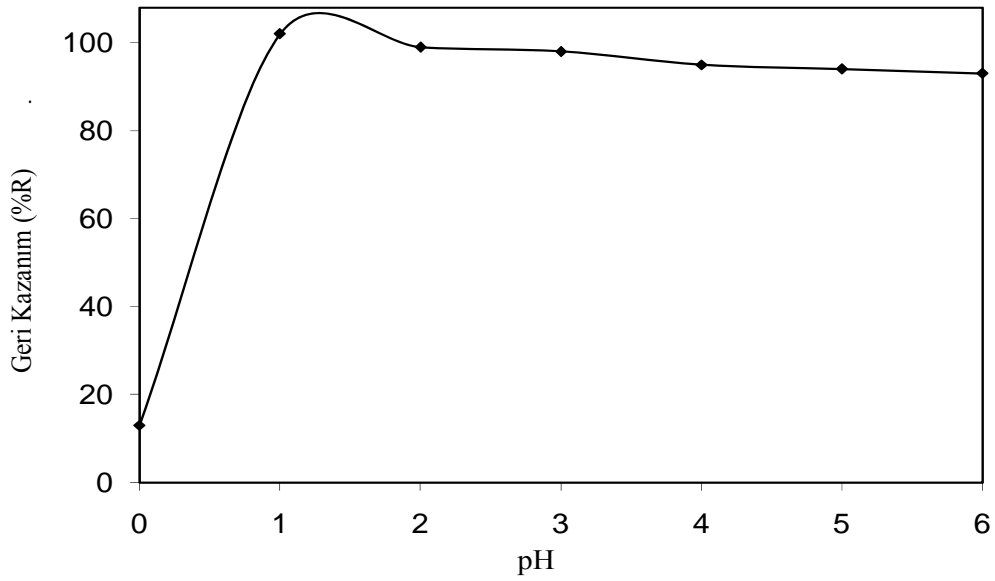
4.2.1. pH etkisi

Modifiye silika jel ile paladyum (II) adsorpsiyonunda pH'nın etkisini incelemek amacıyla 0,8 mg/L konsantrasyonda ve 25 mL hacminde değişik pH'larda çözeltiler hazırlandı. Bu çözeltilerin her biri 5 mL/dak. akış hızında kolondan geçirilerek silika jel üzerinde tutulan paladyum (II) iyonları 10 mL hacminde 1 M HCl içinde % 0,1 tiyoüre çözeltisi ile elüe edildi. Elde edilen elüsyon çözeltileri 10 mL lik balon jodede toplandı ve AAS ile ölçüm yapıldı. Elde edilen sonuçlar bir tablo halinde Tablo 4.2.de verildi.

Tablo 4.2. pH'nın paladyum (II) geri kazanımına etkisi

pH	Geri kazanım (%R)
0	13±5
1,0	102 ±2
2,0	99±2
3,0	98±2
4,0	95±2
5,0	94±2
6,0	93±2

Adsorpsiyon üzerine pH'nın etkisini daha iyi görebilmek amacıyla elde edilen değerler yardımıyla çizilen grafik Şekil 4.4 de gösterildi.



Şekil 4.4. Paladyum (II) geri kazanımının pH ile değişimi

Paladyum (II) geri kazanımının pH ile değişimi sonuçları incelendiğinde, Pd (II) iyonlarının geri kazanımının pH 1,0 ile 4,0 arasında kantitatif düzeyde olduğu görülmektedir. Fakat bundan sonraki deneyler, diğer ağır metal iyonlarının adsorplanmaması için en asidik pH olan 1,0 da çalışıldı.

4.2.2. Elüsyon çözeltisinin geri kazanıma etkisi

Kolonda modifiye silika jelde adsorplanan paladyum (II) yi daha küçük hacimdeki bir çözeltiliye almak amacıyla çeşitli asit çözeltileri ve farklı konsantrasyonlarda oluşturan tiyoüre ile hidroklorik asit çözeltileri denendi. Bu amaçla 25 mL hacminde 0,8 mg/L konsantrasyonda ve pH sı 1,0 olan paladyum (II) çözeltileri hazırlanarak 5 mL/dak. akış hızında kolondan geçirildi. Kolonda adsorplanan paladyum (II) değişik konsantrasyondaki HCl içinde tiyoüre, HNO₃ ve HCl çözeltileri ile elüe edildi ve 10 ya da 5 mL lik balon jodede toplandı. Ele geçen çözeltilerin analizleri sonucunda geri kazanım verimleri hesaplanarak bir tablo halinde Tablo 4.3 de verildi.

Tablo 4.3. Elüsyon çözeltisinin paladyum (II) geri kazanımına etkisi

Elüsyon Çözeltisi	Çözelti Hacmi (mL)	Geri Kazanım (% R)
1,0 M HCl içinde % 1,0 Tiyöüre	10	102 ± 2
1,0 M HCl içinde % 0,1 Tiyöüre	10	99 ± 2
0,1 M HCl içinde % 0,1 Tiyöüre	10	101 ±2
0,1 M HCl içinde % 1,0 Tiyöüre	10	102 ±2
0,5 M HCl	10	13± 3
1,0 M HCl	10	55 ± 3
0,5 M HNO ₃	10	24 ± 2
1,0 M HCl içinde % 1,0 Tiyöüre	5	95 ± 2
0,1 M HCl içinde % 1,0 Tiyöüre	5	89 ± 2

Sonuçlar incelendiğinde elüsyon çözeltisi olarak en uygun elüent çözeltisinin HCl içindeki tiyoüre çözeltilerinin olduğu görülmektedir. 0,1 yada 1,0 M HCl içindeki % 1,0 lik ya da 0,1 lik çözeltilerin 10 mL si ile kantitatif geri kazanım elde edilirken, elüent hacminin 5 mL ye düşürülmesi halinde ise 1,0 M HCl içinde % 1,0 tiyoüre çözeltisi ile kantitatif geri kazanım elde edilmiştir.

4.2.3. Akış hızının etkisi

Çalışma çözeltisinin kolondan akış hızının paladyum (II) nin adsorplanmasına etkisini incelemek amacıyla, 0,8 mg/L konsantrasyonda 25 mL hacminde pH sı 1,0 olan çözeltiler hazırlandı. Bu çözeltiler değişik akış hızlarında kolondan geçirildi. Kolonda silika jelde adsorplanan paladyum (II) 10 mL hacmindeki 1,0 M HCl içinde % 0,1 tiyoüre ile elüe edilerek ele geçen çözelti 10 mL lik balon jodede toplandı. Bu çözeltilerde yapılan ölçümler sonunda geri kazanım değerleri hesaplanarak Tablo 4.4 de verildi.

Tablo 4.4. Akış hızının paladyum (II) geri kazanımına etkisi

Hız (mL/dak.)	Geri Kazanım (%R)
1	99 ±2
5	102 ± 2
10	101 ± 2
15	101 ± 3
20	100 ±3

Paladyum (II) geri kazanımının akış hızı ile değişimi sonuçları incelendiğinde, akış hızının paladyum (II) nin adsorplanmasını pek önemli derecede etkilemediği, büyük akış hızlarında bile yüksek bir % geri kazanım verimi elde edildiği görülmektedir. Daha sonraki çalışmalarda, hem deneyin kontrolünün sağlanabilmesi hem de olabildiğince yüksek verim elde etmek için 5 mL/dak.lık akış hızı kullanıldı.

4.2.4. Çözelti hacminin geri kazanıma etkisi

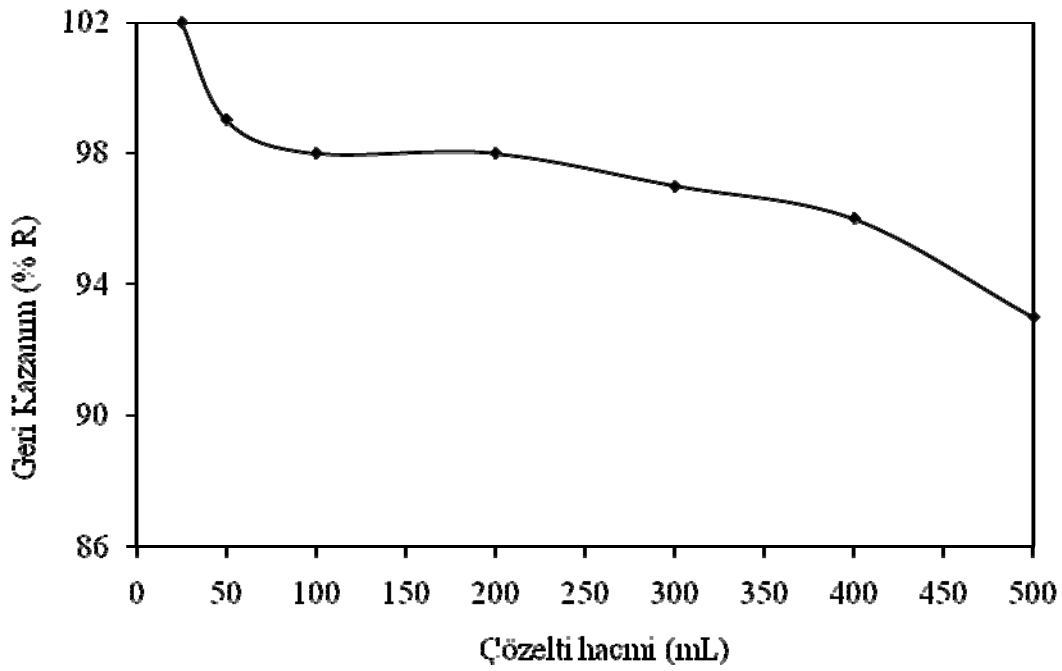
Çözelti hacminin geri kazanıma etkisini incelemek amacıyla 0,020 mg paladyum (II) içeren değişik hacimde pH sı 1,0 olan çözeltiler hazırlandı. Bu çözeltiler 5 mL/dak. akış hızında kolondan geçirilerek zenginleştirme yapıldı. Daha sonra, 10 mL hacmindeki 1,0 M HCl içinde % 0,1 tiyoüre çözeltisi ile elüe edilerek 10 mL lik balon jodede toplandı. Toplanan bu çözeltilerde AAS ile ölçüm yapılarak elde edilen sonuçlar yardımıyla geri kazanım yüzdeleri hesaplandı. Bulunan sonuçlar Tablo 4.5. de verildi.

Tablo 4.5. Çözelti hacminin pallayum (II) geri kazanımına etkisi

Hacim (mL)	Geri Kazanım (% R)
25	102 ± 2
50	99 ± 2
100	98 ± 2
200	98 ± 2
300	97 ± 2
400	96± 3
500	93 ±3

Aynı miktarda paladyum içeren farklı hacimdeki çözeltilerde elde edilen geri kazanım yüzde değişimleri Şekil 4.5 de gösterildi.

Çözelti hacmi ile paladyum (II) geri kazanım değişimi sonuçları incelendiğinde çözelti seyreltikçe yani hacmi arttırıldığı zaman geri kazanım yüzdesinde hafif bir azalma göze çarpmakta, çözelti hacminin 500 mL olması durumunda % 93 e kadar düşmektedir. Fakat Pd (II) iyonlarının kantitatif geri kazanımı için maksimum uygulanabilir çözelti hacmi 400 mL olarak bulundu.



Şekil 4.5. Çözelti hacmi ile paladyum (II) geri kazanımının değişimi

4.2.5. Matris iyonlarının geri kazanıma etkisi

Matriks iyonlarının paladyum (II) geri kazanımına etkisini incelemek amacıyla 25 mL hacminde 0,8 mg/L konsantrasyonda paladyum (II) içeren çözeltilere değişik miktarlarda tuzları halinde sodyum, potasyum, magnezyum, kalsiyum, bakır ve demir katyonları ilave edilerek bir seri çözeltiler hazırlandı. Ayrıca bu çözeltilerin pH ları 1,0 e ayarlanarak 5 mL/dak. akış hızında kolondan geçirildi. Kolonda tutulan Pd (II) iyonları 10 mL hacmindeki elüent çözeltisi ile 10 mL lik balon jode toplandı. Bu çözeltilerde AAS ile ölçüm yapılarak bulunan sonuçlarla geri kazanım yüzdeleri hesaplandı ve sonuçlar Tablo 4.6 da verildi.

Matriks iyonlarının paladyum (II) geri kazanımına etkisi sonuçları incelendiğinde, yalnızca 20000 mg/L konsantrasyondaki klorür Pd (II) iyonlarının geri kazanımını kantitatif geri kazanma sınırının altına düşürmekte olduğu, diğer iyonlarının ise önemli derecede etkilemediği görülmektedir.

Tablo 4.6. Matris iyonlarının paladyum (II) geri kazanımına etkisi

Matris İyonu	Bileşiği	Konsantrasyon (mg/L)	Geri Kazanım (%R)
Sodyum	NaCl	5000	101 ± 1
		10000	100 ± 2
Potasyum	KCl	1000	100 ± 1
		2000	102 ± 2
Kalsiyum	Ca(NO ₃) ₂	500	102 ± 2
		1000	100 ± 2
Magnezyum	MgSO ₄	500	100 ± 2
		1000	99 ± 1
Klorür	NaCl	10000	95 ± 2
		20000	88 ± 2
Nitrat	Ca(NO ₃) ₂	1000	100 ± 1
Sülfat	MgSO ₄	1000	101 ± 3
Fosfat	K ₂ HPO ₄	1000	98 ± 2
Bakır	CuSO ₄	1000	101 ± 2
Nikel	NiSO ₄	1000	102 ± 2
Demir	FeCl ₃	1000	101 ± 2

4.2.6. Zenginleştirme yönteminin analitiksel özellikleri

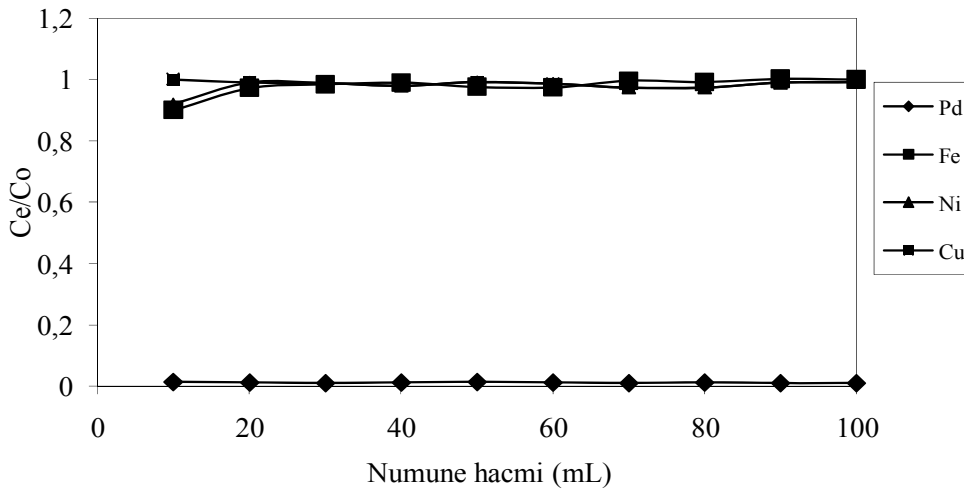
Paladyum (II) iyonunun zenginleştirilmesi için optimum şartlar; çözelti akış hızı; 5 mL/dak., çözelti pH sı; 1,0, elüent; 5 mL 0,1M HCl içinde %1 tiyoüre çözeltisi, uygulanabilir maksimum çözelti hacmi; 400 mL olarak belirlendi. Optimum şartlarda geri kazanım veriminin tekrarlanabilirliği araştırıldı. Bu amaçla sekiz ayrı zenginleştirme yapılarak % 95 güven seviyesinde geri kazanım verimleri hesaplandı ve % 95 ± 2 olarak bulundu.

Ayrıca kolon art arda 30 kez zenginleştirme yapıldı ve paladyumun % geri kazanım değerinde önemli bir azalma olmadığı görüldü.

Gözlenebilme sınırlarını tespit etmek amacıyla kör (blank) çözeltide AAS ile 21 defa ölçüm yapılarak bu ölçümlerin standart sapmaları hesaplandı. Gözlenebilme sınırı, % 95 güven seviyesinde ve standart sapmalarının 3 katına karşılık gelecek konsantrasyon olarak alınarak cihaza ait gözlenebilme sınırları (enstrümental gözlenebilme sınırı) hesaplandı. Geliştirilen yöntem ile analitiksel gözlenebilme sınırı ise, cihaza ait gözlenebilme sınırının uygulanabilir zenginleştirme katsayısı olan 80'e bölünmesiyle elde edildi. Enstrümental gözlenebilme sınırı 28,5 µg/L, analitiksel gözlenebilme sınırı ise 0,36 µg/L olarak bulundu [38, 59, 60].

4.2.7. Kolonda Pd(II) nin seçimli adsorpsiyonu

pH sı 1,0 olan 5 mg/L konsantrasyonda Pd (II), Cu (II), Ni (II) ve Fe (III) iyonlarını içeren 100 mL hacminde çözelti hazırlandı. Bu çözelti 1,0 g modifiye silika ile doldurulmuş kolondan 5 mL/dak akış hızında geçirildi. Kolondan geçen çözeltiler 10 mL lik balon jöjelerde toplandı. Bu çözeltilerde tüm metal iyonlarının konsantrasyonu alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile ölçüldü ve her bir metal iyonunun denge konsantrasyonunun başlangıç konsantrasyonuna oranı hesaplandı. Sonuçlar Tablo 4.7 de gösterildi.



Şekil 4.6. Kolonda Pd (II) nin seçimli adsorpsiyonu (5 mg/L Pd (II), Cu (II), Ni (II) ve Fe (III))

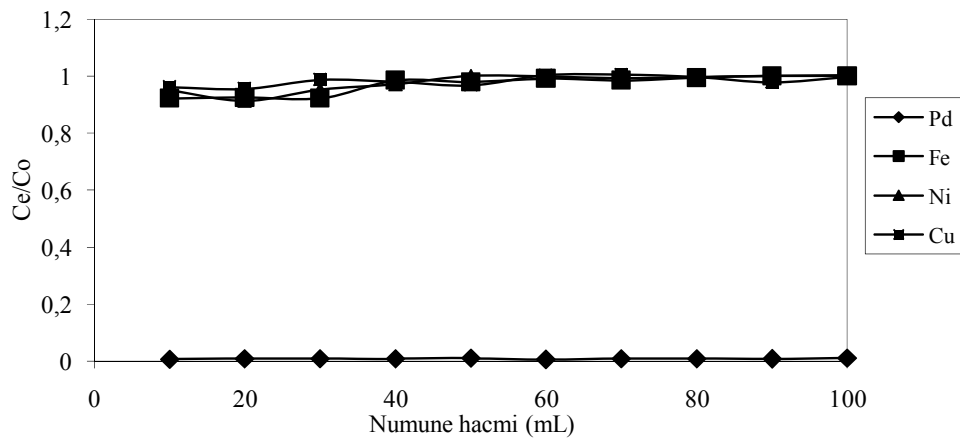
Tablo 4.7. 5 mg/L başlangıç konsantrasyonunda Pd (II), Cu (II), Ni (II) ve Fe (III) iyonlarının kolon adsorpsiyonu

Çözelti hacmi	Denge konsantrasyonu (Ce)				Ce/Co			
	Pd	Fe	Ni	Cu	Pd	Fe	Ni	Cu
10 mL	0,07	4,50	4,60	5,00	0,014	0,900	0,920	1,000
20 mL	0,06	4,86	4,95	4,95	0,012	0,972	0,990	0,990
30 mL	0,05	4,92	4,94	4,94	0,010	0,984	0,988	0,988
40 mL	0,06	4,95	4,90	4,90	0,012	0,990	0,980	0,980
50 mL	0,07	4,88	4,96	4,96	0,014	0,976	0,992	0,992
60 mL	0,06	4,87	4,93	4,93	0,012	0,974	0,986	0,986
70 mL	0,05	4,98	4,87	4,87	0,010	0,996	0,974	0,974
80 mL	0,06	4,96	4,87	4,87	0,012	0,992	0,974	0,974
90 mL	0,05	5,00	4,95	4,95	0,010	1,000	0,990	0,990
100 mL	0,05	5,00	4,96	4,96	0,010	1,000	0,992	0,992

pH sı 1,0 olan 25 mg/L konsantrasyonda Pd (II), Cu (II), Ni (II) ve Fe (III) iyonlarını içeren 100 mL hacmindeki çözelti hazırlandı. Bu çözelti 1,0 g modifiye silika jel ile doldurulmuş kolondan 5 mL/dak. akış hızında geçirildi. Kolondan geçen çözeltiler 10 mL lik balon jelerde toplandı. Bu çözeltilerde tüm metal iyonlarının konsantrasyonu alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile ölçüldü ve her bir metal iyonunun denge konsantrasyonunun başlangıç konsantrasyonuna oranı hesaplandı. Sonuçlar Tablo 4.8 de gösterildi.

Tablo 4.8. 25 mg/L başlangıç konsantrasyonunda Pd (II), Cu (II), Ni (II) ve Fe (III) iyonlarının kolon adsorpsiyonu

Çözelti hacmi	Denge konsantrasyonu (Ce)				Ce/Co			
	Pd	Fe	Ni	Cu	Pd	Fe	Ni	Cu
10 mL	0,15	23,04	23,75	24,02	0,006	0,9216	0,9500	0,9608
20 mL	0,23	23,11	22,83	23,87	0,009	0,9244	0,9132	0,9548
30 mL	0,23	23,04	23,81	24,66	0,009	0,9216	0,9524	0,9868
40 mL	0,19	24,61	24,28	24,47	0,008	0,9844	0,9712	0,9788
50 mL	0,26	24,48	25,00	24,18	0,01	0,9792	1,0000	0,9672
60 mL	0,13	24,78	24,96	25,05	0,005	0,9912	0,9884	1,0020
70 mL	0,21	24,62	24,80	25,10	0,008	0,9848	0,9920	1,0040
80 mL	0,20	24,85	24,92	24,89	0,008	0,9940	0,9960	0,9956
90 mL	0,18	25,00	25,00	24,45	0,007	1,0000	1,0000	0,9780
100 mL	0,28	24,96	25,06	24,91	0,011	1,0000	1,0024	0,9964

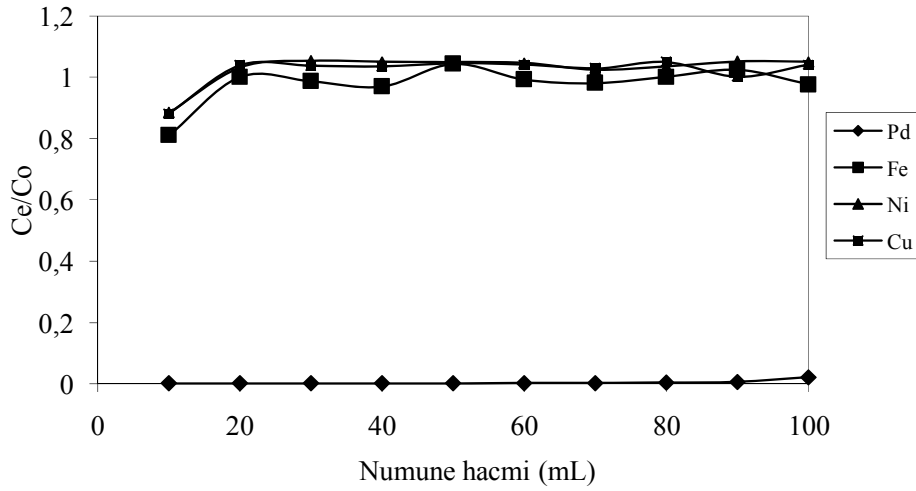


Şekil 4.7. Kolonda Pd (II) nin seçimli adsorpsiyonu (25 mg/L Pd (II), Cu (II), Ni (II) ve Fe (III))

pH sı 1,0 olan 100 mg/L konsantrasyonda Pd (II), Cu (II), Ni (II) ve Fe (III) iyonlarını içeren 100 mL hacmindeki çözelti hazırlandı. Bu çözelti 1,0 g modifiye silika jel ile doldurulmuş kolondan 5 mL/dak. akış hızında geçirildi. Kolondan geçen çözeltiler 10 mL lik balon jodelerde toplandı. Bu çözeltilerde tüm metal iyonlarının konsantrasyonu alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile ölçüldü ve her bir metal iyonunun denge konsantrasyonunun başlangıç konsantrasyonuna oranı hesaplandı. Sonuçlar Tablo 4.9 da gösterildi.

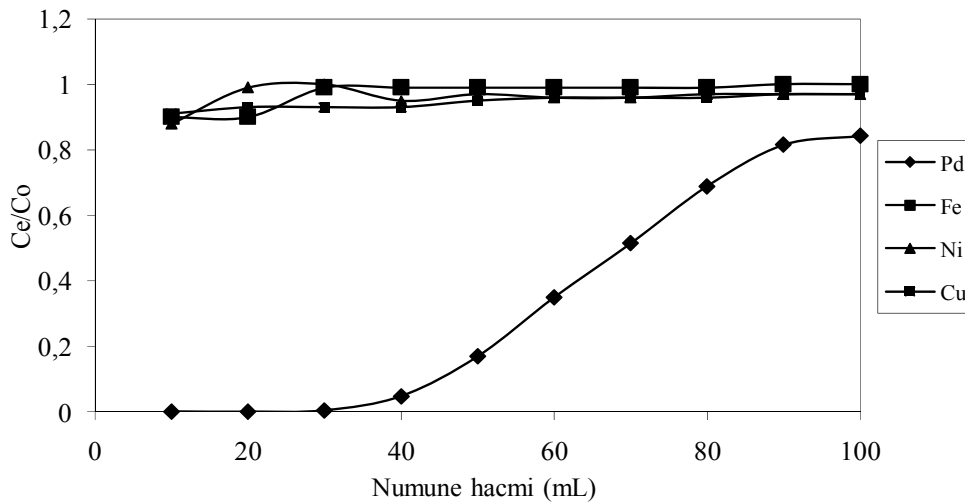
Tablo 4.9. 100 mg/L başlangıç konsantrasyonunda Pd (II), Cu (II), Ni (II) ve Fe (III) iyonlarının kolon adsorpsiyonu

Çözelti hacmi	Denge konsantrasyonu (Ce)				Ce/Co			
	Pd	Fe	Ni	Cu	Pd	Fe	Ni	Cu
10 mL	0,19	81,15	88,51	88,2	0,002	0,811	0,885	0,882
20 mL	0,19	100,2	103,2	103,9	0,002	1,001	1,032	1,039
30 mL	0,19	98,74	105,4	103,7	0,002	0,987	1,054	1,037
40 mL	0,17	97,04	105,1	103,5	0,002	0,970	1,051	1,035
50 mL	0,22	104,4	105	104,6	0,002	1,044	1,050	1,046
60 mL	0,28	99,3	104,7	104,1	0,003	0,993	1,047	1,041
70 mL	0,33	98,17	102,5	102,9	0,003	0,981	1,025	1,029
80 mL	0,47	100,2	103,5	105	0,005	1,001	1,035	1,05
90 mL	0,72	102,4	105,2	100,2	0,007	1,024	1,052	1,002
100 mL	2,27	97,75	105,1	104,1	0,022	0,977	1,051	1,041



Şekil 4.8. Kolonda Pd (II) nin seçimli adsorpsiyonu (100 mg/L Pd (II), Cu (II), Ni (II) ve Fe (III))

pH sı 1,0 olan 200 mg/L konsantrasyonda Pd (II), Cu (II), Ni (II) ve Fe (III) iyonlarını içeren 100 mL hacmindeki çözelti hazırlandı. Bu çözelti 1,0 g modifiye silika jel ile doldurulmuş kolondan 5 mL/dak. akış hızında geçirildi. Kolondan geçen çözeltiler 10 mL lik balon jodelerde toplandı. Bu çözeltilerde tüm metal iyonlarının konsantrasyonu alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile ölçüldü ve her bir metal iyonunun denge konsantrasyonunun başlangıç konsantrasyonuna oranı hesaplandı. Sonuçlar Tablo 4.10 da gösterildi.



Şekil 4.9. Kolonda Pd (II) nin seçimli adsorpsiyonu (200 mg/L Pd (II), Cu (II), Ni (II) ve Fe (III))

Tablo 4.10. 200 mg/L başlangıç konsantrasyonunda Pd (II), Cu (II), Ni (II) ve Fe (III) iyonlarının kolon adsorpsiyonu

Çözelti hacmi	Denge konsantrasyonu (Ce)				Ce/Co			
	Pd	Fe	Ni	Cu	Pd	Fe	Ni	Cu
10 mL	0,17	180,9	176,27	182,28	0,0009	0,90	0,88	0,91
20 mL	0,12	180,0	197,29	185,04	0,0006	0,90	0,99	0,93
30 mL	0,84	197,3	199,32	185,43	0,0042	0,99	1,00	0,93
40 mL	9,5	197,8	189,83	186,22	0,0475	0,99	0,95	0,93
50 mL	33,8	198,2	193,22	190,94	0,169	0,99	0,97	0,95
60 mL	69,8	198,7	192,54	191,34	0,349	0,99	0,96	0,96
70 mL	103,0	198,2	191,19	191,73	0,515	0,99	0,96	0,96
80 mL	137,7	198,7	193,22	192,52	0,6885	0,99	0,97	0,96
90 mL	163,1	199,6	193,9	193,7	0,8155	1,00	0,97	0,97
100 mL	168,6	199,6	193,22	194,49	0,843	1,00	0,97	0,97

4.2.8. Kesikli yöntemde karıştırma süresinin etkisi

50 mg bis(3-aminopropil)amin bağlı silika jel ile 50 mL hacminde 50 mg/L Pd (II) konsantrasyondaki çözeltinin içersine ilave edildi. Çözelti pH ları 0.1 M HCl ile 1,0'a ayarlandı. Bu çözeltiler değişik sürelerde karıştırıldı. Daha sonra bu çözeltiler süzüldü ve elde edilen süzüntülerde Pd (II) iyonu alevli atomik absorpsiyon spektrometresinde (FAAS) ölçüldü.

Tablo 4.11. Karıştırma süresinin Pd (II) adsorpsiyonuna etkisi

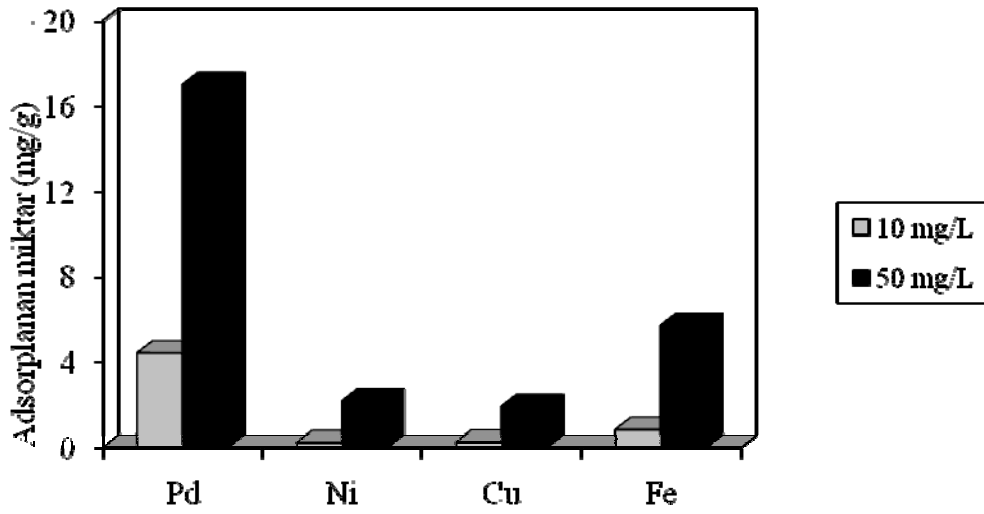
Karıştırma süresi (dak.)	Denge Konsantrasyonu (mg/L)	Başlangıç Konsantrasyonu (mg/L)	Adsorplanan miktar (mg/g)
5	13,5	50	36,5
10	12,7	50	37,3
30	12,2	50	37,8
60	12,0	50	38,0
120	11,7	50	38,3
240	11,6	50	38,4

4.2.9. Kesikli yöntem ile metal karışımından Pd (II) nin seçimli adsorpsiyonu

pH sı 0,1 M HCl ile 1,0'a ayarlanan 50 mL hacminde 50 ve 10 mg/L konsantrasyonda Pd (II), Fe (II), Ni (II) ve Cu (II) içeren çözeltiler hazırlandı ve 50 mg bis(3-aminopropil)amin bağlı silika jel ile hazırlanan çözeltiler bir erlen içersinde bir saat karıştırıldı. Daha sonra bu çözeltiler süzüldü ve elde edilen süzöntüdeki metal iyonlarının konsantrasyonu alevli atomik absorpsiyon spektrometresinde (FAAS) ölçüldü. Modifiye silika jel üzerinde her bir metal iyonunun adsorplanan miktarı (mg/g) hesaplandı ve sonuçlar Tablo 4.12 de verildi.

Tablo 4.12. Metal karışımından Pd (II) adsorpsiyonu

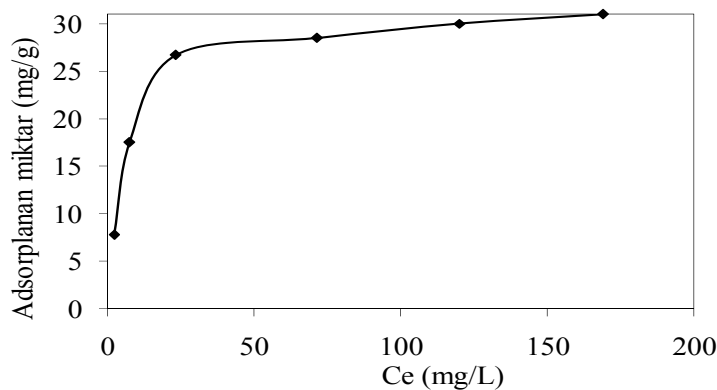
Başlangıç Konsantrasyonu (mg/L)	Adsorplanan miktar (mg/g)			
	Ağır metaller			
	Pd	Ni	Cu	Fe
10	4,4	0,21	0,24	0,81
50	17	2,15	1,90	5,70



Şekil 4.10. Metal karışımından Pd (II) nin seçimli adsorpsiyonu

4.2.10. Pd (II) nin adsorpsiyon izotermi

Değişik konsantrasyonda ve pH ları 0,1 M HCl ile 1,0'a ayarlanan Pd (II) çözeltileri 50 mg modifiye silika jel ile bir erlen içinde bir saat süreyle karıştırıldı. Adsorpsiyon işlemi sonunda çözeltiler süzülerek, süzüntüde kalan Pd (II) konsantrasyonu alevli AAS ile tayin edildi. Sonuçlar Tablo 4.13 de verildi. Pd (II) iyonlarının modifiye silika jelde adsorpsiyonuna ait izoterm Şekil 4. 11 de, yine aynı adsorpsiyon verileri kullanılarak çizilen Freundlich adsorpsiyon izotermi Şekil 4.12 de ve Langmuir adsorpsiyon izotermi ise Şekil 4.13 de gösterildi.



Şekil 4.11. Pd (II) iyonlarının modifiye silika jel üzerindeki adsorpsiyon izotermi

Tablo 4.13. Başlangıç konsantrasyonunun Pd (II) adsorpsiyonuna etkisi

Co (mg/L)	Ce (mg/L)	Co-Ce	qe (mg/g)	Ce/qe	ln Ce	ln qe
10	2,25	7,75	7,75	0,290	0,811	2,048
25	7,5	17,5	17,5	0,429	2,015	2,862
50	23,3	26,7	26,7	0,873	3,148	3,285
100	71,5	28,5	28,5	2,509	4,27	3,35
150	120,0	30,0	30,0	4,000	4,787	3,401
200	169,0	31,0	31,0	5,452	5,13	3,434

Langmuir izoterminin lineer hali;

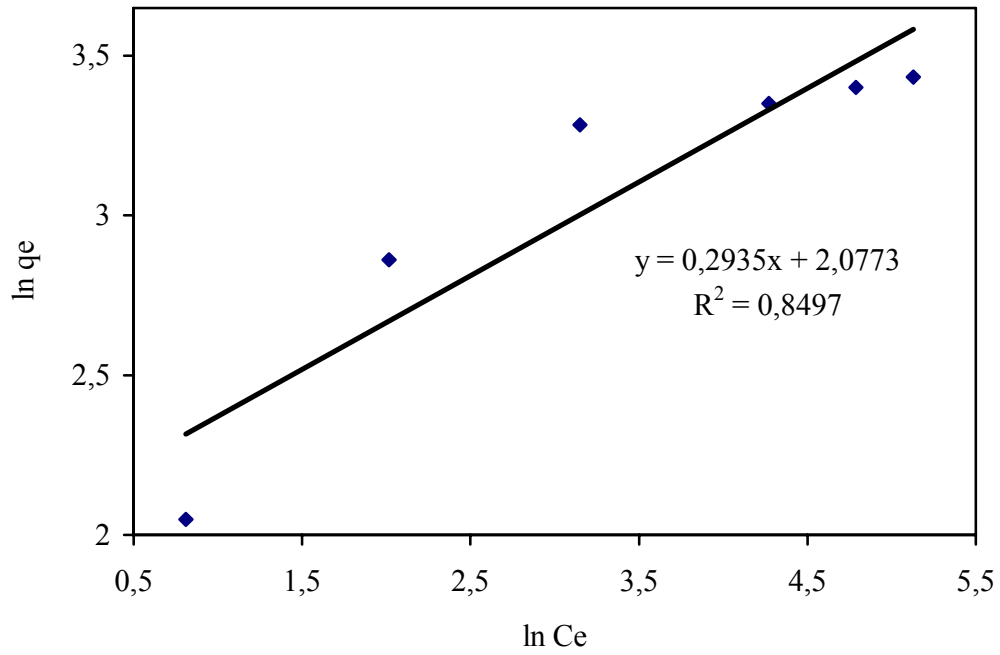
$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{\max}} + \frac{1}{b \cdot q_{\max}}$$

eşitliği ile verilir. Burada q_{\max} adsorbanın tek tabaka kapasitesi, C_e denge halinde çözeltilde kalan adsorbat moleküllerinin derişimi, b Langmuir sabitidir.

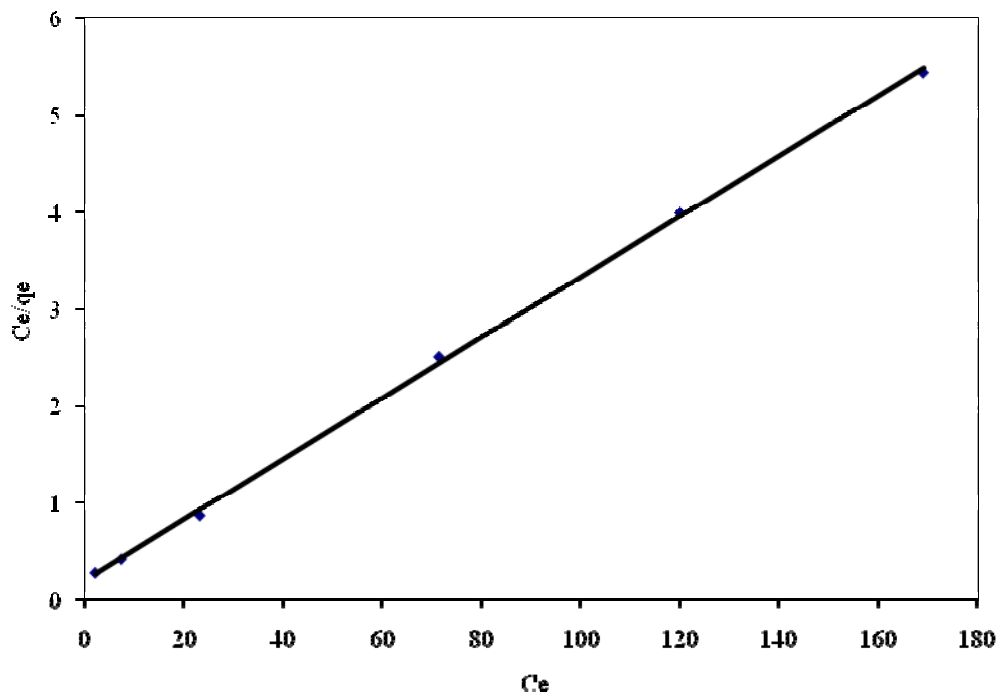
Freundlich izoterminin lineer hali;

$$\ln q_e = \frac{1}{n} \ln C_e + \ln K_F$$

eşitliği ile verilir. Burada q_e dengede adsorbanın gramı başına adsorplanan adsorbat miktarıdır. K_F ve $1/n$ Freundlich sabitleridir [61].



Şekil 4.12. Pd (II) iyonlarının Modifiye silika jelde adsorpsiyonuna ait Freundlich adsorpsiyon izotermi



Şekil 4.13. Pd (II) iyonlarının modifiye silika jelde adsorpsiyonuna ait Langmuir izotermi

Tablo 4.14. Freundlich ve Langmuir izoterm sabitleri

Langmuir sabitleri			Freundlich sabitleri		
q_{\max} (mg g ⁻¹)	b (L mg ⁻¹)	R ²	n	K _f (mg g ⁻¹)	R ²
31,9	0,153	0.9995	3,4071	7,9829	0,8497

Bis(3-aminopropil)amin bağı silika jelin adsorpsiyon kapasitesi Langmuir adsorpsiyon izoterminden 31,9 mg/g olarak bulundu.

4.3. Uygulama

Geliştirilen yöntem Pd (II) iyonlarının hem geri kazanımı ve hem de tayini amacıyla uygulanmıştır.

4.3.1. Oto katalizöründen paladyum geri kazanımı

Oto katalizörlerinden paladyum geri kazanımı için 2,00 g kullanılmış oto katalizörü çözünürleştirilerek elde edilen çözeltinin hacmi 250 mL ye tamamlandı. Çözeltideki Pd (II) konsantrasyonu 3,62 mg/L olarak alevli AAS ile ölçüldü. Daha sonra bu çözeltiden alınan 25 mL lik kısımda kolon katı faz ekstraksiyon tekniği ile Pd (II) iyonlarının geri kazanımı incelendi. Pd (II) iyonlarının geri kazanma verimi % 92 olarak bulundu.

4.3.2. Platin cevherinde paladyum tayini

Paladyumun zenginleştirilerek tayin edilmesi için geliştirilen yöntem, Güney Afrika'da Mintek şirketi tarafından hazırlanan ve satılan SARM 7B kodlu standart referans madde platin cevherinde geliştirilen yöntem ile paladyum tayini yapıldı.

Cevherde bulunan paladyum miktarı $1,54 \pm 0,032$ mg/kg olarak verilmiştir. Bulunan miktarı ise $1,49 \pm 0,14$ mg/kg dır.

BÖLÜM 5. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Modifiye silikalar FT-IR spektroskopisi ve elementel analiz ile karakterize edilmiştir. Silikanın modifiye olduğu FTIR spektrumundaki değişmelerden anlaşılmaktadır. Ayrıca elementel analiz sonuçlarından bis(3-aminopropil)amin grubu modifiye silika jeldeki miktarı gram başına 0,60 mmol fonksiyonel grup içerdiği bulunmuştur.

Bu çalışmada, Pd (II) iyonlarının bis(3-aminopropil)amin silika materyali ile zenginleştirilmesi için optimum şartlar tespit edilmiştir.

Bis(3-aminopropil)amin bağlı silika ile yapılan çalışmada Pd (II) nin zenginleştirilmesi için optimum şartların; 5 mL/dak. çözelti akış hızı ve çözelti pH sının 1,0 olacağı, 1 M HCl içinde % 0,1 Tiyoüenin elüsyon çözeltisi olarak kullanılabilceği ve bu çözülden 5 ya da 10 mL lik bir hacmin yeterli olduğu belirlendi.

Sonuç olarak paladyum geri kazanımı, adsorpsiyonu, zenginleştirilmesi ve tayini için yeni bir modifiye silika hazırlanmıştır. Sentezlenen modifiye silika jel ile oto katalizörlerinden Pd (II)'nin başarılı olarak geri kazanılabileceği ve cevher numunelerinde Pd (II) zenginleştirilerek AAS ile tayin edilebileceği ortaya konulmuştur.

KAYNAKLAR

- [1] SALIH, B., CELIKBICAK, O., DOKER, S., DOGAN, M., Matrix elimination method for the determination of precious metals in ores using electrothermal atomic absorption spectrometry, *Anal. Chim. Acta*, 587, 272–280, 2007.
- [2] BAREFOOT, R.R., VAN LOON, J.C., Recent advances in the determination of the platinum group elements and gold, *Talanta*, 49(1), 1-14, 1999.
- [3] COEDO, A.G., DORADO, M.T., PADILLA, I., ALGUACIL, F., Preconcentration and matrix separation of precious metals in geological and related materials using metalfix-chelamine resin prior to inductively coupled plasma mass spectrometry, *Anal. Chim. Acta*, 340(1-3), 31-40, 1997.
- [4] <http://www.wikipedia.org/wiki/palladium> (Aralık 2009).
- [5] BARAKAT, M.A., MAHMOUD, M.H.H., MAHROUS, Y.S., Recovery and separation of palladium from spent catalyst, *Applied Catalysis A: General* 301,182–186, 2006.
- [6] CUI, J., ZHANG, L., Metallurgical recovery of metals from electronic waste, *Journal of Hazardous Materials* 158, 228–256, 2008.
- [7] HIDALGO, M., UHEIDA, A., SALVADO, V., FONTAS, C., Study of the Sorption and Separation Abilities of Commercial Solid-Phase Extraction (SPE) Cartridge Oasis MAX Towards Au(III), Pd(II), Pt(IV), and Rh(III), *Solvent Extr. Ion Exc.*, 24, 931–942, 2006.
- [8] JERMAKOWICZ-BARTKOWIAK, D., KOLARZ, BN., SERWIN, A., Sorption of precious metals from acid solutions by functionalised vinylbenzyl chloride-acrylonitrile-divinylbenzene copolymers bearing amino and guanidine ligands, *React. Func. Polym.*, 65(1-2), 135, 2005.
- [9] MYASOEDOVA, G.V., MOKHODOEVA, O.B., KUBRAKOVA, I.V., Trends in sorption preconcentration combined with noble metal determination, *Anal. Sci.* 23(9),1031-1039, 2007.
- [10] OGATA, T., NAKANO, Y., Mechanisms of gold recovery from aqueous solutions using a novel tannin gel adsorbent synthesized from natural

condensed tannin, *Water Res.* 39(18), 4281-4286, 2005.

- [11] GODLEWSKA-ZYLKIEWICZ, B., KOZLOWSKA, M., Solid phase extraction using immobilized yeast *Saccharomyces cerevisiae* for determination of palladium in road dust, *Anal. Chim. Acta* 539(1-2), 61-67, 2005.
- [12] BEHPOUR, M, ATTARAN, A.M., GHOREISHI, S.M., SOLTANI, N., Column preconcentration of gold by adsorbing AuCl_4^- onto methyltrioctyl ammonium chloride–naphthalene and subsequent atomic absorption spectrometric determination, *Anal. Bioanal. Chem.*, 382, 444–447, 2005.
- [13] TAVAKOLI, L., YAMINI, Y., EBRAHIMZADEH, H., NEZHADALI, A., SHARIATI, S., NOURMOHAMMADIAN, F., Development of cloud point extraction for simultaneous extraction and determination of gold and palladium using ICP-OES, *J. Hazard. Mater.*, 152, 737–743, 2008.
- [14] ZHENG, H., ZHANG, D., WANG, W.Y., FAN, Y.Q., LI, J., HAN, H.P., Highly selective determination of palladium(II) after preconcentration using Pd(II)-imprinted functionalized silica gel sorbent prepared by a surface imprinting technique, *Microchim. Acta*, 157, 7–11, 2007.
- [15] FUJIWARA, K., RAMESH, A., MAKI, T., HASEGAWA, H., UEDA, K., Adsorption of platinum (IV), palladium (II) and gold (III) from aqueous solutions onto L-lysine modified crosslinked chitosan resin, *J. Hazard. Mater.*, 146, 39–50, 2007.
- [16] OJEDA, C.B., ROJAS, F., Cano-PAVON, J.M., On-line preconcentration of palladium(II) using a microcolumn packed with a chelating resin, and its subsequent determination by graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Microchim. Acta*, 158, 103–110, 2007.
- [17] ELICI, L., SAHAN, D., BASARAN, A., SOYLAK, M., Solid phase extraction of gold(III) on Amberlite XAD-2000 prior to its flame atomic absorption spectrometric determination, *Environ. Monit. Assess.*, 132, 331–338, 2007.
- [18] MOAWED, E.A., BURHAM, N., El-SHAHAT, M.F., Selective Separation and Determination of Copper and Gold in Gold Alloy Using Ion Exchange Polyurethane Foam, *J. Liq. Chromatogr. R. T.* 30, 1903–1914, 2007.
- [19] GARG, B.S., SHARMA, R.K., BHOJAK, N., MITTAL, S., Chelating resins and their applications in the analysis of trace metal ions. *Microchem. J.*, 61(2), 94-114, 1999.
- [20] BILBA, D., PADURARU, C., TOFAN, L., Determination of trace amounts of palladium(II) by solid-phase spectrophotometry, *Microchim. Acta*, 144, 97–101, 2004.

- [21] MYASOEDOVA, G.V., SHCHERBININA, N.I., ZAKHARTCHENKO, E.A., KOLOBOV, S.S., LILEEVA, L.V., KOMOZIN, P.N., MAROV, I.N., BELYAEVA, V.K., Sorption of platinum group metals and gold chlorocomplexes by amine polymeric sorbents, *Solvent Extr. Ion Exc.*, 15(6), 1107-1118, 1997.
- [22] CAMEL, V., Solid phase extraction of trace elements-review. *Spectrochim.Acta B.*; 58(7),1177-1233, 2003.
- [23] TUNALI, N., ÖZKAR, S. Anorganik Kimya, Gazi Üniversitesi Yayınları. No: 157, Dördüncü Baskı:248-251. Ankara, 1993.
- [24] ZOLOTOV, Yu. A., KUZMIN, N.M., Preconcentration of Trace Elements, *Elsevier Science Publisher B.V.*, Netherland, 1990.
- [25] FARDY, J.J., Preconcentration of Trace Elements by Ions Exchangers, Preconcentration Techniques for Trace Elements, *CRC Press Inc.*, USA, 1992.
- [26] ALFASSI, Z.B., Introduction, Preconcentration Techniques for Trace Elements, *CRC Press Inc.*, USA, 1992.
- [27] UZUN, A., SOYLAK, M., ELÇİ, L., Preconcentration and Separation with Amberlite XAD-4 Resin; Determination of Cu, Fe, Pb, Ni, Cd and Bi at Trace Levels in Waste Water Samples by Flame Atomic Absorption Spectrometry, *Talanta*, 54 (1), 197-202, 2001.
- [28] BAYTAK, S., TURKER, A.R., Determination of lead and nickel in environmental samples by flame atomic absorption spectrometry after column solid-phase extraction on Amborsorb-572 with EDTA, *Journal of Hazardous Materials*, B129, 130–136, 2006.
- [29] MINCZEWSKI, J., CHAWASTOWSKA, J., DYBCZYNSKI, R., Separation and preconcentration methods in inorganic trace analysis, *Ellis Horwood Limited Publisher, Poland*, 1982.
- [30] WAI, C.M., Preconcentration of Trace Elements by Solvent Extraction, Preconcentration Techniques for Trace Element, *CRC Press Inc.*, USA, 1992.
- [31] HE, Q., CHANG, XJ., HUANG, XP., Determination of trace elements in food samples by ICP-AES after preconcentration with p-toluenesulfonylamide immobilized on silica gel and nanometer SiO₂, *Microchimica Acta*, 160(1-2),147-152, 2008.
- [32] TERADA, K., Preconcentration of Trace Elements by Sorption, *Analytical Science*, 7, 187-198, 1991.
- [33] TERADA, K., Preconcentration by Sorption, Preconcentration Techniques

for Trace Elements, CRC Press Inc., USA, 1992.

- [34] TOKALIOGLU, S., OYMAK, T., KARTAL, S., Determination of palladium in various samples by atomic absorption spectrometry after preconcentration with dimethylglyoxime, *Analytica Chimica Acta*, 511, 255–260, 2004.
- [35] ROQUE-MALHERBE, R.M.A., Adsorption and Diffusion in Nanoporous Materials, *CRC Press Taylor & Francis Group*, 182-186, New York.
- [36] YANG, R, T., Adsorbents: Fundamentals and Applications, 471, 29741-0, *John Wiley & Sons, Inc.*, New Jersey, 2003.
- [37] DOGAN, M., ALKAN, M., Silica gels: surface chemistry, *Encyclopedia of Surface And Colloid Science Second Edition Taylor Francis Publishing*, 5608-5620, 2006.
- [38] AKL, M.A.A., KENAWY, I.M.M., LASHEEN, R.R., Organically modified silica gel and flame atomic absorption spectrometry: employment for separation and preconcentration of nine trace heavy metals for their determination in natural aqueous systems, *Microchemical Journal*, 78, 143– 156, 2004.
- [39] PAVAN, F.A., COSTA, T.M.H., BENVENUTTI, E.V., Adsorption of CoCl_2 , ZnCl_2 and CdCl_2 on aniline/silica hybrid material obtained by sol-gel method, *Colloids And Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 226:95-100, 2003.
- [40] MUZIKAR M., FONTÀS, C., HIDALGO M., HAVEL, J., Salvadó, V., A preconcentration system using polyamine Metalfix-Chelamine resin for the on-line determination of palladium(II) and platinum(IV) by inductively coupled plasma optical emission spectrometry, *Talanta* 70, 1081–1086, 2006.
- [41] FONTAS, C., HIDALGO, M., SALVADO, V., Adsorption and Preconcentration of Pd(II), Pt(IV), and Rh(III) using Anion-Exchange Solid-Phase Extraction Cartridges (SPE), *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 27, 83–96, 2009.
- [42] FUJIWARA, K., RAMESH, A., MAKI, T., HASEGAWA, H., UEDA, K., Adsorption of platinum (IV), palladium (II) and gold (III) from aqueous solutions onto l-lysine modified crosslinked chitosan resin, *Journal of Hazardous Materials*, 146, 39–50, 2007.
- [43] HUBICKI, Z., WOŁOWICZ, A., WAWRZKIEWICZ, M., Application of commercially available anion exchange resins for preconcentration of palladium(II) complexes from chloride–nitrate solutions, *Chemical Engineering Journal*, 150, 96–103, 2009.

- [44] CHANG, X., SU, Z., YANG, D., GONG, B., LI, Q.P.S., Synthesis and efficiency of a spherical macroporous epoxy-imidazo complexing resin for preconcentrating trace noble metal, *Analytica Chimica Acta*, 354, 143-149, 1997.
- [45] SOYLAK, M., TUZEN, M., Coprecipitation of gold(III), palladium(II) and lead(II) for their flame atomic absorption spectrometric determinations, *Journal of Hazardous Materials*, 152, 656-661, 2008.
- [46] NAKAJIMAA, J., OHNOA, M., CHIKAMAA, K., SEKI, T., OGUMA, K., Determination of traces of palladium in stream sediment and auto catalyst by FI-ICP-OES using on-line separation and preconcentration with QuadraSil TA, *Talanta* 79, 1050-1054, 2009.
- [47] VENKATESH, G., SINGH, A. K., Enrichment and flame atomic absorption spectrometric determination of palladium using chelating matrices designed by functionalizing Amberlite XAD-2/16 and silica gel, *Microchim Acta*, 159, 149-155, 2007.
- [48] ZHENG, H., ZHANG, D., WANG, W. Y., FAN, Y. Q., LI, J., HAN, H. P., Highly selective determination of palladium(II) after preconcentration using Pd(II)-imprinted functionalized silica gel sorbent prepared by a surface imprinting technique, *Microchim Acta*, 157, 7-11, 2007.
- [49] MATSUBARA, I., TAKEDA Y, ISHIDA, K., Improved recovery of trace amounts of gold (III), palladium (II) and platinum (IV) from large amounts of associated base metals using anion-exchange resins, *Fresenius J. Anal Chem.*, 366, 213-217, 2000.
- [50] BLOKHIN, A.A., ABOVSKII N. YU, D., MURASHKIN, V., Ion-Exchange Recovery of Palladium(II) from Multicomponent Chloride Solutions, *Russian Journal of Applied Chemistry*, 80-7, 1058, 2007.
- [51] Li, C., CHAI, C., YANG, X., HOU, X., MAO, X., A new preconcentration method for platinum and gold based on a macropore anion resin HHY-IOA, *Talanta*, 44, 1313-1317, 1997.
- [52] OJEDA, C. B., ROJAS, F. S., PAVON, J.M.C., On-line preconcentration of palladium(II) using a microcolumn packed with a chelating resin, and its subsequent determination by graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Microchim Acta*, 158, 103-110, 2007.
- [53] LIU, P., PU, Q., SU, Z., Online Separation and Preconcentration of Gold and Palladium on Amidinothiourea Immobilized Glass Beadfor Interference-Free Flame Atom Absorption Spectrometry Determination, *Journal of Analytical Chemistry*, 60(10), 908-913, 2005.

- [54] SANCHEZ, J. M., HIDALGO, M., VALIENTE M., SALVADO, V., New Macroporous Polymers for the Selective Adsorption of Gold (III) and Palladium (II). I. The Synthesis, Characterization, and Effect of Spacers on Metal Adsorption, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 38, 269–278, 2000.
- [55] PARK, C., CHUNG, J.S., CHA, K., Separation and Preconcentration Method for Palladium, Platinum and Gold from Some Heavy Metals Using Amberlite IRC 718 Chelating Resin, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 21, 1, 2000.
- [56] DUTTA, S. P., MOHAPATRA, K.V., MANCHANDA, K., DAS, A.K., Preconcentration and separation of trace amounts of palladium using dithiooxamide functionalized chelating resin followed by its determination using radiotracer technique, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 274(2), 245–250, 2007.
- [57] SAITOH, T., NAKANE, F., HIRAIDE, M., Reparation of trioctylamine-impregnated polystyrene–divinylbenzene porous resins for the collection of precious metals from water, *Reactive & Functional Polymers*, 67, 247–252, 2007.
- [58] POHL, P., PRUSISZ, B., On the Applicability of Duolite GT-73 to Column Preconcentration of Gold and Palladium Prior to Determination by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry, *Microchim. Acta*, 150, 159–165, 2005.
- [59] BAYTAK, S., TURKER, A.R., Determination of lead and nickel in environmental samples by flame atomic absorption spectrometry after column solid-phase extraction on Amborsorb-572 with EDTA, *Journal of Hazardous Materials B*, 29, 130–136, 2006.,
- [60] IMAMOGLU, M., GUNES, V., Column solid phase extraction of copper and nickel on triethylenetetramine bonded silica gel for their atomic absorption spectrometric determination, *Instrumentation Science & Technology*, 36(1), 105-116, 2008.
- [61] ATKİNS, P.W., *Physical Chemistry*, Bilim Yayıncılık, Ankara, 2005.

ÖZGEÇMİŞ

1985 yılında Kayseri’de doğdu. İlk ve orta eğitimini Sabihahanım İlköğretim okulunda lise eğitimini Ali Dilmen Süper Lisesinde 2003 yılında tamamladı. 2004 yılında girdiği Sakarya Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden 2008 yılında mezun oldu. Aynı yıl Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümü Analitik Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans öğrenimine başladı.