

**PALADYUMUN SİLİKA BAZLI  
BENZOİLTİYOÖRE İLE KATI FAZ  
EKSTRAKSİYONU YÖNTEMİ KULLANILARAK  
ÖNDERİŞTİRİLMESİ VE AYRILMASI**

**Dokuz Eylül Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Yüksek Lisans Tezi  
Kimya Anabilim Dalı**

**Yeliz ÖZÜDOĞRU**

**Ağustos, 2006  
İZMİR**

## YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

**Yeliz ÖZÜDOĞRU** tarafından **Prof. Dr. Melek MERDİVAN** yönetiminde hazırlanan **“PALADYUMUN SİLİKA BAZLI BENZOİLTİYOÖRE İLE KATI FAZ EKSTRAKSİYONU YÖNTEMİ KULLANILARAK ÖNDERİŞTİRİLMESİ VE AYRILMASI ”** başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

.....  
\_\_\_\_\_  
Yönetici

.....  
.....  
\_\_\_\_\_  
Jüri Üyesi

.....  
.....  
\_\_\_\_\_  
Jüri Üyesi

\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Cahit HELVACI

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

## TEŐEKKÖRLER

Yüksek lisans tezım süresince bana sonsuz yardımcı olan, bilimsel çalışma Őevkını kazandıran ve karşılaőtıőım sorunları aőmamda bıkmadan ve büyük bir sabırla bana yardımcı olan değerli hocam Sayın Prof. Dr. Melek Merdivan'a Őükran borçluyum. Sizin desteğiniz olmasaydı bunu hayatta başaramazdım.

Laboratuvar çalıőmalarımda bana yardımcı olan Arő. Gör. Sayın Serap Seyhan'a ve Öğretim görevlisi Sayın Yoldaő Seki'ye teőekkür ederim.

Tükendiğim zamanlarda bana güç veren annem Mine Or'a ve yeterince zaman ayıramadığım niőanlım Koray Cirik'e manevi desteğinden ve anlayıőından dolayı teőekkür ederim.

Yeliz ÖZÜDOğRU

# PALADYUMUN SİLİKA BAZLI BENZOİLTİYO ÜRE İLE KATI FAZ EKSTRAKSİYONU YÖNTEMİ KULLANILARAK ÖNDERİŞTİRİLMESİ VE AYRILMASI

## ÖZET

Bu çalışmanın amacı, katı faz ekstraksiyonu yöntemini kullanarak paladyum(II) iyonunun benzoiltiyöüre ile modifiye edilen silika tutucusu ile ön deriştirilmesi ve ayrılmasıdır.

Benzoiltiyöüre bağı silika tutucusu üç aşamada sentezlenerek hazırlandı ve IR spektrometri yöntemi ile karakterize edildi.

Paladyum(II) iyonunun geliştirilen silika tutucusu tarafından en iyi şartlarda tutunma ve geri alımı incelendi. Kuvvetli asidik ortamlarda ve pH 6'ya kadar yüksek tutunma gözlemlendi. En iyi sıyırma HCl çözeltisi içerisinde hazırlanan tiyöüre ve KCN çözeltisi ile sağlandı. Hem tutunma hem de sıyırmada akış hızı 2 mL/dak olarak belirlendi.

Sentezlenen silika tutucusu iyi bir kimyasal kararlılık, tekrar kullanılabilirlik ve hızlı dengeye ulaşmasıyla Pd(II) iyonunun ayrılmasında ve ön deriştirilmesinde başarıyla kullanıldı. Alkali metallerin, sıkça bulunan anyonların ve bazı ağır metallerin girişim etkileri incelendi.

Önerilen yöntemde, paladyum(II) için gözlenebilme sınırı 2,3 µg/L, yüzde BSS(bağıl standart sapma) 0,25 µg/mL için 1,68 olarak bulundu. Önderiştirme faktörü 100 ve 1000 ng/mL için sırasıyla 142 ve 91 olarak belirlendi. Doğrusal çalışma aralığı 0,006 – 1,5 µg/mL olarak bulundu. Ayrıca önerilen yöntemin doğruluğu sentetik ve alumina ve aktif karbon bazlı paladyum katalizörleri ile kontrol edildi.

**Anahtar Sözcükler:** Paladyum, katı faz ekstraksiyonu, benzoiltiyöüre, silika, ön deriştirme.

# PRECONCENTRATION AND SEPARATION OF PALLADIUM USING SOLID PHASE EXTRACTION BY BENZOYLTHIOUREA IMMOBILIZED SILICA

## ABSTRACT

Purpose of this study is preconcentration and separation of palladium using solid phase extraction method by silica modified with benzoylthiourea.

Benzoylthiourea based silica was synthesized at three steps and was characterized by IR spectrometry method.

The optimum conditions for sorption and desorption of palladium (II) ion by the progressed silica sorbent was investigated. High sorption was observed at strong asidic medium and also up to pH 6. The best desorption solution were determined as thiourea in HCl and KCN solutions. The folw rate for sorption and desorption was optimized as 2 mL/min.

The synthesized silica sorbent was used successfully for the separation and enrichment of Pd (II), additionally which has a good chemical stability, high reusability and faster rate of equilibrium. The effects of alkaline metals, common anions and some heavy metal ions as interferents were discussed.

The procedure proposed allowed the determination with detection limit 2,3 ng Pd/L and relative standard deviation (RSD) 1.68 for 0.25 µg Pd/mL. The preconcentration factors for 100 and 1000 ng/mL were 142 and 91, respectively. The enrichment procedure showed a linear calibration curve within concentration range from 0.006 to 1,5 µg Pd/mL. Moreover, this procedure was applied to synthetic and alumina and active carbon based palladium catalysts to prove the reliability of the proposed preconcentration method.

**Keywords:** Palladium, solid phase extraction, benzoylthiourea, silica, preconcentration.

## İÇİNDEKİLER

### Sayfa

YÜKSEK LİSANS TEZ SINAV SONUÇ FORMU.....	ii
TEŞEKKÜRLER.....	iii
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	v

### **BÖLÜM BİR - GİRİŞ.....1**

1.1 Platin Grubu Metalleri.....	1
1.2 Paladyum.....	1
1.2.1 Paladyumun Fiziksel Özellikleri.....	1
1.2.2 Paladyumun Kimyasal Özellikleri.....	2
1.2.3 Paladyumun Kimyasal Reaksiyonları.....	2
1.2.4 Paladyumun Sağlık Etkileri.....	2
1.2.5 Paladyumun Çevresel Etkileri.....	3
1.3 Ekstraksiyon.....	3
1.3.1. Ekstraksiyon Teknikleri.....	4
1.3.1.1 Bir Defada Yapılan Ekstraksiyonlar.....	4
1.3.1.2 Devamlı Ekstraksiyon.....	4
1.3.1.3 Ters Akıntı Ekstraksiyonu.....	4
1.3.1.4 Geri Ekstraksiyon.....	5
1.3.2. Ekstraksiyon Çeşitleri.....	5
1.3.2.1 Katı-Sıvı Ekstraksiyonu.....	5
1.3.2.2 Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonu.....	6
1.3.2.3 Sıvı- Gaz Ekstraksiyonu.....	6
1.3.2.4 Katı-Gaz Ekstraksiyonu.....	6
1.3.2.5 Katı Faz Ekstraksiyon.....	6
1.3.2.5.1 Ekstraksiyon Kolonları.....	7
1.3.2.5.2 Katı tutucu.....	7

1.3.2.5.2.1	Katı Tutucu Seçimi.....	7
1.3.2.5.2.2	Tutucu Tipleri.....	8
1.3.2.5.2.3	Şelatlayıcı Reaktifler.....	11
1.3.2.6.	Katı Faz Ekstraksiyonun Avantajları.....	11
1.4	Paladyumun Ayrılması ve Önderiştirilmesi.....	12
1.4.1	Çöktürme.....	12
1.4.2	İyon-değiştirici.....	13
1.4.3	Çözücü Ekstraksiyon.....	13
1.4.4	Katı faz ekstraksiyonu.....	13
1.4.4.1	Cam boncuk.....	13
1.4.4.2	Polimerik Destekler.....	14
1.4.4.3	Silika.....	15
1.4.4.4	Karbon.....	16
1.4.4.5	Alumina.....	17
1.4.4.6	Benzoiltiyoüre.....	17
1.5.	Amaç.....	18
<b>BÖLÜM İKİ - MATERYAL VE YÖNTEM.....</b>		<b>19</b>
2.1	Modifiye Edilmiş Silika Jel Tutucusunun Hazırlanması .....	19
2.1.1	Monamin ile Modifiye Edilmiş Silika Jelin Hazırlanması.....	19
2.1.2	Benzoiltiyosiyanınürün Hazırlanması.....	19
2.1.3	Benzoiltiyoüre ile Modifiye Edilmiş Silika Jelin Hazırlanması...19	
2.2	Modifiye Edilen Silika Jel Tutucusunun Karakterizasyonu .....	20
2.3	Katı Faz Ekstraksiyon Kolonunu Hazırlanması.....	21
2.4	Kolon Ekstraksiyon Yöntemi.....	21
2.5	Sıyırma Yöntemi.....	21
2.6	Paladyumun Tayin Yöntemi.....	22
2.6.1	Görünür Spektrometresi Yöntemi.....	22
2.6.2	Alev AAS Yöntemi.....	23
2.7	Elektrolit ve Yabancı Metal İyonlarının Çözelilerinin Hazırlanması....24	
2.8	Sentetik ve Katalizör Örneklerinin Analizi.....	24
2.8.1	Sentetik Çözeltilerin Hazırlanması.....	24
2.8.2	Katalizör Örneğinin Çözünürleşmesi.....	25

<b>BÖLÜM ÜÇ – SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....</b>	<b>26</b>
3.1 Modifiye Edilen Silika Jel Tutucusunun Karakterizasyonu .....	26
3.2 Kolon Ekstraksiyon Yönteminin Optimizasyonu.....	26
3.2.1 pH Etkisi.....	26
3.2.2 Akış Hızı Etkisi.....	28
3.3 Geri Kazanım.....	28
3.4 Tutma Kapasitesi.....	30
3.5 Modifiye Edilen Silika Jel Tutucusunun Kararlılığı ve Tekrar Kullanabilirliği.....	30
3.6 Zenginleştirme Faktörü.....	30
3.7 Elektrolit ve Yabancı İyonların Etkisi.....	31
3.8 Sentetik ve Katalizör Örneklerine Uygulanması.....	32
3.9 Yöntemin Analitiksel Değerlendirilmesi.....	33
<b>BÖLÜM DÖRT – DEĞERLENDİRME.....</b>	<b>34</b>
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>36</b>



# BÖLÜM BİR

## GİRİŞ

### 1.1 Platin Grubu Metalleri

Platin grubu elementleri (PGE) , Rutenyum (Ru), Rodyum (Rh), Paladyum (Pd), Osmiyum(Os), İridyum (Ir) ve Platin (Pt) dir. Osmiyum dışındaki diğer metaller standart koşullarda oksidasyona meyilli değildirler. Osmiyum ise oda koşulların OsO<sub>4</sub> bileşimini oluşturur. Bu elementler kaynama noktalarının yüksek, elektriksel iletkenliklerinin ve katalitik aktivitelerinin iyi olması nedeni ile kimyasal, elektrik, elektronik, cam, ilaç ve otomotiv sanayide çok geniş kullanım alanlarına sahiptir (Acres ve Swars, 1985).

### 1.2 Paladyum

Paladyum, parlak gümüş-beyaz renkli ve kübik yapıda bir metaldir. Hidrojeni absorblama yeteneği yüksek olduğundan sık kullanılan bir katalizördür. Sıcak asitlerle sulu ortamda çözünür. Paladyum(II) amin, nitrat, siyanür, klorür, bromür ve iyodürle kompleks verir. Alaşımları, kuyumculuk alanında da kullanılır. Örneğin beyaz altın, altın elementinin paladyum ile oluşturduğu bir alaşımdır. Diş hekimliğinde, kol saati yapımında, seramiklere metal katılması işlemlerinde, elektrik rölelerinde ve ameliyat aletlerinin yapımında kullanılır ( Merian,1991).

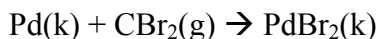
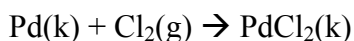
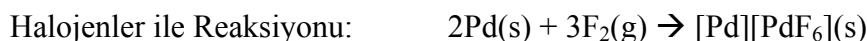
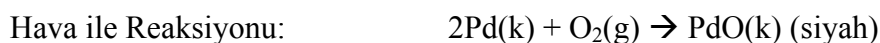
#### 1.2.1 Paladyumun Fiziksel Özellikleri

Atom numarası : 46	Elektronegatifliği (Pauling'e göre) : 2.2
Molar hacmi : 8.56 ml/mol	Isı iletkenliği (300K) : 0.72 W cm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
Atomik kütlesi : 106.2 g/mol	Mineral sertliği : 4.75
Yoğunluğu : 11.9 g/cm <sup>3</sup> (20°C)	Erime noktası : 1554.9 °C
Atomlaşma entalpisi : 377kj/mol	Kaynama noktası : 2963°C

### 1.2.2 Paladyumun Kimyasal Özellikleri

Elektronik konfigürasyonu: [Kr].4d <sup>10</sup>	Elektron ilgisi:53.7kJ/mol	İyonlaşma enerjisi 1.si: 804,4 kJ/mol 2.si 1870 kJ/mol 3.sü: 3177 kJ/mol
Kabukyapısı: 2.8.18.18.0	Atomik Yarıçapı:140 pm (169 pm hesaplama ile)	İndirgenme potansiyeli: PdO <sub>3</sub> de: 2.03 PdO <sub>2</sub> de: 1.263 PdO da: 0.915

### 1.2.3 Paladyumun Kimyasal Reaksiyonları



### 1.2.4 Paladyumun Sağlık Etkileri

Paladyumun toksik özelliğinin az olduğu ve sindirildiği zaman pek azının vücut tarafından tutulduğu düşünülmektedir. Paladyum, ciltte, gözde veya solunum sisteminde iritasyona sebep olabilir veya cildin hassaslaşmasına yol açabilir. Sıvı, ciltte veya gözlerde yanıklara sebep olabilir. Yutulması durumunda ise, kusturmaya çalışmayın, eğer hasta/kazazede bilinçli ise, su ya da süt verin. Cilde teması durumunda ise gözleri veya cildi bol su ile yıkayın.

İnsanların paladyum ile teması göreceli olarak nadirdir. Tüm paladyum bileşiklerinin yüksek oranda toksik ve kanserojen olduğu bilinmelidir. Paladyum klorür yutulduğu, nefes ya da cilt yolu ile vücuda alındığı zaman zehirleyici ve zararlıdır. Laboratuvar hayvanları üzerinde yapılan deneylerde kemik yapısını bozduğu, karaciğer ve böbreklerde hasara yol açtığı gözlenmiştir. Ancak, palladyum klorür önceleri günde 0,065 g doz ile(yaklaşık 1 mg/ kg), tüberküloz hastalığı için tedavi olarak kullanılırdı ve çok fazla olumsuz yan etkisi olmadığı gözlenmiştir (Merian,1991).

### ***1.2.5.Paladyumun Çevresel Etkileri***

Paladyumun çevre üzerindeki etkisi pek azdır. Bazı toprak türlerinde düşük oranlarda bulunur, bazı ağaçların yapraklarında da 0,4 mg/kg oranında bulunduğu tespit edilmiştir. Sümbül gibi bazı bitkiler paladyum tuzları yüzünden ölmektedir, ancak testler 3 mg/kg'nin üzerindeki değerlerde büyümenin etkilendiğini gösterse de, bitkilerin çoğu paladyumu tolere edebilir ( Merian,1991).

### **1.3 Ekstraksiyon**

İstenilen maddeyi seçimli olarak çözüdüğü bir çözücünden, onunla temas halindeki birbirine karışmayan ikinci bir çözücü içerisine taşıyarak bir karışımdan kazanmaktır. Ekstraksiyonun iki amacı vardır; bir tek çözünenin miktarını belirlemek ve birbirleriyle reaksiyona girmediği düşünülen iki çözünüeni birbirinden ayırmaktır. Çeşitli ekstraksiyon yöntemleri vardır: katı-katı ekstraksiyonu, katı-sıvı ekstraksiyonu, sıvı-sıvı ekstraksiyonu, sıvı-gaz ekstraksiyonu, katı-gaz ekstraksiyonu.

Çöktürme işlemlerinin ayrılması, süzülmesi, yıkanmasının zaman alması nedeniyle ekstraksiyon, inorganik türleri ayırmak için klasik çöktürmelerden çok daha cazip olmaktadır. Buna ek olarak, birlikte çökme problemlerinden kaçınmak için doğrudan çöktürme yapılmaz. Bundan dolayı da eser düzeydeki türlerin ayrılması için daha ideal bir işlem olan ekstraksiyon yapılır.

Her zaman geçerli olmamakla birlikte, organik maddeler çoğunlukla organik bir çözücüyle ekstrakte edilir. Organik çözücüler, genelde metal iyonlarını sudan başka bir faza ekstrakte edilebilir hale dönüştürmekte önemlidir. Fazlar arasındaki geçişte, metal nötral bir yapıda olmalıdır. Metal iyonunu nötral parçacık haline dönüştürebilecek organik çözücüler çoğunlukla benzen, eter, kloroform ve karbon tetra klorür gibi maddelerdir. Metaller için ekstraksiyon yöntemi, hem birlikte çökelmeyi önleyebilmesi açısından, hem de metal çok küçük miktarlarda ise, çöktürme yönteminden daha hassas olması açısından avantajlıdır ( Latien,1960).

### **1.3.1 Ekstraksiyon Teknikleri**

#### *1.3.1.1 Bir Defada Yapılan Ekstraksiyonlar*

Ekstraksiyon tekniklerinin en yaygınıdır. Bir ayırma hunisinde organik sıvının ekstrakte edilecek çözeltiliyle karıştırılması esasına dayanır. Yeterli süre çalkalandıktan sonra fazlar ayrılmaya bırakılır, ayırma hunisinin kapağı açılır ve alt faz musluktan akıtılır. Eğer ilave ekstraksiyonla gerekiyse ve organik faz aşağıdaki faz ise organik çözücünden ikinci bir kısım ayırma hunisine eklenir ve işlem tekrarlanır. Eğer organik faz yukarıda ise, sulu faz ikinci bir ayırma hunisine geçirilir ve organik çözücü yeniden eklenir. Yeterli ayırmayı sağlamak için gerekli olan sıklıkta işlem tekrarlanır .

#### *1.3.1.2 Devamlı Ekstraksiyon*

Eğer bir defada yapılan ekstraksiyonun birçok kez yapılması istenirse o zaman devamlı ekstraksiyon yöntemi kullanılır. Bu yöntemde, sudan daha hafif ve sudan daha ağır organik çözücüler için farklı ekstraksiyon düzenekleri kullanılır .

#### *1.3.1.3 Ters Akıntı Ekstraksiyonu*

Bu ekstraksiyonda, birbiriyle karışmayan iki çözücü birbirlerine zıt yönde akarak temas eder. Ters akıntı ekstraksiyonu için çeşitli düzenekler önerilebilir. Fakat uygulamaların çoğu metal iyonlarının ekstraksiyonundan daha çok organik maddelerin ekstraksiyonu ile ilgilidir. Ters akıntı ekstraksiyonu, yaklaşık olarak aynı dağılım sabitlerine sahip bileşenlerin ayrılmasına fırsat vermektedir (Usanmaz, 1991).

### *1.3.1.4 Geri Ekstraksiyon*

Çözünen maddenin organik faza ekstraksiyonundan sonra sulu çözeltiye geri ekstraksiyonu kullanılan analitik yöntem açısından gerekli olabilir. pH'ye duyarlı sistemler için sulu çözeltilerin pH'si çözünenin organik fazda ekstrakte edildiği pH'ın altındaki bir değere getirilir. Bu sulu çözeltiyle organik faza ekstrakte edilen metal ile suda çok çözünen kompleksler oluşturabilen bir ligand olabilir. Bu ligandı içeren sulu faz, metalin ekstrakte edildiği organik fazla çalkalanırsa kompleks oluşacaktır. Bu kompleksin organik çözücüdeki çözünürlüğü suya göre daha düşük olduğundan dolayı metalin su fazına geri ekstraksiyonu gerçekleştirilmiş olur (Skoog, West ve Holler,1992).

### *1.3.2 Ekstraksiyon Çeşitleri*

#### *1.3.2.1 Katı-Sıvı Ekstraksiyonu*

1969'da Fujinaga ve arkadaşları yüksek sıcaklıkta eriyen organik çözücü kullanımına dayanan katı-sıvı ekstraksiyonunu geliştirmişlerdir. Bu ekstraksiyon kimyasında yeni bir daldır ve çeşitli avantajları vardır. Bu teknikte naftalin, bifenil ve parafin mumları gibi oda sıcaklığında katı olan organik maddeler, sıvı faz olarak kullanılmaktadır. Dağılım dengesi elde edebilmek için suda çözünmez kompleks yada bileşik yüksek sıcaklıkta erimiş sıvı faz içinde ekstrakte edilir. Faz ayırımı, ekstraksiyon sisteminin oda sıcaklığında soğutulması ile sağlanır. Bu yöntemle emüsyon oluşumu üçüncü faz oluşumu ve çözücü buharlaşması önlenir. Üstelik hızlı bir faz ayırımı sağlayan ve yüksek derişimlerde çalışmaya izin veren bir ekstraksiyon sistemidir (Warshawsky ve Strikovsky,1997). Sıvı-sıvı ekstraksiyonu düşük sıcaklıklarda çalışır. Ancak az sayıda da olsa 50<sup>0</sup> C'nin üzerinde yapılan çalışmalar da vardır. Katı-sıvı ekstraksiyonunda, sıvı genellikle sudur. Bütün gravimetrik tayinler bir çeşit katı-sıvı ekstraksiyonudur. Çünkü çöktürülen maddenin dışında bütün safsızlıklar veya maddeler ısı ile bertaraf edilirler. Diğer bir deyimle katı-sıvı ekstraksiyonu tuzların çözünürlüklerinin farklı olması esasına dayanır. Bu maksatla organik çözücüler de çok kullanılır (Gündüz, 1999).

### *1.3.2.2 Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonu*

Bir maddenin bir sıvı fazından kısmen veya tamamen başka bir sıvı fazına alınması işlemine, sıvı-sıvı ekstraksiyonu denir. Bunun için söz konusu maddenin her iki sıvıda da çözünmesi gerekir. Bu maksatla kullanılan sıvılar birbirlerinde çözünmeyen sıvılardır. Ekstraksiyon dağılma kanununa dayandığından tekrarlamakla maddeler birbirlerinden büyük ölçüde ayrılabilirler.

### *1.3.2.3. Sıvı-Gaz Ekstraksiyonu*

Bu ayırma metodu karışım içinde buluna bir gazın, bir absorblayıcı tarafından kimyasal olarak bağlanması esasına dayanır. Sıvı-gaz ekstraksiyonu bu bakımdan diğer ekstraksiyon metotlarından farklıdır.

### *1.3.2.4.Katı-Gaz Ekstraksiyonu*

Katı-gaz ekstraksiyonu, sıvı-gaz ekstraksiyonuna benzer. Yalnız burada adsorbsiyon olayına da rastlanır. CO<sub>2</sub> ve SO<sub>2</sub> karışımından gümüş-vanadat kullanarak SO<sub>2</sub> yi adsorbe etmek mümkündür. Böyle bir katıya seçici adsorblayıcı denir.

### *1.3.2.5.Katı Faz Ekstraksiyonu*

Katı faz ekstraksiyonu, örneğin ön deriştirilmesi için önerilen bir tekniktir. Sıvı-sıvı ekstraksiyonu tekniğinden çok daha fazla verim elde edilmektedir. Analit, reçine ile dengelemeye maruz kalır ve bu yüzden sıvı ekstraksiyonuna göre reçine tarafından daha kuvvetli tutulur. Sıvı ekstraksiyon yöntemine göre daha az kirleticidir. Çünkü organik çözücü kullanımı daha azdır Katı faz ekstraksiyon yöntemlerinde sulu örnek çözeltisi incelenecek olan analiti tutacak adsorbenti içeren bir kolondan geçirilir. Sonra az miktarda uygun çözücü kullanılarak tutulan analit adsorbentten geri alınır. Bu yöntemin dezavantajı kolonun iyi doldurulmaması, tanecik boyut dağılımının geniş olmasından kaynaklanır.

Katı faz ekstraksiyonu, kromatografi analizlerin öncesinde bir ön deriştirme ve analiti matris ortamından izole etmek amaçlı kullanılır. Ayrıca sıvı kromatografi ayırma mekanizması esasına dayanan hızlı ve etkili bir örnek ayırma tekniğidir.

Bütün örnekler, çözücü moleküler ve sorbentler kendilerinin kimyasal ve fiziksel özelliklerini belirleyen fonksiyonel grupları içerir (Martinez, Cugat, Borrull ve Callul,2000).

*1.3.2.5.1. Ekstraksiyon Kolonları.* Sıvı örneği için katı faz ekstraksiyonu (KFE) 1980'lerin başında, örneğin yavaşça emilimi aracılığıyla işlenmesinde silika bazlı kimyasal olarak bağlı sorbentleri içeren atılabilir kartuşların ortaya çıkmasıyla, oldukça yaygın olarak kullanılan bir laboratuvar tekniği haline gelmiştir. Tipik kartuşlar 50-60 µm ortalama partikül boyutunda sorbentler içeren, (genellikle açık şırınga) kısa kolonlardan oluşurlar, gözenekli plastik yada metal sinterli disk arasına yerleştirilmişlerdir. 1990'ların ortasında az-hacimli kartuş ya da önkolon aletleri, numune sürecini ya da ayırımını mümkün kılan ileri hypehenated sistemlerin (KFE-SK, KFE-GK) temelini oluşturmuştur (Masque, Marce ve Borrull, 1998; Louter, Vreuls ve Brinkman, 1999).

KFE diskleri ilk olarak daha büyük numune oranlarında daha yüksek numune işleme oranlarına ulaşma amacıyla ve askıda kalan partiküllerle matrix bileşenleri tarafından tıkanmanın azaltılması amacıyla geliştirilmişlerdir. Küçük çaplı diskler kolaylıkla hazırlanabildiğinden, diskler aynı zamanda küçük-hacimli numunelerin işlenmesinde de tercih edilmektedir (Fritz ve Masso, 2001).

#### *1.3.2.5.2. Katı tutucu*

1.3.2.5.2.1. Katı tutucu Seçimi Tutucu maddenin özelliklerinin doğası, metalik türlerin etkili muhafazası için en büyük önemi taşımaktadır. Bu sebeple, tutucu maddenin dikkatlice yapılan seçimi KFE metodunun gelişimi açısından kritiktir. Pratikte katı tutucu için gerekli olan ana şartlar şunlardır:

- 1- Geniş bir pH aralığında eser elementlerin çıkarımının mümkün olması ( temel iyonlar arasında seçilebilirlik ile birlikte)
- 2- Hızlı ve nicel tutunma ve eluasyon
- 3- Yüksek kapasite

4- Yenilenebilirlik

5- Ulaşılabilirlik.

Özellikle yüksek yükleme kapasitesine ve hızlı ekstrasyona sahip tutucular tercih edilir. Bu yüzden, hidrofilik makro gözenekli polimerler ve selülozlar ve ipliksi maddelere dayanan tutucular mükemmel kinetik özellikler sağlarlar (Camel, 2003).

Önderiştirme için katı tutucu madde üzerindeki eser elementlerin adsorpsiyonu gereklidir. Alıkonma mekanizması, katı tutucunun doğasına bağlıdır, ayrıca iyondaki değişimi, şelatlama veya basit adsorpsiyonu içerebilir. Ayrıca eser elementler için iyon-çifti katı faz ekstraksiyonu kullanılabilir. Eser elementler genellikle van der Waals kuvvetleri veya hidrofobik etkileşimler ile katı fazlar üzerinde adsorbe olurlar. Katı tutucu büyük oranda apolar (ters faz) olduğunda hidrofobik etkileşimler oluşur. Son zamanlarda, ters polimerik fazlar özellikle  $\pi$ -elektronu analitte olduğu zaman  $\pi$ - $\pi$  etkileşimide içeren stiren-divinilbenzen kopolimerleri olarak ortaya çıkmaktadırlar (Camel, 2003).

Tutucudan eser elementlerin eluasyonunda aynı tür etkileşimler olur. Bu durumda çözücünün türü önemlidir. Eser elementin çözücüye eğilimi daha fazla olmalı ve tutucu maddeden kolay ayrılabilmelidir ( Camel, 2003).

En önemlisi ise yalnızca hedef türlerin eluasyonundaki seçiciliktir. Böylece, bunlar eğer girişim yapan bileşiklerden daha güçlü tutucu üzerinde tutunuyorsa, ana türlerin uygun çözücü ile eluasyonu öncesi orta eluasyon şiddetinde bir çözücü ile bir yıkama işleminin yapılması önerilir (Camel ,2003).

*1.3.2.5.2.2.Tutucu Tipleri.* KFE için tutucu maddeleri üç gruba ayırmak mümkündür: inorganik oksitler; zayıf-spesifik tutucular ve bileşik-spesifik ve sınıf-spesifik tutucu maddeler (Poole, 2003).

En önemli inorganik oksit adsorbanlar KFE için silika gel, alumina, Florisil (sentetik magnezyum silikat) ve diatomik topraktır (Barker, 2000).

Alıkonmayı artıran adsorban özellikleri geniş bir yüzey alanı ve yüksek aktivitedir. Hidrojen bağlı fonksiyonel gruplar kuvvetlice (örneğin sulfonik asit, karboksilik asit, fenol ve hidroksil) tutunurlar. Kompleksleyici reaktif (gümüş nitrat, kafein gibi) ile kaplanmış inorganik oksitler veya asit veya baz ( asit bazların seçimli



izolasyonunda ya da tam tersi) hedef bileşiğin izolasyonunun seçiciliğini artırmakta ya da geliştirmekte kullanılır (Thurman ve Mills, 1998).

Gözenekli polimerler, karbon ve kimyasal bağlı silikalar içeren az-seçici tutucu maddeler sulu çözeltiden kirleticilerin izolasyonu için yaygın olarak kullanılırlar. Geniş bir aralıkta bağlanma yoğunluğu, gözenek büyüklüğü ve fonksiyonel grup türleri içeren silika bazlı, siloksan bağlı tutucu maddeler hazırlanabilir. 500–600 m<sup>2</sup>/g'lık yüksek bir yüzey alanına sahip silika jeller küçük moleküllerin izolasyonunda sıkça kullanılmaktadır. Kısa alkil zincirleri yüklenmiş düşük fazlı geniş-gözenekli maddeler makro moleküllerin izolasyonunda kullanılırken, yüksek yüzey alanlı, uzun alkil zincirli ve yüksek faz yüklü siloksan-bağlı tutucular sulu çözeltiden küçük moleküllerin tutunmasını arttırlar. Gözenekli polimerik tutucular KFE için uygun özelliklerini zenginleştirmek için genellikle stiren ve divinilbenzen içerirler. Kimyasal yapıları HPLC 'de kullanılan gözenekli polimerlere benzer ve orta düzeyde yüzey alanı (< 600 m<sup>2</sup>/g) veya çiftgözenekli ve yüzey alanı 700–1200 m<sup>2</sup>/g olan yüksek oranda çapraz bağlanma içerirler. KFE için kullanılan karbonun özellikleri grafitize edilmiş karbon siyahı ve gözenekli karbondur. Grafitize karbon siyahı gözeneksiz olup 100–210 m<sup>2</sup>/g yüzey alanına sahiptir (Poole, 2003).

İyon değiştirici, biyoafiniti, moleküler tanıma ve sınırlı erişim maddeleri içeren çeşitli tutucular kullanılmaktadır. İyon değiştirici tutucular genelde iyonik grubuna bağlı olarak, örneğin pH değerine göre zayıf veya güçlü olarak gruplanırlar (Poole, 2003)

Sınırlı erişim tutucuları başlangıçta çok az örnek önişlemi ile biyolojik sıvıdan düşük-moleküler kütleli ilaçların izolasyonu için geliştirildiler ve şimdi yüksek oranda humik asit içeren yüzey sularından herbisitlerin ayrılması için kullanılmaktadırlar. (Simpson, 2000)

Bağışıklık tutucuları uzun zamandan beri biyoloji, tıp ve gıda bilimlerinde örnek hazırlanmasının, yanı sıra çevre örneklerinde de kullanılmaktadırlar. Bağışıklık tutucuları uygun tutucuya antikorun kovalent olarak bağlanmasıyla hazırlanırlar (Delaunay, Pichon ve Hennion, 2000).

Moleküler imprint analiti (veya bir grup benzer analiti) içeren sentetik tanımlama grupları içeren polimerleri hazırlamak için kullanılan bir tekniktir. Bu imprint molekülün (analitin) yanında fonksiyonel ve çapraz bağlanan monomerlerin

polimerizasyonu ile sağlanır. Analit-monomer sistemi çözeltilerde bir yada birkaç fonksiyonel monomeri içeren imprint kompleks molekülü içerir. Bu monomerler sonuç olarak polimerizasyon reaksiyonu sayesinde katı bir polimere dönüşür. Meydana gelen imprint molekülü analit molekülü için sterik (şekil ve büyüklük) ve kimyasal (fonksiyonel grupların boşluksal uyumu) hafızaya sahiptir (Simpson, 2000).

Az-seçici tutucuların alt grupları olan polimerik adsorbanlar, kullandıkları ortama göre çok çeşitli türleri tutabilen ve bırakabilen çok gözenekli yapılardır. Örneğin, su gibi polar çözücülerde, polimerik adsorbanlar apolar veya suyu sevmeyen özellik gösterirler ve az çözünen organik türleri tutabilirler. Bu hidrofobik durum çoğunlukla sitrenik adsorbanlarda görülür. Hidrokarbonlar gibi apolar çözücülerde, çoğu adsorbanlar zayıf polar veya suyu seven özellik gösterirler ve bu yüzden belli derecelerdeki polar türleri tutarlar. Bu polarite çoğunlukla akrilik adsorbanlar ve fenolik adsorbanlarda görülür.

Polimerik tutucuların etkinliği partikül boyutu, yüzey alanı, gözenek çapı, gözenek hacmi, çaprazbağlanma derecesi ve partikül boyutu dağılımı gibi çeşitli fiziko-kimyasal değerlere bağlıdır. Geniş gözenekli maddeler daha yüksek aktif yüzeye sahiptir. Bu da daha yüksek  $\pi$ - $\pi$  etkileşimine ve dolayısıyla yüksek tutma kapasitesine neden olur. Geniş gözenekli tutucularda band genişliği diğer tutuculardan biraz daha büyüktür çünkü gözeneklilik band dağılımını azaltır. Band genişliği küçük partikül boyut dağılımlı tutucularla çalışırken de azalır (Puig ve Barcelo, 1996).

*1.3.2.5.2.3. Şelatlayıcı reaktifler.* Bazı fonksiyonel grup atomları şelatlayıcı eser element yeteneğine sahiptir. En sık kullanılan atomlar azot, oksijen (örneğin, karboksil, hidroksil, fenolik, eter, karbonil, fosforil gruplarındaki O) ve sülfürdür. Fonksiyonel grubun doğası eser elementlere karşı ligandın seçiciliği konusunda fikir verir (Camel, 2003).

Şelatlayıcı reaktifler eser elementleri şelatlamak için doğrudan olarak uygun tutucuda kalacak şekilde örneğe eklenebilirler. Diğer bir alternatif ise fonksiyonel şelatlayıcı grubun tutucuya bağlanmasıdır. Bunun için üç yol vardır: (1) bu tür gruplar içeren yeni tutucuların sentezi; (2) var olan tutuculara bu tür grupların

kimyasal olarak bağlanması; (3) tutucu üzerinde grupların fiziksel bağlanması (emdirilmiş, kaplanmış veya yüklenmiş tutucular). Sonuncusu pratikte uygulanması en kolay olanıdır. Tek kusuru örnek yıkama sırasında şelatlayıcı reaktifin katı tutucudan akması olasılığıdır. Bu da emdirilen tutucunun ömrünü kısaltır (Camel, 2003).

Çeşitli katı matriksler üzerine emdirilen veya bağlanan çeşitli ligandlar (benzoiltiyöüre, ditizon, tiyokarbamat, kaliksaren, resorsinaren, kromotropik asit vb.) çeşitli metal iyonlarının önderiştirme, ayırma ve tayinleri için kullanılmaktadırlar

### *1.3.2.6 Katı Faz Ekstraksiyonunun Avantajları*

Katı faz ekstraksiyonun sıvı-sıvı ekstraksiyonuna göre daha fazla avantajları vardır.

1.Daha hızlı ve basit manipülasyon. Örnek çözeltisi KFE kartuşundan bir pompa ya da hafif bir emme basıncıyla kolayca geçebilir. Hızlı bir çalkalamadan sonra, ekstrakte edilen maddeler kolondan az miktarda uygun yıkama çözeltileri ile geri alınabilirler. Basit çözücü ekstraksiyonunda ise önce ekstraksiyon çözücüsü eklenir, sonra çalkalama, emülsiyonun ayrışması ve iki sıvı fazın ayrılması beklenir. Sık sık yıkama ve geri ekstraksiyon gerekir.

2.Çok daha az miktarlarda organik çözücü kullanılır. Analitik ayırmalarda kullanılan yüksek miktardaki organik çözücüler önemli bir çevre sorunu olmuştur. Suyla ilgili örnekler organik çözücülerce kirlenmiş, ekstraktların buharlaşması da havayı organik buharlarla kirletir olmuştur. Kullanılmış organik çözücülerin uygun şekilde uzaklaştırılması pahalı ve zahmetli bir hal almıştır. Günümüzde, analitik kimyacılar kontrol laboratuvarlarında sıvı-sıvı ekstraksiyonunu katı fazlı olanla analitik yöntem açısından değiştirmeye çalışmaktadırlar.

3.Ayırma için daha az katı kurallar vardır. KFE çok seviyeli bir ayırma yöntemidir ve iki çözüneni ayırmak için en az %80 gibi bir fark gerektirir.

4.Yüksek derişim faktörü. Derişim faktörü, ekstrakte deriştirilen maddenin orjinal örneğinde olduğundan ne kadar daha fazla deriştirildiğidir. KFE’de, 100 veya daha fazla derişim faktörleri mümkündür. Sıvı-sıvı ekstraksiyonlarında derişim faktörü kısmi olarak sıvıların hacim oranlarına bağlıdır (Refiker, 2005).

## 1.4 Paladyumun Ayrılması ve Önderiştirilmesi

Bazı elementlerin tayini öncelikle matriks ortamından ve diğer elementlerden ayrılmalarını gerektirir. Platin grubu metallerinin ayrılmasında sıkça kullanılan yöntemler çöktürme, iyon değiştirme ve çeşitli ekstraksiyon yöntemleridir (Marczenko, 1986).

### 1.4.1 Çöktürme

Seyreltik asit ortamında Zn, Mg, Fe, Cu gibi daha az değerli metaller Pt, Pd, Rh, Ir ve Au gibi metalleri indirgerler.

Platin, paladyum, altın ve rodyum formik asit, hidrazin, kalay(II) klorür, kalomel ve sodyum tetrahidroborat gibi indirgeyici reaktifler ile çöktürürler. Te ve Se eser miktarda platin grubu metalleri için uygun toplayıcılardır. Asit çözeltisi toz Te ile kaynatıldığında, Pt ve Pd nicel olarak çöker ancak Rh ve Ir çözeltide kalır.

Çeşitli katyonik yüzey aktif maddelerin varlığında platin grubu metalleri kloro kompleksleri olarak iyon yüzdürme yöntemi ile ayrılırlar ve deriştirilirler.

Asidik ortamda paladyum dimetilgloksim ile nicel olarak çöktürülür. Nikel toplayıcı olarak kullanılır. Optimum çöktürme pH' sı asetat ortamında 6,5'tur.

Paladyum metali tellür ile birlikte çöktürülür. Eser miktardaki paladyum toplayıcı olarak kurşun ile birlikte sülfür olarak veya toplayıcı olarak demir ile hidroksit olarak çöktürülür.

### 1.4.2 İyon-değiştirici

Platin grubu metalleri kararlı anyonik kloro kompleksleri oluşturduğu için çeşitli anyonik ve katyonik iyon değiştiriciler kullanılarak diğer metallerden ayrılabilirler. Platin metalleri ayrıca bromür ve nitrit kompleksleri olarak da ayrılabilirler.

Şelat reçineleri ve selüloz değiştiriciler de platin metallerinin ayrılmasında sık sık kullanılmaktadırlar. İyon-değiştirici ayırma yöntemlerinde paladyum kloro kompleksi olarak bazik anyon değiştiricilerde ve katyonik amin kompleksi olarak katyonik değiştiricilerde ayrılır. Paladyumun Pt ve Ir'den ayrılmasında selüloz

anyon-değiştirici kullanılmaktadır. Paladyumun deriştirilmesinde 1-(2-thiazoyilazo)-2-naftol-3,6-disulfonik asit ile modifiye edilmiş anyon değiştirici de kullanılmıştır.

### **1.4.3 Çözücü Ekstraksiyon**

Paladyum dioksimatlar seyreltik asitli ortamdan kloroform ile ekstre edilir. Ditiyokarbamat kompleksleri de kloroform ile kolayca ekstre edilebilirler. Ditizon paladyumun platinden ayrılmasında kullanılabilir. Ayrıca, paladyumun iyodür, klorür, bromür ve tiyosiyanat kompleksleri de asidik çözeltilerden kolaylıkla ayrılırlar. Kloropiridin, di-n-oktil sülfür, piridin de ekstraksiyonlarda kullanılabilir.

### **1.4.4 Katı faz ekstraksiyonu**

#### *1.4.4.1. Cam boncuk*

Au(II) ve Pd(II) nin akış-enjeksiyonlu online ile ayrılması ve ön deriştirilmesinde amidinotiyoüre bağlanmış cam boncuklu mikro kolon kullanılmış ve FAAS ile tayinleri yapılmıştır. 0,50 M HCl ortamındaki Pd tutucu tarafından tutulduktan sonra tiyoüre ile geri alınmış, altının bir girişim etkisi olmamış (Liu, Pu ve Su, 2005).

#### *1.4.4.2. Polimerik destekler*

İmidazol grubu hidrazin ile modifiye edilmiş poliakrilonitril fiberine bağlanmış ve elde edilen yeni tutucu maddenin Au(III), Pd(II), Pt(IV), Ir(IV), Os(IV), Rh(III) ve Ru(IV) iyonlarının bağlanma kapasitesi, tutuma hızı ve dağılma katsayısı ve altın, platin ve paladyumun nicel geri alınmaları çalışılmıştır (Li, Liu ve Zhang, 2000).

Bazı değerli metaller örneğin Au, Ag, Pt ve Pd ile bazı ağır metaller örneğin Cu ve Hg metallerinin emdirilmiş azorhodanin ve sulfonitrofenol bağlanmış çeşitli polimerk destekler (Capron zarlar, poliakrilonitril fiberler) üzerindeki tutunmaları incelenmiştir (Gureva ve Savvin, 1997).

Sokak tozlarındaki ve sokak kenarlarındaki topraklardaki paladyum tayini için öncelikle sigara filtresi kullanılarak geliştirilmiş mikro kolona Cu-pirolidin

ditiyokarbamat kompleksi emdirilir. Bu kolondan örnek geçirilir ve metaller arasında yer değiştirme olur. Tutulan paladyum kompleks olarak etanol ile geri alınır ve ETAAS ile tayin yapılır (Fang, Jiang, Yan ve Ni, 2005).

Rodyum, paladyum ve platinin katı faz ekstraksiyonu için alifatik mono- ve triaminler geliştirilmiştir. HCl çözeltisi içerisindeki metaller protonlu aminler ile klorlu kompleksler yaparlar ve 4-(n-oktil)dietilentriamin ve hiper çapraz bağlı polistiren tutucular üzerinde tutularak ayrılırlar ve zenginleştirilirler. Hepsi için gözlenebilir sınırları 3–8 µg/L arasında değişmektedir (Kovalev, Bogacheva, Tsysin, Formanovsky ve Zolotov, 2000).

Metalfiks kelamin şelat reçinesi kullanılarak değerli metaller önderiştirilmiş ve indüktif eşleşmiş plazmalı atomik emisyon spektrometresi ile tayin edilmiştir. KFE üzerine yüklendikten sonra geri alım için uygun reaktif seçimi kontrol edilmiştir ve geliştirilen Yöntem aktif çamur için denenmiştir (Pohl, Prusisz ve Zyrnicki, 2005).

Çevresel örneklerdeki Pt ve Pd tayininde kral suyunda çözünen örnekler ditizon yüklenmiş diaiyon reçinesi üzerinde tutulduktan sonra sırasıyla nitrik asit ve tiyoüre ile geri alınarak grafit fırınlı AAS ile analiz edilmişlerdir (Chwastowska, Skwara, Sterlinska ve Pszonicki, 2004).

Çevresel toz örneklerindeki Pt ve Pd katyonik iyon değiştirici reçineler (Dowex 50 ve türevleri) ile matriks ortamdan kimyasal olarak ayrıldıktan sonra ICP-MS ile analiz edilmişlerdir (Lesniewska, Godlewska-Zylkiewicz, Ruszczynska, Bulska ve Hulanicki, 2006).

Aminometilfosfonik kompleksleyici ile modifiye edilen Purolite S-940 iyon değiştirici reçinesi paladyum metalini pH 3–5 arasında tutmuş ve iki faz arasındaki denge dağılımı Langmur modeli incelenmiştir (Paduraru, Bilba, Sarghie ve Tofan, 2005).

Asidik çözeltilerdeki (pH 0–2) Pt, Pd, Au ve Ag azorhordanin, tirodin ve sulfonitrofenol ile renkli kompleksleşerek poliamid membranı üzerinde tutulmuşlardır. Akış hızı ve basınç parametreleri kullanılan 1cm çaplı, 2,7 mg kütleli ve kalınlığı 0,1 mm olan membran disk için optimize edilmiştir (Gur'eva ve Savvin, 2000).

#### 1.4.4.3. Silika

Eser düzeyde altın ve paladyumun alev atomik absorpsiyon spektrofotomerik tayini için mikrokolon on-line önderiştirme ve ayrılması yöntemi geliştirilmiştir. 0,1–6,0 M HCl asidik ortamındaki analitler 2-merkaptotiyazol bağlanmış silika jel içeren mikrokolonda tutularak önderiştirilmişlerdir ve geri alınmaları tiyoüre ile yapılmıştır (Pu, Liu, Sun ve Su, 2003).

Silika jel öncelikle aminopropiltrimetoksisilan ile etkileştirilmiş ve elde edilen aminopropil silika jeline morin ligandı bağlanmıştır. Karakterize edilen tutucu ile sulu ortamda bazı değerli metallerin ayrılması ve ön deriştirilmesi gerçekleştirilmiştir. Paladyumun tutunma kapasitesi 0,087 mmol/g, pH sı 5,7, tutunma yüzdesi 97,7 ve ve geri kazanım 0,5 M HCl ve 0,1 M tiyoüre ile yapılmıştır (Hassanien ve Abou-El-Sherbini, 2006).

Grafit fırın AAS ile palladyum tayininde zenginleştirme aşamasında silika jel üzerine *Saccharomyces cerevisiae* ve *Chlorella vulgaris* mikroorganizmalarının bağlandığı bir tutucu geliştirilmiştir. Tutulan palladyum tiyoüre ile sağlanmış ve musluk ve atık suları üzerine geliştirilen yöntem denenmiştir (Godlewska-Zylkiewicz, 2003).

Değerli metal iyonlarının katı faz ekstraksiyonu için halka-açılımı metatesis polimerizasyonu ile terbidin bazlı tutucular geliştirilmiştir. Hazırlanan polimer silika 60 üzerine giydirilmiştir. pH 0,6'nın altında Au, Pd ve Ag benzer ve en yüksek tutunma göstermiştir. pH 3,5'ta ise Pd'un seçiciliği , Au ve Hg' dan sonra gelmiştir. pH 6'nın üzerinde herhangi bir seçicilik olmaksızın Au, Pd, Ag ve Hg yüksek tutunma göstermiştir (Glatz, Mayr, Hoogenboom, Schubert ve Buchmeiser, 2003).

Jeolojik be metalurjik örneklerdeki Pd ve Au tayini için 2-merkaptoprimidin ile kimyasal olarak modifiye edilmiş silika jel geliştirilmiştir. 0,5 M HCl ortamından geçirilen örnekteki Pd tiyoüre ile geri alınmıştır (Liu, Pu, Sun ve Su, 2003).

Çeşitli modifiye edilmiş ve edilmemiş silika tutucularının katyonik yüzey aktif maddeleri ile platin grubu metallere kloro ve bromo komplekslerine karşı davranışları incelenmiştir. Sıkça görülen anyon ve katyonların girişim etkilerinin 1000:1 oranında olmadığı belirlenmiştir. Ayrıca XAD–2 ve XAD–4 reçineleri de Au, Pd ve Pt için uygun bulunmuşlar. Tutulan kompleksler asetonitril ile geri alınmış ve

atomik emisyon spektrometresi ile tayin edilmişler (Komendova-Vlasankova ve Sommer, 2002).

İnsan idrarındaki paladyum tayini için dietilditiyokarbamat emdirilmiş silica C-18 kolonu kullanılmış ve geri alma etanol ile gerçekleştirilmiştir. Tayin ETAAS ile yapılmıştır (Costa, Almeida, Araujo ve Silva, 2002).

Rodanın bağlı silika jel tutucusunun Ag, Au ve Pd üzerindeki tutunma davranışları incelenmiştir. Pd için tutunma kapasitesi 0,122 mmol/g, gözlenebilme sınırı 0,019 µg/mL bulunmuştur (Liu, Pu, Sun ve Su, 2000).

#### *1.4.4.4. Karbon*

Jeolojik örneklerdeki Au, Ag, Pd ve Pt aktif karbon üzerinde tutularak ayrılmış ve deriştirilmiş, daha sonra mikrodalga indüktif plazmalı atomik emisyon spektrometresi ile tayin edilmiştir (Jankowski, Jackowska ve Lukasiak, 2005).

Amonyum pirolidinditiyokarbamat giydirilmiş fullerin (C-60) üzerinde örnekteki paladyum tutturulmuş, daha sonra etanol ile geri alınan Pd-kompleksi grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edilmiştir. Paladyumun tutunma verimi %99,21 olarak bulunmuş, sokaktaki tozlardaki Pd tayini gerçekleştirilmiştir (Lesniewska, Godlewska ve Godlewska-Zylkiewicz, 2005).

#### *1.4.4.5. Alumina*

Sodyum dodesil sülfat giydirilmiş alumina tutucusuna tiorozadin emdirilmiş ve paladyum pH 1-3 aralığında tutulmuştur. Zenginleştirme faktörü 250 ve bağlı standart sapma yüzdesi (%BSS) 0,4 ve 1 µg/mL için sırasıyla % 0,7 ve % 1,2 bulunmuştur (Farhadi ve Teimouri, 2004).

#### *1.4.4.6. Benzoiltiyöüre*

N-alkil ve N-aril türevlerinin susuz çözücü ortamında metal iyonları ile kompleks oluşturma eğilimleri yüksektir. Kompleksleşme, N-CS-NH-CO-Ph şelatlayıcı grubunda altılı şelat halkası oluşturarak olur (Schuster ve König, 1988).



Dialkil benzoiltiyörelerin organik çözücülerde hazırlanan çözeltileri normal şartlarda tamamiyle kararlıdır, bu nedenle çalışmak kolaydır. Bunun yanı sıra, pH'ye bağılı çöktürme ve ekstraksiyon için dialkil-benzoiltiyöreler ekstraksiyon, ayırma ve kromatografik analizlerde kullanılmaktadırlar. Son zamanlarda atomik absorpsiyon ve gaz ve yüksek performanslı sıvı kromatografisinde kompleksleşme için N-benzoiltiyöre şelat yapıcı grupları silika tutucusuna bağlanarak kullanılmaktadırlar.

Çevre örneklerindeki paladyum DEBT ligandı ile kompleksleştirilip C-18 mikro kolonunda tutulduktan sonra kompleks etil alkol ile sıyırılarak ETAAS ile tayin edilmiştir (Limbeck, Rendl ve Puxbaum, 2003).

Eser düzeydeki paladyumun AAS ile tayini öncesi ön deriştirilmesi ve matriksten ayrılması için silikaya kimyasal olarak bağlanmış N-alil-N'-propiltiyöre sorbent olarak kullanılmıştır. Yüklenen paladyum asidik tiyöre çözeltisi ile geri alınmıştır. Geliştirilen yöntem bakır-nikel cevherlerindeki Pd tayini için denenmiştir (Losev , Volkova, Maznyak, Trofimchuk ve Yanovskaya, 1999).

Eser ve ultra eser düzeydeki paladyumun tayini on-line ayırma ve ön deriştirilme sonrası grafit fırınlı AAS ile yapılmıştır. Ön deriştirilmede DEBT ligandı kullanılmış ve kompleks ters faz katı faz ekstraksiyon mikro kolonuna yüklenerek etil alkol ile geri alınmıştır. Çeşitli iyonların girişim etkileri incelenmiştir (Schuster, & Schwarzer, 1996).

İnsan üresindeki eser miktardaki paladyum tayini için örnekler UV fotolisise uğratarak parçalanmış, sonra asidik ortamdaki üre örneği DEBT ligandı yüklenmiş C-18 KFE mikro kolonu kullanılarak ön deriştirilmiş ve HPLC ile analiz edilmiştir (Philippeit ve Angerer, 2001).

Almanya'da Berlin şehir havasındaki taneciklerin tuttuğu paladyum kral suyu içerisine alınarak çözülür, DEBT ile kompleksleştirilir, C-18 katı faz ekstraksiyonu kartujlarında tutulduktan sonra etanol ile geri alınarak birleştirilmiş grafit fırın AAS ve laser absorpsiyon floresans spektrometresi ile tayin edildi (Tilch, Schuster ve Schwarzer, 2000).

Benzindeki paladyum önce DEBT ligandının yüklendiği ters faz KFE ile zenginleştirilmiş daha sonra nötron aktivasyonu analizi yöntemi ile tayin edilmiştir (Schwarzer, Schuster ve Hentig, 2000)

### 1.5. Amaç

Platin grubu metallerinin dünyada rezervleri sınırlıdır ve pek çok endüstri kolunda; kimyasal, elektrik, elektronik, cam, ilaç ve otomotiv sanayide kullanılmaktadırlar. Bu nedenle geri kazanımları ve tayinleri önemlidir.

Bu çalışmada platin grubu metallerinden biri olan paladyum elementinin matriks ortamından ayrılması ve ön deriştirilmesi amaçlanmıştır. Çalışmada platin grubu metalleri için oldukça seçici olduğu bilinen tıyoüre grubunu içeren silika bazlı kimyasal tutucu sentezlenmiştir. Daha sonra elde edilen tutucu karakterize edilmiştir. Elde edilen tutucunun paladyum elementini tutma davranışı çeşitli parametreler (pH, akış hızı, tutma kapasitesi, geri alma çözeltisi) ile elektrolit ve yabancı iyonların etkisi belirlenmiştir. Geliştirilen yöntemin uygulanabilirliği sentetik çözeltiler ve gerçek örnekler (katalizör) ile incelenmiştir.

## BÖLÜM İKİ

### MATERYEL VE YÖNTEM

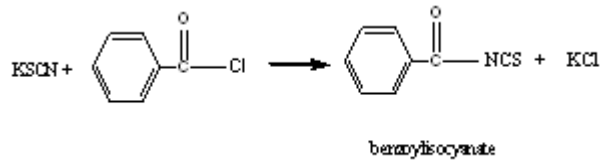
#### 2.1 Modifiye Edilmiş Silika Jel Tutucusunun Hazırlanması

##### 2.1.1 Monoamin İle Modifiye Edilmiş Silika Jelin Hazırlanması

10 gram kuru silika jel (70–100 mesh) 50 mL kuru toluen ile 250 mL' lik dibi yuvarlak balonda karıştırıldıktan sonra üzerine 12 mL 3-aminopropilmetoksisilan eklendi bir gece 50<sup>0</sup> C de reflux edildi . Reaksiyon karışımı soğutulup süzildükten sonra sırasıyla toluen, etanol ve dietil eter ile yıkandı ve 60<sup>0</sup> C de 6 saat kurutuldu (Merdivan, Seyhan ve Gök, 2006).

##### 2.1.2 Benzoilizotiyosiyanın hazırlanması

0,1 mol potasyum tiyosiyanat 100 mL'lik susuz aseton içinde geri soğutucuda karıştırılarak ve ısıtılarak çözüldü. Isıtma işlemi durdurulduktan sonra oda sıcaklığında 0,1 mol benzoyil klorür karışıma damla damla eklendi. Karışım oda sıcaklığında 30 dakika karıştırıldı. Oluşan potasyum klorür çökeleği süzüldü ve portakal renkli benzoyilizotiyosiyanın elde edildi (Şekil. 2.1) (Merdivan, 1994).

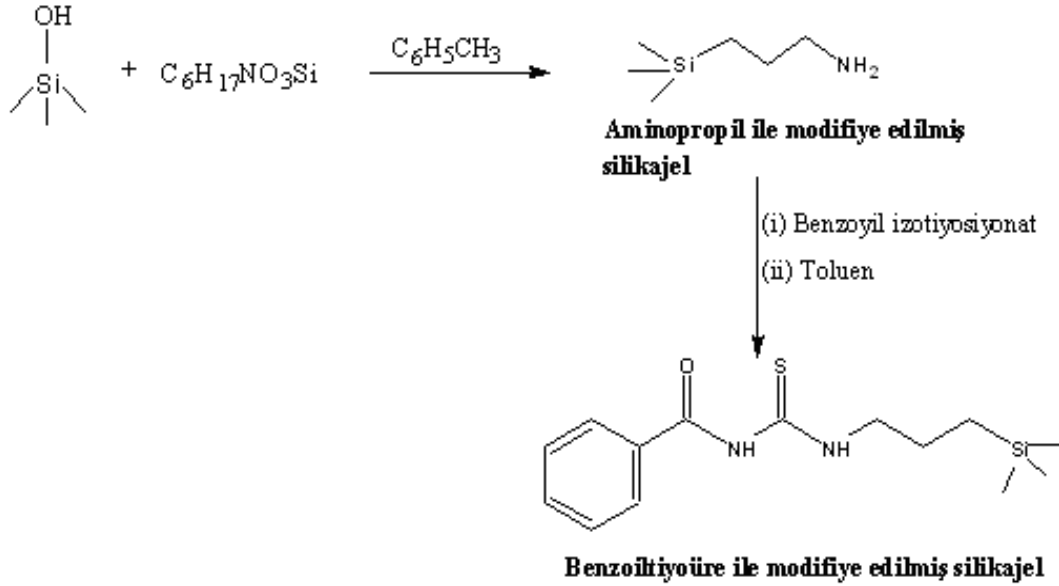


Şekil. 2.1 Benzoilizotiyosiyanın sentezi

##### 2.1.3 Benzoiltiyöre ile Modifiye Edilmiş Silika Jelin Hazırlanması

Aminopropil grubu bağlanarak fonksiyonelleştirilen silika jel şelat yapıcı benzoiltiyöre ile de reaksiyona sokularak ligand ile modifiye edilmiş silika jel tutucusu elde edilmiştir (Şekil 2,2). 0,2 g aminopropilli silika 0,50 mL

benzoilizotiyosiyanat (%25 fazla) ile çözücü olarak toluen kullanılarak reaksiyona sokuldu. Elde edilen katı süzüldü ve sırasıyla 50 mL toluen ve 50 mL izo-propanol ile yıkandı ve 90<sup>0</sup> C de vakumda 5 saat kurutuldu (Merdivan, Seyhan ve Gök, 2006). Geliştirilen silikanın kapasitesi 3,12 mmol benzoiltiyöüre/g silika olarak bulundu.



Şekil 2,2 Benzoiltiyöüre ile modifiye edilen silikajelin sentezi

## 2.2 Modifiye Edilen Silika Jel Tutucusunun Karakterizasyonu

Benzoiltiyöüre bağlanmış silika jel tutucusunun yapısal karakterizasyonu infrared spektrometri yöntemi ile yapıldı. Perkin Emler marka Spectrum BX FT-IR model infrared spektrometresi ile 4000–400 cm<sup>-1</sup> aralığında, 2 cm<sup>-1</sup> ayırma gücünde ve 30 kez tekrarlanarak ölçümler alındı. 1 mg çok iyi öğütülmüş tutucu örneği yaklaşık 100 mg kurutulmuş potasyum bromür ile agat havanda karıştırıldı. Karışım 700–800 kgf/cm<sup>2</sup> kuvvet uygulanarak disk haline getirildi. Elde edilen disk ile ölçüm yapıldı.

### 2.3 Katı Faz Ekstraksiyon Kolonunun Hazırlanması

Polietilen, 1,0 x 6,0 cm boyutlarında ve 20 µm polipropilen frit içeren Varian marka boş katı faz ekstraksiyon kartujları ile ekstraksiyon deneyleri yapıldı.

0,1 g benzoiltiyöüre bağlanmış silika jel tutucusu önce 5 mL metanol ile 15 dakika karıştırıldı, sonra 5 mL deiyonize su eklendi ve yine 15 dakika karıştırıldı. Sonra karışım polietilen kolona aktarıldı ve 25 mL metanol su karışımı (10:90) ve sonra sadece deiyonize su geçirilerek kolon deneylere hazır hale getirildi. Metal çözeltisi geçmeden önce kolon 25 mL çalışılacak pH'a uygun çözelti ile yıkandı.

### 2.4 Kolon Ekstraksiyon Yöntemi

100 mL Pd(II) iyonu çözeltisi alındı, çözeltinin pH'sı gereken değere ayarlandı ve şartlanan kolondan dakikada 2 mL olacak şekilde geçirildi. Tutunma sonrasındaki çözeltideki Pd(II) iyonu iyodür iyonu ile kompleksleştirilerek spektrofotometrik olarak tayin edildi. Tutulan Pd(II) iyonları kolondan 1 M HCl çözeltisi içinde hazırlanmış 1 M 2 mL tiyöüre çözeltisi ile geri alındı ve alev AAS ile tayin edildi.

### 2.5 Sıyırma Yöntemi

Kolonda tutunma basamağından sonra yaklaşık 25 mL deiyonize su ile kolon yıkanarak tutucu yatağında kalmış olabilecek paladyum(II) iyonları ortamdaki uzaklaştırıldı. Tüm Pd(II) iyonlarının geri alınımı için farklı yıkama çözeltileri denendi. Ayrıca farklı eluasyon çözeltilerinin hacmi, derişimleri ve akış hızları da kontrol edildi.

Bu amaçla, 0,50 – 1,0 M derişim aralığında HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, KI, KSCN, KCN, (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CS ve etanol çözeltileri 10 mL hacim aralığında kullanıldı. Ek olarak, geri alma akış hızı 0,5 ile 3 mL/dak olarak kontrol edildi.

## 2.6 Paladyum Tayin Yöntemi

Kolonda tutunma sonrası sulu çözeltide kalan Pd(II) iyonlarının tayini  $\text{PdI}_4^{2-}$  kompleksi olarak görünür spektrometresi ile kolondan sıyırma sonrası ise Pd(II) iyonlarının tayini alev AAS ile yapıldı.

### 2.6.1 Görünür spektrometresi yöntemi

Fazla miktarda iyodür iyonu asidik ortamda ( $\text{HCl}, \text{H}_2\text{SO}_4$ ) paladyum ile etkileştirildiğinde kahverengi-kırmızı renkte  $\text{PdI}_4^{2-}$  bileşiği oluşur. Elde edilen kompleks ile paladyum tayini spektrofotometrik olarak yapılabilir. Kullanılan HCl ya da  $\text{H}_2\text{SO}_4$  'ün derişimi 10 M'ye kadar renge etki etmez. Atmosferik oksijen ile açığa çıkan iyodun indirgenmesi için askorbik asit gibi indirgenler eklenir. Kompleksin molar absorptivitesi 410 nm'de  $1,02 \times 10^4$ 'dür (Marczenko, 1986).

Reaktifler:

KI : % 20'lik KI çözeltisi deiyonize su ile taze olarak hazırlandı.

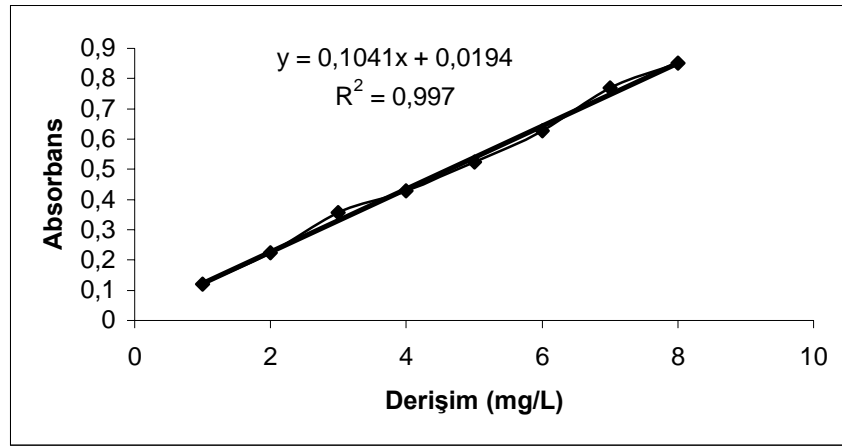
Standart Pd çözeltisi : (1mg/ml) 0,025 g  $\text{PdCl}_2$  (%60, Merck) üzerine 10 mL derişik HCl konup 250 mL ye deiyonize su ile tamamlanarak hazırlandı.

Askorbik asit çözeltisi: 250 mL %1'lik askorbik asit çözeltisi deiyonize su ile hazırlandı.

(1+1)' lik HCl çözeltisi: Derişik HCl çözeltisi 1+1 seyreltilerek 250 mL'lik hazırlandı.

Yöntem ( $\text{PdI}_4$ )<sup>-2</sup> : 0,2 mg'den fazla olmayan Pd içeren örnek çözeltiye 2 ml HCl (1+1), 5 ml % 20'lik KI çözeltisi ve 1 ml %1' lik askorbik asit ilave edildi. Çözeltiler 25 ml'ye balonjojelerde deiyonize su ile tamamlandı ve 410 nm' deki absorbans değerleri ölçüldü.

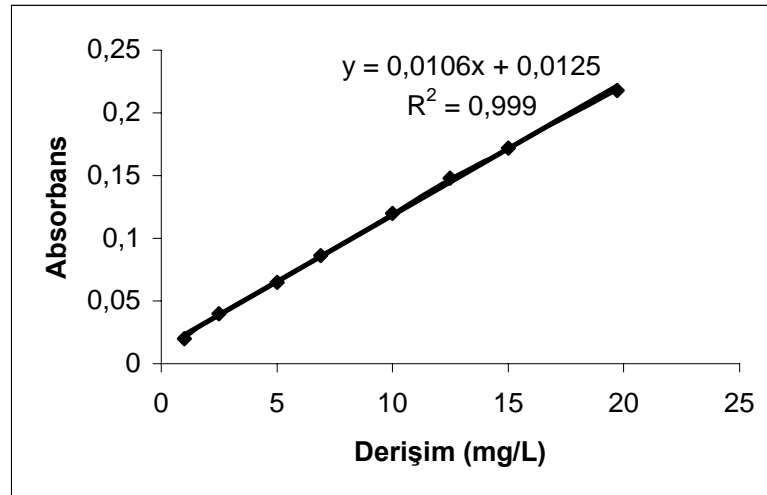
Farklı derişimlerde hazırlanan paladyum (1–8 mg/L) çalışma çözeltilerinin absorbansları ölçülerek elde edilen çalışma eğrisi Şekil 2.3'de verilmiştir.



Şekil 2.3 Paladyum iyodür yöntemi çalışma eğrisi

### 2.6.2 Alev AAS yöntemi

Ölçümler Pyeunicam 929 model döteryum düzeltmeli alev AAS ile yapıldı. Işık kaynağı olarak Pd oyuk katot lambası ve alev olarak asetilen – hava karışımı kullanıldı. Paladyum için okuma 276,3 nm’de, 15 mA’de, 0,4 nm slit genişliğinde gerçekleştirildi. Farklı derişimlerde hazırlanan paladyum (1–20 mg/L) çalışma çözeltilerinin absorbansları ölçülerek elde edilen çalışma eğrisi Şekil 2.4’de verilmiştir.



Şekil 2.4 Paladyum alev AAS yöntemi çalışma eğrisi

## 2.7 Elektrolit ve Yabancı Metal İyonlarının Çözeltilerinin Hazırlanması

Çeşitli örnek maktrikslerinde yaygın olarak rastlanabilen elektrolit ve yabancı iyonların varlığının etkileri de çalışıldı. Bunun için NaCl, NaNO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, CaCl<sub>2</sub>, KCl, NH<sub>4</sub>Cl, Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ve Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0,1-1 M, Merck / Riedel) ve FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O, Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.3H<sub>2</sub>O (5-50 µg/mL, Merck/Riedel) tuzlarından çalışma çözeltileri hazırlandı. 0,1 g modifiye edilmiş silika içeren KFE kolonundan 100 mL lik 1 M HCl çözeltisinde hazırlanan 1 ve 10 mg/L derişimindeki Pd(II) iyonları ve elektrolit veya yabancı iyon içeren çözeltiler geçirildi.

## 2.8 Sentetik ve Katalizör Örneklerinin Analizi

Paladyumun önderiştirilmesi, ayrılması ve tayini için benzoiltiyooüre bağı silika tutucusu kullanılarak geliştirilen yöntemin uygulanabilirliğini kontrol etmek için çeşitli sentetik çözeltiler ve katalizör örneklerinde çalışıldı.

### 2.8.1 Sentetik Çözeltilerin Hazırlanması

50 mL lik 5 değişik içerikte sentetik sulu çözeltiler çizelge 2.1 de belirtildiği şekilde hazırlandı

Çizelge 2.1 Sentetik sulu çözeltilerin bileşimi

Sentetik çözeltinin içeriği (µg/mL)	Eklenen Pd (µg/mL)
Fe(50), Ni (50), Cu (50)	10
Ru (10)	10
Cu (20), Hg (10), Fe (20)	10
Co (50), Ni (50), Zn (50)	10
Au (1)	1



### ***2.8.2 Katalizör Örneğinin Çözünürleşmesi***

Alumina bazlı katalizör (%1 Pd, Aldrich) örneğinin iyice öğütülmüş 1 gramı 5 mL (1+1) H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi ile kum banyosunda 2500 C'de önce liç edildi daha sonra 2 kez 4 mL kral suyu ile bozundurulup mavi bant süzgeç kâğıdı ile süzüldü ve süzüntü 100 mL ye 1M HCl çözeltisi ile tamamlandı.

Sentetik aktif karbon bazlı sadece paladyum (% 32,73, Heraeus Lab., Germany) içeren katalizör 600<sup>0</sup> C'de 2 saat kül fırınında ısıtılarak karbon içeriği bozunduruldu. Sonra 5 kez 3 mL kral suyu (1 hacim HCl + 3 hacim HNO<sub>3</sub>) ile örnek kaynama noktasına yakın sıcaklığında ısıtıcı tablada ısıtılarak çözündürüldü. Çözelti mavi bant süzgeç kâğıdından süzüldü ve 50 mL'ye 3 kez 3mL sıcak 1 M HCl çözeltisi ile yıkanarak tamamlandı.

## BÖLÜM ÜÇ

### SONUÇLAR VE TARTIŞMA

#### 3.1 Modifiye Edilen Silika Jel Tutucusunun Karakterizasyonu

Benzoiltiyöüre ile modifiye edilen silika jelin IR spektrumu serbest silika jel ve aminopropil-silika jelin IR spektrumları ile karşılaştırıldı (Çizelge 3.1). Silika jelin 3462  $\text{cm}^{-1}$  deki keskin Si-OH titreşim frekansı aminopropil-silika jelde 3454  $\text{cm}^{-1}$  de geniş C-NH<sub>2</sub> pikine dönüştüğü ve bu pik benzoiltiyöüre bağlı silika jelde ise 3445  $\text{cm}^{-1}$ 're kaydığı gözlemlendi. Serbest silika jeldeki 1225  $\text{cm}^{-1}$ 'deki -OH piki ara ürün ve son kimyasal bağlanmış silika jelde görünmez oldu. Serbest silikadaki 1099  $\text{cm}^{-1}$ 'deki -Si-O bandı aminopropil bağlı silikada 1098  $\text{cm}^{-1}$ 're ve benzoiltiyöüre bağlı silikada ise 1096  $\text{cm}^{-1}$ 're kaydığı belirlendi ve bu pikin burada -C=S piki olabileceği düşünüldü. Benzoiltiyöüre bağlı silika jelde eklenen organik gruptan dolayı ek olarak aromatik C=C, amid C=O ve amid NH gruplarının pikleride belirlendi. Elde edilen IR spektrum sonuçları silika jelin benzoiltiyöüre ile kimyasal olarak bağlandığını gösterdi.

#### 3.2 Kolon Ekstraksiyon Yönteminin Optimizasyonu

##### 3.2.1 pH Etkisi

Hidrometalurjik ve jeolojik örneklerin çözünürleştirilmesi genellikle nitrik asit, hidroklorik asit ve kral suyu ile yapılmaktadır. Bu nedenle, farklı asidik ortamdan gelen Pd(II) iyonunun benzoiltiyöüre bağlı silika jel tarafından nasıl tutulacağı araştırıldı. Değerli metal iyonları içeren örneklerin asitlendirilmesinde kullanılan asit derişimleri çoğunlukla 0,1 ile 1,0 M arasında değişir ve çözeltideki toplam H<sup>+</sup> iyonu derişimini verir. Bu nedenle, 100 mg modifiye edilmiş silika içeren KFE kolonundan

100 mL'lik farklı asitlik ve derişimlerdeki çözeltiler geçirildi. Çizelge 3.2'de gösterildiği gibi Pd(II) iyonlarının hem kuvvetli asidik ortamda hem de pH 6'ya kadar geliştirilen benzoiltiyöüre bağı silika jel tarafından tutunduğu belirlendi.

Çizelge 3.1 Silika jel, aminopropil-silika jel ve benzoiltiyöüre bağı silika jelin bazı önemli IR frekansları (cm<sup>-1</sup>)

Silika jel	Aminopropil-silika jel	Benzoiltiyöüre bağı silika jel
3462 (-OH)	3454 (-NH <sub>2</sub> )	3445 (-NH-)
-	-	3064 (aril H)
-	2938 (-CH <sub>2</sub> -)	2935 (-CH <sub>2</sub> -)
-	-	1785 (amid I, C=O)
-	-	1633 (-N-CO-N-)
-	-	1574 (amid II, -NH-)
-	-	1538 (aromatik halka)
-	-	1493 (aromatik halka)
1225 (-OH)	-	-
1099 (-Si-O)	1098 (-Si-O)	1096 (-C=S)

Çizelge 3.2 Farklı asitler ve derişimlerdeki çözeltilerden Pd(II) iyonun benzoiltiyöüre bağı silika tarafından tutunması

Asit	%Tutunma	%Geri kazanım	Asit	%Tutunma	%Geri kazanım
0,5 M HCl	99,65	99,25	pH1	100	99,80
1 M HCl	100	99,50	pH2	99,95	99,70
2 M HCl	100	99,65	pH3	99,85	99,10
1 M HNO <sub>3</sub>	100	99,10	pH4	99,80	99,00
2 M HNO <sub>3</sub>	100	99,95	pH5	99,75	99,15
Kral suyu	100	99,60	pH6	99,50	99,20

### 3.2.2 Akış Hızı Etkisi

Pd(II) iyonunun modifiye edilmiş silika tarafından tutunmasında kolondan geçiş hızı kontrol edildi. Tutunmanın 0,5 ile 2,0 mL/dak arasında değişen akış hızlarında yeterince yüksek (%99–100) olduğu belirlendi ve bundan sonraki deneylerde analiz süresi dikkate alınarak 2,0 mL/dak akış hızında çalışıldı.

### 3.3 Geri Kazanım

Benzoiltiyöüre ile modifiye edilen silika üzerinde tutunmuş olan Pd(II) iyonlarının sıyırması için farklı derişimlerde HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, KI, KSCN, KCN, (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CS ve etanol çözeltileri kullanıldı ve elde edilen sonuçlar Çizelge 3.3’de verildi. HCl, HNO<sub>3</sub> ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve etanol çözeltileri ile yapılan sıyırmalar çok düşük değerlerde kaldığı görüldü. KI ve KSCN ile geri alınamadı. Daha önceki yapılan çalışmalardaki gibi KCN ve tiyöüre ile Pd(II) iyonları tamamıyla geri alındı (Chwastowska, Skwara,

Sterlinska ve Pszonicki, 2004; Godlewska-Zylkiewicz, 2003). Daha sonraki çalışmalarda sıyırma işlemi 1 M HCl içerisinde hazırlanmış 1 M tiyoüre ile yapıldı. Tutunmada olduğu gibi geri kazanımda da akış hızı kontrol edildi ve tutunmadaki gibi sonuçlar elde edildi ve 2,0 mL/dak akış hızında çalışıldı.

Çizelge 3.3 Modifiye edilmiş silika üzerinde tutulan Pd(II) iyonunun çeşitli çözeltiler ile geri kazanımı

Çözeltiler	% Geri kazanım	Çözeltiler	%Geri kazanım
<b>HCl</b>		<b>KI</b>	
10 mL, 0,1 M HCl	-	10 mL, 0,5 M KI	-
10 mL, 1 M HCl	-	10mL, 1 M KI	-
10 mL, 2 M HCl	5,5±0,5	<b>KSCN</b>	
<b>HNO<sub>3</sub></b>		10 mL, 0,5 M KSCN	-
10 mL, 0,1 M HNO <sub>3</sub>	-	10 mL, 1 M KSCN	-
10 mL, 1 M HNO <sub>3</sub>	-	<b>KCN</b>	
2 M HNO <sub>3</sub>	6,5±0,8	1 M KCN	100±3
2 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	15±1	<b>(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CS</b>	
6 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	25±2	10mL, 0,3 M (NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CS	94±2
<b>Etanol</b>	20±2	0,5 M (NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CS	98±4
		1 M (NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CS	100±2

DeneySEL şartlar:  $c_{Pd} = 10 \text{ mg/L}$ , 100 mL; 1 M HCl çözeltisi; 0,1 g modifiye silika

### 3.4 Tutma Kapasitesi

Kesikli yöntem kullanılarak 0,1 g modifiye edilmiş silika 25 mL 50 µg/mL Pd(II) içeren 1 M HCl'li çözelti 2 saat oda sıcaklığında karıştırılarak tutma kapasitesi belirlendi. Tutma kapasitesi, metal iyonu çözeltisinin kolona yüklenme öncesi ve sonrası derişim farklarından yararlanılarak hesaplandı ve 15 mg Pd(II)/g modifiye silika olarak bulundu.

### 3.5 Modifiye Edilen Silika Jel Tutucusunun Kararlılığı ve Tekrar Kullanılabilirliği

Pd(II) iyonu 0,1 g modifiye edilmiş silika içeren aynı kolona birkaç kez yüklenip geri alındı. Bu çalışmalar sonunda aynı kolonun % 2,5-3 kayıp ile en az 25--30 kez kullanılabilirdiği bulundu. Geliştirilen silika tutucusunun asidik ortamda kararlılığını kaybetmediği ve bu nedenle 1M ve 2M HCl ortamında rahatlıkla çalışıldı.

### 3.6 Zenginleştirme faktörü

Benzoiltiyöüre bağlı silika tarafından Pd(II) iyonunun tutunmasında zenginleştirme faktörü de hesaplandı. Zenginleştirme faktörü (ZF) aşağıda verilen eşitlik ile hesaplanmaktadır.

$$ZF = \frac{\text{sıyırma çözeltisindeki metal derişimi} / \text{yüklenen çözeltideki metalin başlangıç derişimi}}{1}$$

100 ve 1000 ng/mL derişimdeki Pd(II) iyonunun kolona yüklendikten sonra nicel olarak % 97,6-99,8 geri kazanımı sağlandı. Çizelge 3.4'te verildiği gibi zenginleştirme faktörü 142 ve 91 bulunmuştur.

Çizelge 3.4 Pd(II) iyonunun zenginleştirme faktörü

Yüklenen çözelti (mL)	Derişim (ng/mL)	Sıyırma çözeltisi (mL)	(%)Geri kazanım	ZF
500	100	3,5	97,6	142
500	1000	5,5	99,8	91

### 3.7 Elektrolit ve Yabancı İyonların Etkisi

NaCl, NaNO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, CaCl<sub>2</sub>, KCl, NH<sub>4</sub>Cl, KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>COONa ve Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> gibi sıkça analitik matriks ortamında bulunabilen elektrolit çözeltilerinin varlığının Pd(II) iyonunun benzoiltiyoüre ile modifiye edilmiş silika tarafından tutunması üzerine etkileri kontrol edildi. Tüm elektrolit çözeltileri için 0,1 ile 1 M derişim aralığında çalışıldı ve 1M'ye kadar Pd(II) iyonunun tutunması üzerine hiç etkilerinin olmadığı görüldü. 50 mg/L Cu(II) ve Fe(III) iyonlarının varlığında 1 ve 10 mg/L Pd(II) iyonlarının tamamı modifiye edilmiş silikalı kolon tarafından tutuldu. Olası diğer geçiş metallerinin etkileri çalışılmadı, çünkü literatür verilerinden bu iyonların kuvvetli asidik ortamda benzoiltiyoüre ile kompleksleşmedikleri bilinmektedir (Merdivan, 1994). Sadece Cu(II) ve Fe(III) iyonlarının kompleksleşmesi mümkün olabilmektedir ancak 50 mg/L derişime kadar bir etkileri görülmemiştir.

### 3.8 Sentetik ve Katalizör Örneklerine Uygulanması

Geliştirilen yöntemin doğruluğu çeşitli sentetik çözeltiler ve katalizör örnekleri ile kontrol edildi. Sentetik örnekler olası girişim etkileri dikkate alınarak bir veya birkaç metal iyonunun karışımı şeklinde 100 mL'lik çözeltiler olarak hazırlandı. Platin grubu

metalleri içeren katalizör örnekleri alumina ve aktif karbon bazlıdır. Elde edilen sonuçlar sentetik çözeltiler için Çizelge 3.5’de ve katalizör örnekleri için Çizelge 3.6’da verilmiştir. Çalışılan örnekler için elde edilen tekrarlanabilirlik kabul edilir düzeydedir. Katalizör örneklerinin analizinde, geliştirilen yöntem ile elde edilen sonuçlar ile AAS ve İTK (ince tabaka kromatografisi) yöntemlerinde elde edilen sonuçlar arasında önemli bir fark (t-testi, %95 güven sınırı) bulunamamıştır (Merdivan, 1994).

Çizelge 3.5 Sentetik çözeltilerde Pd belirlenmesi (n=3 kez tekrarlandı)

Sentetik çözelti bileşimi (mg/100 mL)	Derişim	
	Eklene	Bulunan
Fe(50), Ni (50), Cu(50)	10	9,98±0,02
Ru (10)	10	9,94±0,03
Cu (20), Hg (10),Fe(20)	10	9,97±0,01
Co (50), Ni (50), Zn(50)	10	9,96±0,04
Au (1)	1	0,88±0,06



Çizelge 3.6 Katalizör örneklerinde Pd(II) tayini (n=3 kez tekrarlandı)

Katalizör	Bu çalışma	AAS	İTK
Alumina bazlı (5 1 Pd, Aldrich)	0,98±0,02	0,96±0,04	0,97±0,02
Sentetik aktif karbon bazlı (% 32,73 Pd)	32,74±0,26	32,58±0,21	32,77±0,12

### 3.9 Yöntemin analitiksel değerlendirilmesi

Belirlenen optimum şartlarda, paladyumun ön deriştirilmesi için geliştirilen yöntemin çalışma aralığı, bağıl standart sapması, gözlenebilme sınırı ve doğrusal çalışma eşitliği Çizelge 3.7’te verilmiştir. Çalışma eğrisi 0,006’dan 1,5 µg/mL’ ye kadar doğrusal elde edilmiştir. Yöntemin tekrarlanabilirliği (%BSS), 0,25 µg/mL derişiminde 10 kez tekrar edilerek belirlendi. Körün 25 kez okunması ile elde edilen standart sapmasınının 3 katı alınarak belirlenen gözlenebilme sınırı 2,3 µg/L olarak bulundu.

Çizelge 3.7 Analitik istatistiksel veriler

	Pd(II)
Doğrusal çalışma aralığı (µg/mL)	0,006 - 1,5
Gözlenebilme sınır (ng/L)	2,3
%BSS (0,25 µg/mL)	1,68
Doğrusal çalışma eşitliği	$A = 0,985c + 0,0058$
Korelasyon katsayısı ( $r^2$ )	0,9998

## BÖLÜM DÖRT

### DEĞERLENDİRME

Bu çalışmanın amacı katı faz ekstraksiyon ile paladyum(II) iyonunun ön deriştirilmesi ve ayrılması için yeni bir yöntem geliştirmektir.

Benzoiltiyöüre ile modifiye edilmiş silika tutucusu üç aşamada sentezlendi. Önce silikaya aminopropilmetoksisilan kimyasal olarak bağlandı, daha sonra benzoilizotiyosiyanür sentezlendi ve son aşamada elde edilen iki ürün birbirine kimyasal olarak bağlanarak sonuç sorbente ulaşıldı. Serbest silika jel, aminopropil-silika jel ve benzoiltiyöüre bağlı silika jelin IR spektrumları karşılaştırıldı. Geliştirilen silikanın kapasitesi gram silika başına 3,12 mmol benzoiltiyöüre olarak bulundu.

Benzoiltiyöüre bağlı silika tutucusu tarafından paladyum(II) iyonunun tutunma ve sıyırılması için en uygun olan pH, akış hızı, tutma kapasitesi, ön deriştirme faktörü, sıyırma çözeltisi Çizelge 4.1’de belirtildi. Çok sayıda sıyırma çözeltisi ile çalışıldı bunlardan KCN ve tiyöüre ile tam bir geri kazanım elde edildi.

Geliştirilen benzoiltiyöürelili silika tutucusunun tekrar tekrar kullanımı N,N’-benzoiltiyöüre emdirilmiş Amberlit XAD-4 reçinesinin tekrar kullanılabilirliğinden çok daha yüksek bulundu ( Merdivan, Düz ve Hamamci, 2001). Çeşitli dialkil-benzoiltiyöüreliler paladyum(II) iyonu ile kompleksleştirilerek ya da ligand yüklenip daha sonra metal çözeltisi C<sub>18</sub> kolonuna yüklenerek tutulduğunda etanol ile geri kazanıldığında kolonda akma olmaktadır ve tekrar tekrar kullanım daha düşük düzeydedir (Limbeck, Rendl ve Puxbaum, 2003; Schuster, & Schwarzer, 1996; Philippeit ve Angerer, 2001; Tilch, Schuster ve Schwarzer, 2000).

Paladyum içeren çeşitli analitik örnekler genellikle asidik ortamda çözünürleştirilebilirler, geliştirilen kimyasal bağlı silika tutucusunun asidik ortamda yüksek kararlılığı bu tür örneklerdeki paladyum tayini için rahatlıkla kullanılabileceğini göstermektedir. Çeşitli analitiksel örnek çözeltilerinde sıkça geçiş metallerine rastlanmaktadır. Ancak bu metallerin çoğu pH 4-7 arasında benzoiltiyöüre ile kompleksleşmektedir, çalışılan kuvvetli asidik ortamda bu tür girişim etkileri söz konusu olmamıştır.

Yöntemin doğruluğu değişik sayıda metal iyonu içeren beş farklı sentetik çözelti ve iki değişik bazlı (aktif karbon ve alumina) paladyum katalizörü örnekleri ile kontrol edildi. Elde edilen sonuçlar yöntemin uygulanabilir olduğunu gösterdi.

Çizelge 4.1 Benzoiltiyöüre bağlı silika tutucusu tarafından paladyum(II) iyonunun tutunma ve geri alımı için en uygun şartlar

Parametreler	Pd(II)
Çözeltinin asitliği	kral suyu 0,5-2 M HCl 1-2 M HNO <sub>3</sub> pH 1-6
Akış hızı	2 mL/dak
Tutma kapasitesi (mg/g)	15
Ön deriştirme faktörü	142 (100 ng/mL) 91 (1000 ng/mL)
(%)Ortalama geri kazanım	99
Sıyırma çözeltisi	1 M tiyöüre (1 M HCl)

## KAYNAKLAR

- Acres, G.J.K. & Swars, K. (1985). *Gmelin handbook of inorganic chemistry*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, Eighth edition.
- Barker, S.A. (2000). Matrix solid-phase dispersion. *Journal of Chromatography A*, 885, 115-127.
- Camel, V. (2003). Solid phase extraction of trace elements. *Spectrochimica Acta Part B*, 58, 1117-1233.
- Chwastowska, J., Skwara, W., Sterlinska, E. & Pszonicki, L. (2004). Determination of Pt and Pd in environmental samples by GFAAS after separation on dithizone soebent. *Talanta*, 64, 224-229.
- Costa, R.C.C., Almeida, A.A., Araujo, A.N. & Silva, V.L. (2002). Sequential preconcentration for the ETAAS determination of Pd in human urine. *Atomic Spectroscopy*, 23, 17-23.
- Delaunay, N., Pichon, V. & Hennion, M.-C. (2000). Immunoaffinity solid-phase extraction for the trace-analysis of low-molecular mass analytes in complex samplematrices. *Journal of Chromarography A*, 745, 15-37.
- Fang, J., Jiang, Y., Yan, X.P. & Ni, Z.M. (2005). Selective quantification of trace palladium in road dusts and roadside soils by displacement solid-phase extraction Online coupled with electrothermal atomic absorption spectrometry. *Environmental Science & Technology*, 39, 288-292.
- Farhadi, K. & Teimouri, G. (2004). Preconcentration of palladium in aqueous samples using a surfactant-coated alumina modified with thioridazine center dot HCl and its determination by atomic absorption spectrometry. *Analytical Letters*, 37, 1457-1468.

Fritz, J.S. & Masso, J. (2001). Miniaturized solid-phase extraction with resin disks. *Journal of Chromatography A*, 909, 79-85.

Glatz, I., Mayr, M., Hoogenboom, R., Schubert, U.S. & Buchmeiser, M.R. (2003). Terpyridine-based silica supports prepared by ring-opening metathesis polymerization for the selective extraction of noble metals. *Journal of Chromatography A*, 1015, 65-71.

Godlewska-Zylkiewicz, B. (2003). Biosorption of Pt and Pd for their separation/preconcentration prior to GFAA spectrometric determination. *Spectrochimica Acta Part B*, 58, 1531-1540.

Gureva, R.F. & Savvin, S.B. (1997). Sorption-photometric determination of noble and heavy metals using immobilized azorhodanines and sulfonitrophenol M. *Journal of Analytical Chemistry*, 52, 217- 220.

Gureva, R.F. & Savvin, S.B. (2000). Preconcentration of noble metals on a polymer support as complexes of organic reagents and their subsequent determination in the solid phase. *Journal of Analytical Chemistry*, 55, 249-254.

Gündüz, T. (1999). *Enstrümantal Analiz* (5.baskı), Ankara: Gazi Kitabevi.

Hassanien, M.A. & Abou-El-Sherbini, K.S. (2006). Synthesis and characterisation of morin-functionalised silica gel for the enrichment of some precious metal ions. *Talanta*, 68, 1550-1559.

Jankowski, K., Jackowska, A. & Lukasiak, P. (2005). Determination of precious metals in geological samples by continuous powder introduction microwave induced plasma atomic emission spectrometry after preconcentration on activated carbon. *Analytica Chimica Acta*, 540, 197-205.

- Komendova-Vlasankova, R. & Sommer, L. (2002). Separation and preconcentration of platinum group metals and gold on modified silica and XAD sorbents in the presence of cationic surfactants for their determination by ICP-AES. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, 67, 454-470.
- Kovalev, I.A., Bogacheva, L.V., Tsysin, G.I., Formanovski, A.A. & Zolotov, Y.A. (2000). FIA-FAAS system including on-line solid phase extraction for the determination of palladium, platinum and rhodium in alloys and ores. *Talanta*, 52, 39-50.
- Latien, H.A., (1960). *Chemical Analysis*, Mc Grow-Hill Book Company, New York.
- Lesniewska, B.A., Godlewska-Zylkiewicz, B., Ruszczynska, A., Bulska, E. & Hulanicki, A. (2006). Elimination of interferences in determination of platinum and palladium in environmental samples by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 564, 236-242.
- Lesniewska, B.A., Godlewska, I. & Godlewska-Zylkiewicz, B. (2005). The study of applicability of dithiocarbamate-coated fullerene C-60 for preconcentration of palladium for graphite furnace atomic absorption spectrometric determination in environmental samples. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, 60, 377-384.
- Li, Y., Liu, R. & Zhang, B. (2000). Application of an imidazoline group-containing chelating fiber for the determination of trace noble metals. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 366, 821-824.
- Limbeck, A., Rendl, J. & Puxbaum, H. (2003). ETAAS determination of palladium in environmental samples with on-line preconcentration and matrix separation. *Journal Of Analytical Atomic Spectrometry*, 18, 161-165.

- Liu, P., Pu, Q.S., Sun, Q.Y. & Su, Z.X. (2000). Synthesis of rhodanine-bonded silica gel and its application in the preconcentration and separation of noble metals. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 366, 816-820.
- Liu, P., Pu, Q.S., Sun, Q.Y. & Su, Z.X. (2003). Interference-free determination of trace levels of gold and palladium in geological and metallurgical samples by flame atomic absorption spectrometry coupled with a flow injection on-line microcolumn preconcentration and separation system. *Journal of AOAC International*. 86, 839-845.
- Liu, P., Pu, Q. & Su, Z. (2005). Online separation and preconcentration of gold and palladium on amidinothiourea immobilized glass bead for interference-free flame atom absorption Spectrometry determination. *Journal of Analytical Chemistry*, 60, 908-913.
- Louter, A.J.H., Vreuls, J.J. & Brinkman, U.A. (1999). On-line combination of aqueous-sample preparation and capillary gas chromatography. *Journal of Chromatography A*, 842, 391-426.
- Losev, V.N., Volkova, G.V., Maznyak, N.V., Trofimchuk, A.K. & Yanovskaya, E.Y. (1999). Palladium adsorption on silica modified with N-allyl-N'-propylthiourea and subsequent determination by spectrometry, *Journal Of Analytical Chemistry*, 54, 1109-1113.
- Marczenko, Z. (1986). *Separation and spectrometric determination of elements*. Ellis Horwood Limited, England.
- Martinez, D., Cugat, M.J., Borrull, F. & Callul, M. (2000). Solid phase extraction coupling to capillary electrophoresis with emphasis on environmental analysis. *Journal of Chromatography A*, 902, 65-72.

- Masque, N., Marce, R.M. & Borrull, F. (1998). New polymeric and other types of sorbents for solid phase extraction of polar organic micropollutants from environmental water. *Trends Analytical Chemistry*, 17, 384-393.
- Merdivan, M. (1994). *The analysis of platinum metals in platinumcatalysts by thin layer chromatography*. Doktora tezi, METU, Ankara.
- Merdivan, M., Seyhan, S. & Gök, C. (2006). Use of benzoylthiourea immobilized on silica gel for separation and preconcentration of uranium(VI). *Microchimica Acta*, 154, 109-114.
- Merian, E. (Ed). (1991). *Metals and Their Compounds in the Environment*. Weinheim: VCH.
- Paduraru, C., Bilba, D., Sarghie, I. & Tofan, L. (2005). A sorption study of Pd(II) on aminomethylphosphonic purolite resin S-940. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 70, 1205-1212.
- Philippeit, G. & Angerer, J. (2001). Determination of pd in human urine by HPLC and uv detection after uv phtolysis and selective SPE. *Journal of Chromatography A*, 760, 237-245.
- Pohl, P., Prusisz, B. & Zyrnicki, W. (2005). Application of metalfix chelamine prior to the determination of noble metals by the inductively plasma atomic emission spectrometry. *Talanta*, 67, 155-161.
- Poole, C.P. (2003). New trends in solid-phase extraction. *Trends Analytical Chemistry*, 22, 362-373.
- Pu, Q.S., Liu,P., Sun, Q.Y. & Su, Z.X. (2003). Interference-free determination of trace levels of gold and palladium in geological and metallurgical samples by flame



- atomic absorption spectrometry coupled with a flow injection on-line microcolumn preconcentration and separation system. *Microchimica Acta*, 143, 45-51.
- Puig, D. & Barcelo, D. (1996). Comparison of different sorbent materials for on-line liquid-solid extraction followed by liquid chromatographic determination of priority phenolic compounds in environmental waters. *Journal of Chromatography A*, 733, 371-381.
- Refiker, H. (2005). *Preconcentration of some precious metals using DEBT impregnated resin*. METU, Ankara.
- Schuster, M. & König, K.-H. (1988). Einfluß der Koordinationsstellen auf die chromatographischen eigenschaften von N,N-dialkyl-N'-benzoylharnstoffchelaten. *Fresenius Z. Analytical Chemistry*, 331, 383-386.
- Schuster, M. & Schwarzer, M. (1996). Selective determination of palladium by on-line column preconcentration and graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 328, 1-11.
- Schwarzer, M., Schuster, M. & Hentig, R. (2000). Determination of Pd in gasoline by NAA and automated column extraction. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 368, 240-243.
- Simpson, N.J.K. (2000). *Solid-phase extraction: Principles, Strategies and applications*. Marcel Dekker, New York, USA.
- Skoog, D.A., West, D.M. & Holler, F.J.(1992). *Fundamentals of Analytical Chemistry*, Sounders College Publishing.
- Thurman, E.M. & Mills, M.S. (1998). *Solid-phase extraction. Principles and practice*. John Wiley, New York, USA.

Tilch, J., Schuster, M. & Schwarzer, M. (2000). Determination of Pd in airborne particulate matter in a German city. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 367, 450-453.

Usanmaz, A. (1991). *Quantitative Analytical Chemistry*, METU, Ankara 130-131.

Warshawsky, A. & Strikovsky, A.G. (1997). Solvent-impregnated resins via acid base interaction of poly(4-vinylpyridine) resin and di(2-ethylhexyl) dithiophosphoric acid. *Solvent extraction and ion exchange*, 15, 259-283.