

DOKUZ EYLÜL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BENZOİLTİYOÜRE EMDİRİLMİŞ SİLİKA JEL
KULLANILARAK ALTININ AYRILMASI VE
ÖNDERİŞTİRİLMESİ

Mustafa AYDIN

Şubat, 2011
İZMİR

**BENZOİLTİYOÜRE EMDİRİLMİŞ SİLİKA JEL
KULLANILARAK ALTININ AYRILMASI VE
ÖNDERİŞTİRİLMESİ**

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

Mustafa AYDIN

**Şubat, 2011
İZMİR**

YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

MUSTAFA AYDIN tarafından PROF. DR. MELEK MERDİVAN yönetiminde hazırlanan “BENZOİLTİYOÜRE EMDİRİLMİŞ SİLİKA JEL KULLANILARAK ALTININ AYRILMASI VE ÖNDERİŞTİRİLMESİ” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

.....
Prof. Dr. Melek MERDİVAN

Danışman

.....
Prof. Dr. Duygu TOSCALI

Jüri Üyesi

.....
Prof. Dr. Mürüvvet YURDAKOÇ

Jüri Üyesi

.....
Prof. Dr. Mustafa SABUNCU

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

TEŞEKKÜRLER

Yüksek lisans tez çalışmalarım süresince her manada bana yol gösteren, bilimsel çalışma şevki kazandıran, engin bilgi ve tecrübelerini cömertçe bana aktarıp hayata daha geniş bir bakış açısıyla bakmamı sağlayan, karşılaştığım sorunları aşmamda büyük bir sabırla bana yardımcı olan saygı değer tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Melek Merdivan'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmış olduğum N,N-difenil -N'-(4-florobenzoil) tiyoüre ligandını sentezleyen Mersin Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünde görevli Prof. Dr. Nevzat Külcü ve Yrd. Doç. Dr. Gün Binzet'e teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarımda bana yardımcı olan Arş. Gör. Sayın H. Mine Antep'e teşekkür ederim.

Tükendiğim zamanlarda bana güç veren annem Ayşe Aydın'a ve maddi manevi desteğini biran bile esirgemeyen babam Bahri Aydın'a teşekkürü bir borç bilirim.

Mustafa AYDIN

BENZOİLTİYOÜRE EMDİRİLMİŞ SİLİKA JEL KULLANILARAK ALTININ AYRILMASI VE ÖNDERİŞTİRİLMESİ

ÖZ

Bu çalışmada, eser miktarlardaki altın, N,N-difenil-N'-4-floro benzoiltiyöüre (DPFBT) emdirilmiş silika jelle ayrılıp önderiştirildikten sonra alevli atomik absorpsiyon spektrometri ile tayin edilmiştir. Benzoiltiyöüre emdirilmiş silika (DPFBT/silika) tutucusu FT-IR spektrometri yöntemi ile karakterize edildi. DPFBT/silika üzerine altının tutunma ve geri alma davranışları optimize edilen deney şartlarında (pH, karıştırma zamanı, metallerin desorpsiyonu, tutunma kapasiteleri, örnek hacmi ve akış hızı, sıyırma çözeltisi, sıyırma çözeltisi hacmi ve akış hızı) kesikli yöntem veya kolon yöntemi ile çalışılmıştır. En iyi sıyırma HCl çözeltisi içerisinde hazırlanan tiyöüre çözeltisi ile sağlandı. Hem tutunma hem de sıyırma da akış hızı 1 mL/dk. olarak belirlendi. Hazırlanan silika tutucusu iyi bir kimyasal kararlılık, tekrar kullanılabilirlik ve hızlı dengeye ulaşmasıyla Au(III) iyonunun ayrılmasında ve önderiştirilmesinde başarıyla kullanıldı. Alkali metallerin, sıkça bulunan anyonların ve bazı ağır metallerin girişim etkileri incelendi.

DPFBT/silika tutucusunun metal iyonu tutma kapasitesi, 3,30 $\mu\text{mol Au(III)/g}$ DPFBT/silika olarak bulunmuştur. Optimize edilen şartlarda 2 ve 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ derişimlerdeki Au(III) çözeltilerinin GFAAS analizleri sonucunda önderiştirme faktörleri sırasıyla 26 ve 20 olarak hesaplanmıştır.

Önerilen yöntem seçici olması nedeniyle girişimi önlemek için herhangi bir proses gerektirmeyen bir önderiştirme metodu olarak sunulmaktadır. Ayrıca önerilen yöntemin uygulanabilirliği ve doğruluğu, sentetik çözeltiler ve gerçek örneklerde kullanılarak incelendi.

Anahtar Kelimeler: altın, tutunma, önderiştirme, AAS, silika jel, N,N-difenil-N'-4-floro benzoiltiyöüre, katı faz ekstraksiyonu

SEPARATION AND PRECONCENTRATION OF GOLD USING BENZOYLTHIOUREA IMMOBILIZED SILICA GEL

ABSTRACT

In this thesis, trace amounts of gold have been determined by flame absorption spectrometry after separation and preconcentration by N,N-diphenyl -N'-4 fluoro benzoylthiourea (DPFBT) impregnated silica gel. Benzoylthiourea impregnated silica was characterized by FT-IR spectrometry method. Sorption and desorption behaviors of gold with DPFBT impregnated silica under optimized conditions (pH, stirring time, desorption of metals, sorption capacities, volume of sample solution and flow rate, eluent solution, volume of eluent and flow rate) have been studied in batch or column process. The best desorption solution was determined as thiourea in HCl solution. The flow rates for loading and stripping were optimized to 1 mL/min. The prepared silica sorbent was successfully used for the separation and enrichment of Au(III), 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 interferences were discussed.

Metal ion capacity of DPFBT/silica was calculated as 3,30 $\mu\text{mol Au(III)/g DPFBT/silica}$ for gold. Preconcentration factors of 2 and 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ gold(III) solutions were determined as 26 and 20 respectively in the optimized conditions by GFAAS.

Due to the selective procedure, the proposed method is presented as preconcentration method which is not need to any interference elimination process. Moreover, the applicability and accuracy of the proposed method have been investigated using synthetic and real samples.

Keywords: gold, sorption, preconcentration, AAS, silica gel, N,N-diphenyl -N'-4 fluoro benzoylthiourea, solid phase extraction

İÇİNDEKİLER

Sayfa

YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU	ii
TEŞEKKÜRLER	iii
ÖZ	iv
ABSTRACT.....	v
BÖLÜM BİR - GİRİŞ.....	1
1.1 Altın	1
1.1.1 Elde Edilişi.....	1
1.1.2 Alaşımaları.....	2
1.1.3 Bileşikleri	3
1.1.4 Kullanım Alanları.....	4
1.2 Ekstraksiyon.....	5
1.2.1. Ekstraksiyon Teknikleri	6
1.2.1.1 Bir Defada Yapılan Ekstraksiyonlar	6
1.2.1.2 Devamlı Ekstraksiyon	6
1.2.1.3 Ters Akıntı Ekstraksiyonu.....	6
1.2.1.4 Geri Ekstraksiyon.....	7
1.2.2. Ekstraksiyon Çeşitleri	7
1.2.2.1 Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonu.....	7
1.2.2.2 Katı-Sıvı Ekstraksiyonu	7
1.2.2.3 Sıvı- Gaz Ekstraksiyonu.....	8
1.2.2.4 Katı-Gaz Ekstraksiyonu	8
1.2.2.5 Katı Faz Ekstraksiyon	8
1.2.2.5.1 Ekstraksiyon Kolonları.....	9
1.2.2.5.2 Katı Tutucu Seçimi.	10
1.2.2.5.3 Tutucu Tipleri.....	11
1.2.2.5.4 Şelatlayıcı Reaktifler.....	14

1.2.2.6. Katı Faz Ekstraksiyonun Avantajları	14
1.3 Benzoiltiyöüre	15
1.4 Silika Jel	19
1.5 Silika Jelin Değerli Metal Tayininde Katı Faz Ekstraksiyon Uygulamaları....	21
1.6 Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi	24
1.7 Altının Tayini ile İlgili Çalışmalar	26
1.8 Tezin Amacı	29
BÖLÜM İKİ - MATERYAL VE YÖNTEM	30
2.1 Cihazlar	30
2.1.1 Fourier Dönüşümlü Infrared Spektrometresi (FTIR)	30
2.1.2 Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (AAS)	30
2.2 Reaktifler ve Çözeltiler	31
2.3 N,N-difenil-N'-4-floro benzoiltiyöüre Kompleksleştirici Reaktifin Sentezi ..	32
2.4 DPFBT Emdirilmiş Silika Jel Tutucusunun Hazırlanması	32
2.5 Kolon Yöntemi.....	33
2.6 Kesikli Yöntem	33
2.7 Sıyırma Yöntemi	33
2.8 Sentetik ve Gerçek Örneklerin Hazırlanması.....	34
BÖLÜM ÜÇ - SONUÇLAR VE TARTIŞMA	35
3.1 DPFBT Emdirilmiş Silika Jelin Karakterizasyonu	35
3.2 Kolon ve Kesikli Ekstraksiyon Yöntemlerinin Optimizasyonu.....	37
3.2.1 Tutunmada pH etkisi	37
3.2.2 Kesikli Yöntemde Çalkalama Süresinin Etkisi	37
3.2.3 Sıyırma Çözeltisinin Belirlenmesi	38
3.2.4 Sıyırma Çözeltisinin Hacminin Belirlenmesi.....	39
3.2.5 Yükleme ve Sıyırma Çözeltilerinin Akış Hızı	40
3.3 Tutunma Kapasitesi.....	41
3.4 DPFBT/silika Tutucusunun Kararlılığı ve Tekrar Kullanılabilirliği.....	42

3.5 Örnek Hacmi	42
3.6 Yöntemin Tekrarlanabilirliği	43
3.7 Zenginleştirme faktörü	43
3.8 Girişim Yapan İyonlar.....	44
3.9 Yöntemin Uygulanması	45
3.9.1 Sentetik Örnekler	45
3.9.2 Gerçek Örnekler	46
3.10 Analitik Parametreler	47
BÖLÜM DÖRT - DEĞERLENDİRME	48
KAYNAKLAR	50

BÖLÜM BİR

GİRİŞ

1.1 Altın

Altın, parlak sarı rengi olan, yumuşak ve Au sembolü ile gösterilen metalik bir elementtir. Altının asitlere karşı dayanıklı olması, doğada serbest halde bulunması kolay işlenebilmesi ve parlak sarı renginden dolayı insanların çok eski dönemlerden beri ilgisini çekmiştir. Altın, parlak sarı rengi ve ışıltısıyla dikkatleri üzerine çeken ağır bir metaldir. Üstelik kararlı bir element olduğundan kolay kolay tepkimeye girmez. Havadan ve sudan etkilenmediği için hiçbir zaman paslanmaz, kararmaz ve donuklaşmaz. Bir başka özelliği de saf haldeyken çok yumuşak olmasıdır; bu nedenle kolayca dövülerek şekillendirilebilir. Altın saf haldeyken toplu iğne kullanılarak delinebilir. Altın bütün bu özellikleriyle tarih boyunca en kıymetli metallere sayılmıştır.

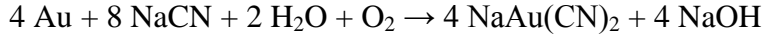
Altın, dünyanın büyük bir bölümünde düşük derişimlerde bulunur. Kuartz veya sülfür mineralleri örneğın piritte çoğunlukla bulunur. Kalaverit (Au_2Te_4), silvanit ($Au_2Ag_2Te_6$) ve krennerit (Au_8Te_6) mineralleri olduğu gibi bakır ve kurşun minerallerinde de eser miktarları bulunabilir. Volkanik kuvarların içinde, akarsuların kumlu yataklarında toz ve külçe halinde bulunur (Put, 1998).

1.1.1 Elde Edilişi

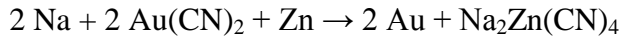
Altın cevherleri, metalik altın içeren cevherler ve bileşikleri halinde altın içeren cevherler olmak üzere iki gruba ayrılırlar.

Metalik altın içeren cevherlerden altın elde etmek için altın içeren kütleler öğütülerek hamur haline getirilir. Hamurda bulunan altın tanecikleri koloidal biçimde dağılır. Elde edilen ürün amalgam tekniğı ile ayrıştırılır. Amalgam halindeki

hamur seyreltik sodyum siyanür çözeltisiyle reaksiyona sokulur. Altının sodyum siyanür ile etkileşmesi sonucu kompleks bileşik elde edilir.



Elde edilen kompleksteki altın metalik çinko ile etkileştirilerek metalik altın çöktürülür.



Elde edilen çökeltideki altın ve gümüş dışındaki maddeler, Kal metoduyla ayrılır. Gümüş metali ise nitrik asit veya sülfürik asit etkisiyle çözeltilmeye alınır ve saf altın elde edilir.

1.1.2 Alaşımları

Altının kullanışlarına göre çeşitli alaşımları mevcuttur.

Altın-gümüş alaşımları

% 75 altın ve % 25 gümüş içeren alaşım yeşil renkte olup mücevher yapımında kullanılır. % 40 altın ve % 60 gümüş içeren alaşım ise serttir.

Altın-nikel alaşımı

Mücevher yapımında kullanılan beyaz altının esasını oluşturur. Bu alaşım % 80 altın, % 16 nikel, % 3 çinko ve % 1 bakır içermektedir.

Altın-bakır alaşımı

Para basımında yaygın olarak kullanılır ve kolayca işlenebilir.

Altın-paladyum alaşımı

Kolayca işlenebilir. Sertlik oranı yüksek olanlar % 60-65 paladyum içermektedirler. Düşük sıcaklıklardaki yüksek direnci sebebiyle potansiyometre yapımında kullanılır (Greenwood ve Earnshaw, 1997).

Herhangi bir asit altını tek başına çözmez. Sadece Kral suyu (3 mol HCl + 1 mol HNO₃), sıcak Fe(III) klorür çözeltisi, KCN, NaCN, Cl₂ ve Br₂ altına etki eder. Cıva ise altınla alaşım oluşturabilir. (Rahmatov, 2005). İyice öğütülmüş altın, ortamda oksijen varsa alkali siyanür çözeltilerinde kolayca çözünür. Bu tepkime Güney Afrika'da altın elde edilmesinde esas yöntem olarak kullanılmaktadır (Çağlar, 2002).

Altının kimyadaki saflığı “yüzde” ile mücevhercilikteki saflığı ise “karat” veya “ayar” terimleriyle ifade edilir. Buna göre 24 ayar altın % 100, 22 ayar % 91,6, 18 ayar altın %75 ve 14 ayar altın ise % 58,5 oranında saf altın içerir. Altına gümüşün eklenmesi ile yeşilimsi, nikel ve platinin eklenmesi ile beyaz, çinkonun eklenmesi ile sarı ve bakır eklenmesi ile miktara bağlı olarak sarıdan kırmızıya doğru değişen renkler kazandırılabilir. Tamamlayıcı metalin gümüş ağırlıklı olması durumunda kuyumculuk sektöründe yeşil altın denilen, halk arasında sarı altın denilen renk yakalanır. Tamamlayıcı metalin bakır ağırlıklı olması durumunda kırmızı altın denilen renk yakalanır. Beyaz altın ise beyaz renge yakın çeşitli metallerin tamamlayıcı olarak kullanılmasıyla ortaya çıkar. Üretim sonrasında kirli beyaz renge sahip olan beyaz altın, rodyum ile kaplandığında tam beyaz renge ulaşır.

Altın, metallerin en yumuşağı ve en kolay biçimlendirilebilenidir. 10 g altın çekilerek 570 m uzunluğunda ince bir tel veya dövülerek 11 m²'lik ince bir levha elde edilebilir.

1.1.3 Bileşikleri

Altın bileşiklerinde +1 veya +3 değerliklerinde bulunur. Altın bütün bileşiklerinden kolayca metalik hale indirgenebilir.

Altın, AuCl, Au₂S, AuCN gibi +1 değerlikli bileşiklerinin sulu çözeltilerinde kararsız olup, +3 değere yükseltgenir veya metalik hale indirgenir. Bunun yanı sıra sodyum ve potasyum siyanür ile oluşturduğu kompleks tuzlarının sulu çözeltileri hazırlanabilir ve endüstride özellikle de kaplamacılıkta kullanılır.

Altının +3 değerlikli bileşikleri genellikle kararludur. Altın(III) klorür bileşiği su, alkol ve eterde çözünür, fotoğrafçılıkta ve kaplamada kullanılır. Altın(III) bromür bileşiği alkol ve eterde çözünür, bazı kimyasal analizlerde kullanılır. Altın(III) hidroksit, ışığa karşı hassas kahverengi bir tozdur. Suda çözünmez, hidroklorik asit ve diğer asitlerde çözünür. Yıldız yapımı ve kaplamacılıkta kullanılır.

Altının organik bileşikleri genellikle dialkil tuzlarıdır ve kararsızdırlar. Bu tuzlar R₂AuX şeklindedir. Burada R organik molekül X ise halojen, kükürt, azot veya oksijendir (Greenwood ve Earnshaw, 1997).

Altının +1 değerlikli bileşikleri genellikle katı, +3 değerlikli olanları ise daha çok sıvı haldedir. B grubu soy metallerinden olan altının bazı özellikleri; metallerle kolay alaşım yapabilme, sülfürlenmeye karşı korozyon direnci, oksitlenmeye karşı direnç, iyi elektrik ve ısı iletkenliğidir (Çağlar, 2002).

1.1.4 Kullanım Alanları

Bugüne kadar yeryüzünden çıkarılan bütün altının yarısından fazlası hükümetlerin ve merkez bankalarının elindedir. Gerek her ülkede kâğıt para emisyonunun güvencesi olarak, gerek milletlerarası bir ödeme aracı olarak eskiden beri büyük önem taşıyan altın, metalle çalışan zanaatçıların gözünde de değerini korumaktadır. Kuyumculukta altının genellikle gümüşlü, paladyumlu, bakırlı veya platinli alaşımları çok kullanılır.

Elektrik iletkenliği yüksek olan ve kolayca kimyasal tepkimeye girmeyen altın en çok elektrik ve elektronik sanayilerde bağlantıların, baskı devrelerinin, transistörlerin ve yarı iletken sistemlerin kaplanmasında kullanılır.

Üstüne düşen kızılötesi ışınların yaklaşık % 98'ini yansıtarak geri çevirebilen ince altın levhalar, uzay elbiselerinin başlığındaki göz deliklerinde zararlı ışınlardan korunmayı ve yapay uyduların yüzeylerinde sıcaklığın denetlenebilmesini sağlar.

Büyük büro binalarının pencerelerinde de gene ince levhalar halinde altın kullanılması, yalnız estetik açısından değil, bu yansıtıcı yüzeyin çevreyle ısı alış-verişini büyük ölçüde azaltmasından kaynaklanır. Lal camlara parlak kırmızı rengini veren, camsı kütlelerin içinde koloidal halinde dağılmış olan çok az miktardaki altındır. Ancak insanlar çoğunlukla takı ve süs eşyası için de kullanırlar.

Tıpta ve diş hekimliğinde diş dolgusu, diş ve köprü olarak kullanılan altın saf halde ya da platin grubu metallerle alaşım halinde kullanılmaktadır (Rahmatov, 2005).

1.2 Ekstraksiyon

İstenilen maddeyi seçimli olarak çözüdüğü bir çözücünden, onunla temas halindeki birbirine karışmayan ikinci bir çözücü içerisine taşıyarak karışımdan geri kazanmaktır. Ekstraksiyonun iki amacı vardır; bir tek bileşenin miktarını belirlemek ve birbirleriyle reaksiyona girmediği düşünülen iki bileşeni birbirinden ayırmaktır. Çeşitli ekstraksiyon yöntemleri vardır: katı-katı ekstraksiyonu, katı-sıvı ekstraksiyonu, sıvı-sıvı ekstraksiyonu, sıvı-gaz ekstraksiyonu, katı-gaz ekstraksiyonu. Çökeleklerin 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 hala dönüştürmekte önemlidir. Fazlar arasındaki geçişte, metal nötral bir yapıda olmalıdır. Metal iyonunu nötral parçacık haline dönüştürebilecek organik çözücüler çoğunlukla benzen, eter, kloroform ve karbontetraklorür gibi maddelerdir.

Metaller için ekstraksiyon yöntemi, hem birlikte çökmeyi önleyebilmesi açısından, hem de metal çok küçük miktarlarda ise, çöktürme yönteminden daha hassas olması açısından avantajlıdır (Laitenin, 1960).

1.2.1. Ekstraksiyon Teknikleri

1.2.1.1 Bir Defada Yapılan Ekstraksiyonlar

Ekstraksiyon tekniklerinin en yaygınıdır. Bir ayırma hunisinde organik sıvının ekstrakte edilecek çözeltiyle karıştırılması esasına dayanır. Yeterli süre çalkalandıktan sonra fazlar ayrılmaya bırakılır, ayırma hunisinin kapağı açılır ve alt faz musluktan akıtılır. Eğer ilave ekstraksiyonlar gerekliyse 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.

1.2.1.2 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.

1.2.1.3 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).

1.2.1.4 Geri Ekstraksiyon

Çözünen maddenin organik faza ekstraksiyonundan sonra sulu çözeltiliye 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 çözeltiliye 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).

1.2.2. Ekstraksiyon Çeşitleri

1.2.2.1 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 karışmayan sıvılardır. Ekstraksiyon dağılma kanununa dayandığından tekrarlamakla maddeler birbirlerinden büyük ölçüde ayrılabilirler.

1.2.2.2 Katı-Sıvı Ekstraksiyonu

1969'da Fujinaga ve arkadaşları yüksek sıcaklıkta eriyen organik çözücü kullanımına dayanan katı-sıvı ekstraksiyonunu geliştirmişlerdir (Fujinaga, Kuwamoto ve Nakayama, 1969). 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 ya da bileşik yüksek sıcaklıkta erimiş sıvı faz içinde ekstrakte edilir. Faz ayırımı, ekstraksiyon sisteminin oda sıcaklığında soğutulması ile sağlanır. Bu yöntemle emisyon 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 °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).

1.2.2.3 Sıvı- Gaz Ekstraksiyonu

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

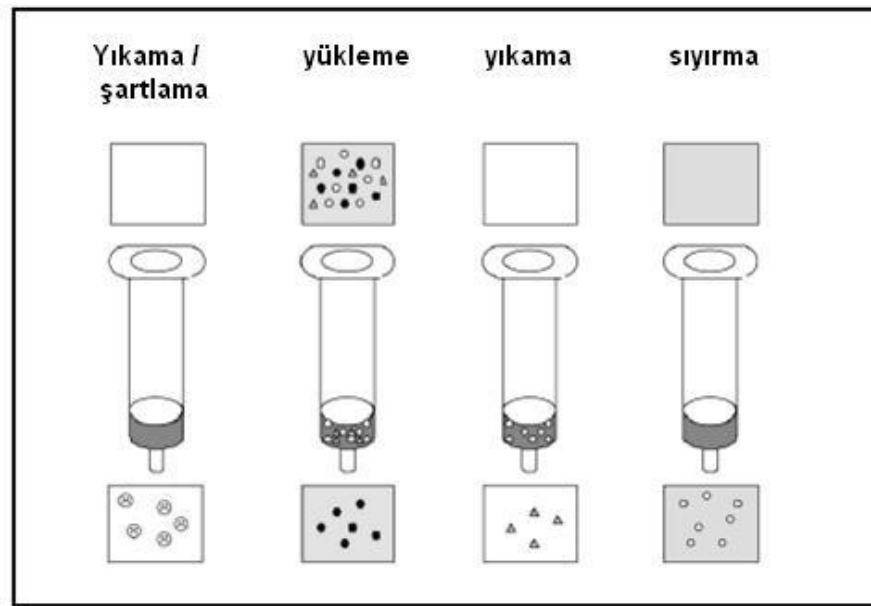
1.2.2.4 Katı-Gaz Ekstraksiyonu

Katı-gaz ekstraksiyonu, sıvı-gaz ekstraksiyonuna benzer. Yalnız burada adsorbsiyon olayına da rastlanır. CO₂ ve SO₂ karışımından gümüş-vanadat kullanarak SO₂ 'yi adsorbe etmek mümkündür. Böyle bir katıya seçici adsorblayıcı denir.

1.2.2.5 Katı Faz Ekstraksiyon

Katı faz ekstraksiyonu, örneğin ön deriştirilmesi için önerilen bir tekniktir. Sıvı-sıvı ekstraksiyonu tekniğinden çok daha fazla verim elde edilmektedir. Analit, tutucu ile dengelemeye maruz kalır ve bu yüzden sıvı ekstraksiyonuna göre tutucu 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 tutucuyu içeren bir kolondan geçirilir. Sonra az miktarda uygun çözücü kullanılarak tutulan analit tutucudan geri alınır. Bu yöntemin dezavantajı kolonun iyi doldurulmaması, tanecik

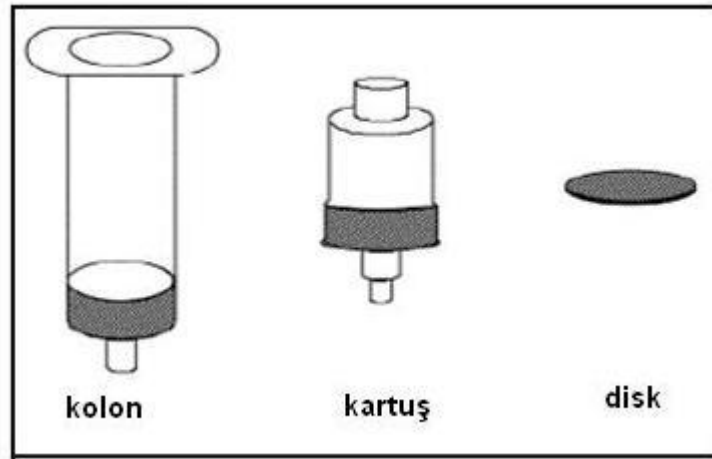
boyut dağılımının geniş olmasından kaynaklanır. Katı faz ekstraksiyonu, kromatografik analizlerin öncesinde bir önderiştirme ve analiti matriks ortamından izole etmek amaçlı kullanılır. Ayrıca sıvı kromatografik ayırma mekanizması esasına dayanan hızlı ve etkili bir örnek ayırma tekniğidir. Katı faz ekstraksiyon uygulama basamakları ise Şekil 1.1 'de verilmiştir. Bütün örnekler, çözücü molekülleri ve tutucular kendilerinin kimyasal ve fiziksel özelliklerini belirleyen fonksiyonel grupları içerir (Martinez, Cugat, Borrull ve Callul, 2000).



Şekil 1.1 Katı faz ekstraksiyonunun uygulama basamakları.

1.2.2.5.1 Ekstraksiyon Kolonları. Sıvı örneği için katı faz ekstraksiyonu (KFE) 1980'lerin başında, örneğin yavaşça emilimi aracılığıyla işlenmesinde silika tabanlı kimyasal olarak bağlı tutucuları içeren atılabilir kartuşların ortaya çıkmasıyla, oldukça yaygın olarak kullanılan bir laboratuvar tekniği haline gelmiştir. Şekil 1.2 'de katı faz ekstraksiyon araçları verilmiştir. Tipik kartuşlar 50-60 µm ortalama partikül boyutunda tutucular içeren, genellikle açık şırınga şeklinde kısa kolonlardan oluşurlar, gözenekli plastik ya da metal sinterli disk arasına yerleştirilmişlerdir. 1990'ların ortasında az-hacimli kartuş ya da ön kolon malzemeleri, numune sürecini ya da ayırımı mümkün kılan ileri birleştirilmiş sistemlerin (KFE-sıvı/katı, KFE-gaz/katı) 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 matriks 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).



Şekil 1.2 Katı faz ekstraksiyon araçları.

1.2.2.5.2 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 nicel tutunma ve eluasyon
- 3- Yüksek kapasite
- 4- Yenilenebilirlik
- 5- Kullanılabilirlik

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.

Önderiştirme için katı tutucu madde üzerinde eser elementlerin tutunması gereklidir. Alıkonma mekanizması, katı tutucunun doğasına bağlıdır ve iyon 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 π -elektronu analitte olduğu zaman π - π etkileşimi de içeren stiren-divinilbenzen kopolimerleri olarak ortaya çıkmaktadırlar.

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.

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).

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

En önemli inorganik oksit tutucular, KFE için silika gel, alümina, florasil (sentetik magnezyum silikat) ve diatomik topraktır (Barker, 2000).

Alıkonmayı artıran adsorban özellikleri, geniş bir yüzey alanı ve yüksek aktivitedir. Hidrojen bağlı fonksiyonel gruplar (örneğin sülfonik asit, karboksilik asit,

fenol ve hidroksil) kuvvetlice tutunurlar. Kompleks oluşturabilen reaktif (gümüş nitrat, kafein gibi) ile kaplanmış inorganik oksitler, 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 tabanlı, siloksan bağlı tutucu maddeler hazırlanabilir. 500–600 m²/g' lık yüksek bir yüzey alanına sahip silika jeller küçük moleküllerin izolasyonun da sıkça kullanılmaktadır. Kısa alkil zincirleri yüklenmiş geniş-gözenekli maddeler makro moleküllerin izolasyonunda kullanılırken, yüksek yüzey alanlı, uzun alkil zincirli ve yüklü siloksan-bağlı tutucular sulu çözeltiden küçük moleküllerin tutunmasını arttıırırlar. 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 alanlı (< 600 m²/g) veya çift gözenekli ve yüzey alanı 700–1200 m²/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 m²/g yüzey alanına sahiptir.

İyon değiştirici, biyoafinite, 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 baskılanmış analiti (veya bir grup benzer analiti) içeren sentetik tanımlama grupları içeren polimerleri hazırlamak için kullanılan bir tekniktir. Bu baskılanmış molekülün (analitin) yanında fonksiyonel ve çapraz bağlanan monomerlerin polimerizasyonu ile sağlanır. Analit-monomer sistemi çözeltide bir ya da birkaç fonksiyonel monomeri içeren baskılanmış kompleks molekülü içerir. Bu monomerler sonuç olarak polimerizasyon reaksiyonu sayesinde katı bir polimere dönüşür. Meydana gelen baskılanmış molekül 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, kullanıldıkları 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 stiren tabanlı tutucularda 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, çapraz bağlanma derecesi ve partikül boyutu dağılımı gibi çeşitli fiziko-kimyasal değerlere bağlıdır. Geniş gözenekli maddeler daha yüksek aktif yüzeye sahiptir. Bu da daha yüksek π - π 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 çalışılırken de azalır (Puig ve Barcelo, 1996).

1.2.2.5.4 Şelatlayıcı Reaktifler. Bazı fonksiyonel grup atomları, eser element şelatlama yeteneğine sahiptir. En sık kullanılan atomlar azot, oksijen (örneğin, karboksil, hidroksil, fenolik, eter, karbonil, fosforil gruplarındaki gibi O) ve kükürttür. Fonksiyonel grubun doğası eser elementlere karşı ligandın seçimliliği konusunda fikir verir.

Şelatlayıcı reaktifler eser elementleri şelatlamak için uygun tutucuda kalacak şekilde örneğe doğrudan 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)

Sonucusu 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 (Refiker, 2005).

1.2.2.6. Katı Faz Ekstraksiyonunun Avantajları

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

- 1- Daha hızlı ve basit uygulama. 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.

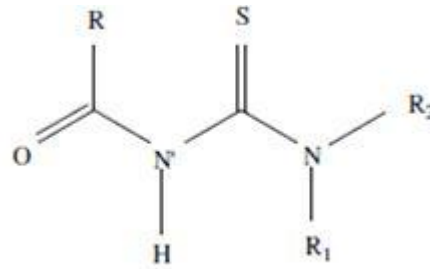
2- Çok daha az miktarlarda organik çözücü kullanılır. Analitik ayırmalarda kullanılan yüksek miktardaki organik çözücüler önemli bir çevre sorunu olmuştur. Suyla ilgili örnekler organik çözücülerce kirlenmiş, ekstraktların buharlaşması da havayı organik buharlarla kirletir olmuştur. Kullanılmış organik çözücülerin uygun şekilde uzaklaştırılması pahalı ve zahmetli bir hal almıştır.

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 orijinal 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).

1.3 Benzoiltiyöüre

Tiyöüre türevi bileşiklerin yapısı 1,3-dikalkogen ligand grubundaki β -diketon, monotiyo- β -diketon ve β -ditiyoketonlara çok benzemektedir. Tiyöüre türevi bileşiklerin genel formülü Şekil 1.3 'de verilmiştir. Bileşik hem benzamit grubu hem de tiyöüre grubu içermektedir.



R: alkil veya aril

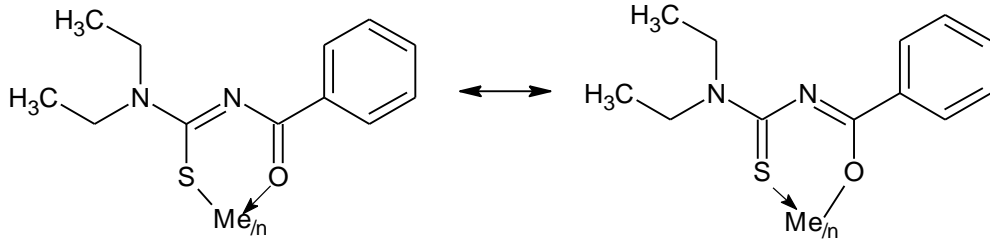
R_1R_2 : alkil; N,N-dialkil-N'-ariltiyöüre

R_1 : alkil, R_2 : H ; N-alkil-N'-ariltiyöüre

Şekil 1.3 Tiyöüre türevi ligandların genel formülleri.

Benzoiltiyöreler yapılarındaki kükürt, azot ve oksijen gibi elektron verici üç atoma sahip olmalarından dolayı ağır metallere karşı seçicilik göstermektedirler. Bunların metal kompleksleri kararlı ve çoğu zaman renklidir.

İki dişli ligand olan benzoiltiyöre türevi bileşikler metali, kükürt ve oksijen atomları üzerinden altıgen bir şelat halkası yapacak şekilde çevrelemektedirler. Bu yapı ise Şekil 1.4’de verilmiştir. Kükürt, oksijen ve azot atomu üzerindeki serbest elektron çiftlerinin delokalizasyonu ve altıgen halkanın molekül içi gerilimi en aza indirgemesinden dolayı, oluşan yapı oldukça kararlıdır (Binzet, 2009).



Şekil 1.4 Metal şelatının açık formülü.

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

Çevre örneklerindeki paladyum, dietil benzoiltiyöre (DEBT) ligandı ile kompleksleştirilip C-18 mikro kolonunda tutulduktan sonra kompleks, etil alkol ile sıyrılarak elektrotermal atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edilmiştir (Limbeck, Rendl ve Puxbaum, 2003).

N,N-dialkil-N’-benzoiltiyöre türevi bileşiklerinin, geçiş metalleri ile oluşturduğu komplekslerin termal kararlılıkları incelenmiştir. Alkil gruplarının termal bozunma

üzerinde etkisi araştırılmıştır. Bu komplekslerin iki aşamada bozdukları belirlenmiştir (Merdivan, Kapircin, Külcü ve Aygün, 1999).

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).

Dietil benzoiltiyöre ligandının bazı metaller ile oluşturduğu komplekslerin bileşimi Job's ve mol oranları yöntemi uygulanarak HPTLC-densitometri cihazı kullanılarak kromatografi yöntemi ile belirlenmiştir. Geliştirilen kromatografik yöntem ile metal-kompleksinin ve ligandın maksimum soğurma dalga boyu birbirine yakın olduğu zaman kompleksin bileşiminin tayin edilmesini sağlamıştır (Merdivan, Aygün ve Külcü, 1998).

Son zamanlarda siyanürün toksik etkisi özelliğinden dolayı daha az toksik olan reaktiflerle, altın ve gümüşün daha kısa sürelerde çözeltilmesi için yapılan çalışmalara rastlanılmaktadır. Benzoiltiyöre türevi bileşiklerde bu amaçla kullanılarak çeşitli araştırmalar yapılmıştır. 1941 yılında ilk kez Plaksin ve Kozhukhova tarafından altın ve gümüş asidik tiyöre çözeltilmesinde çözüldüğü tespit edilmiştir (Plaksin ve Kozhukhova, 1941). Bu konuda saf metaller, cevherler, konsantreler ve artık malzemelerden altın ve gümüşün geri kazanımına yönelik çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Tiyöre türevi liçinin, siyanürleme ile kıyaslaması yapıldığında verim ve tepkime hızı açısından tiyöre türevinin daha iyi olduğu fakat reaktif tüketiminin daha fazla olduğu sonucuna varılmıştır (Ulusoy ve Girgin, 1998).

Eser düzeydeki paladyumun atomik absorpsiyon spektrometresi (AAS) ile tayini öncesi ön deriştirilmesi ve matriksten ayrılması için silikaya kimyasal olarak bağlanmış N-alil-N'-propiltiyöre tutucu olarak kullanılmıştır. Yüklenen paladyum asidik tiyöre çözeltilmesi 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 çevrim içi (on-line) ayırma ve ön deriştirme 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 çözülmüş, DEBT ile kompleksleştirilmiş, C-18 katı faz ekstraksiyonu kartuşlarında tutulduktan sonra etanol ile geri alınarak birleştirilmiş grafit fırın AAS ve lazer absorpsiyon floresans spektrometresi ile tayin edilmiştir (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).

N-benzoiltiyöüre türevlerinin Pt (II) ve Pd (II) ile oluşturdukları komplekslerin bileşimleri incelenmiştir. Yapının aydınlatılması için FT-IR ve ¹H-NMR spektroskopisi ve termal davranışlarını gözlemlemek için ise optik polarize mikroskopisi kullanılmıştır. Ligandlar metalik iyonlara iki farklı yolla bağlanmıştır. Tek dişli kükürt atomundan Pt(II) iyonuna, çift dişli olan ise kükürt ve oksijen atomundan Pd(II) iyonuna bağlanmıştır (Deleanu, Ilis, Rosu ve Circu, 2006).

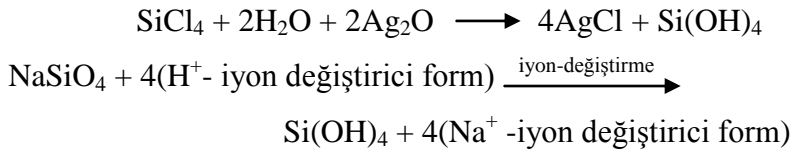
Benzoiltiyöüre türevleri olarak (N,N-dimetil-N'-(2-metilbenzoil) tiyöüre, N,N-dibütil-N'-(2-metilbenzoil) tiyöüre ve N,N-dihekzil-N'-(2-metilbenzoil) tiyöüre) sentezlenmiş ve elemental analiz, spektroskopik yöntemler ve tek kristal x-ışını

difraktometresi ile karakterize edilerek yapıları aydınlatılmıştır (Kavak, Ozbey, Binzet ve Kulcu, 2009).

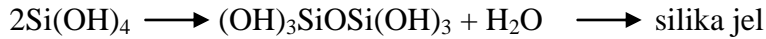
Bazı açıl tiyoüre ligandları Au(III) 'ün ekstraksiyonunda ve taşınmasında kullanılmıştır. Sadece dibutil benzoiltiyoüre ile Au(III) iyonu taşınmıştır. Au(I) iyonunun dietil kamfaniltiyoüre ligandı ile oluşturduğu kompleksin kristal yapısı belirlenmiştir. Au(I) 'in çevresindeki koordinasyon küresi sülfür ve klorür ile doğrusal düzenleme göstermiştir (Luckay, Mebrahtu, Esterhuysen ve Koch, 2010).

1.4 Silika Jel

Silika jel, silisik asidin üç boyutlu polimeridir. Genellikle tetraklorosilan veya sodyum silikattan sentezlenir. Reaksiyonları aşağıdaki gibidir;



Saf silika jel elde etmede sodyum veya diğer metal iyonlarının yer değiştirmesi çok önemlidir. Her iki reaksiyon sonucundaki diğer basamak ise aşağıdaki gibi gerçekleşir;



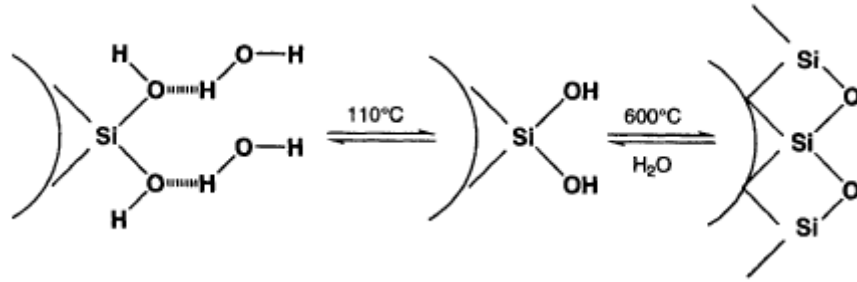
Aynı zamanda silika jel, koloidal silikadan da yapılır.



Silika jel materyallerinin gözenek boyutu ve partikül çapı silisik asidin konsantrasyonuna, pH'a, çözücü ve karıştırma koşullarına ve reaksiyonun sıcaklığına bağlıdır. Büyük çapta sentezlerin tekrarlanabilirliği için teknik beceri zorunludur.

Silika jelin saflığı sodyum silikatın iyon değişim aşamasına bağlıdır ve bu genellikle %99 'dur. Daha saf silika jel organosilika bileşiklerinden üretilebilir. Bu metot tetraetoksisilan'ın polimerizasyonu ile olur. Sabit faz olarak kullanılmadan önce sulu silika jel süzülür (elekten geçirilir) kurutulur ve tekrar elekten geçirilir. Yine burada da gözenek boyutu ve partikül çapı polietoksisilan'ın derişimine, çözücüye, sıcaklığa, katalizör miktarına ve karışma şartlarına göre değişir. Güçlü çalkalama daha küçük partikül boyutuna ve çok miktarda katalizörde geniş gözenek boyutlarına ulaşmayı sağlar. Bu silika jelin saflığının % 99,99 dan daha fazla olması yıkama ve elemelerde kullanılan suyun saflığına bağlıdır.

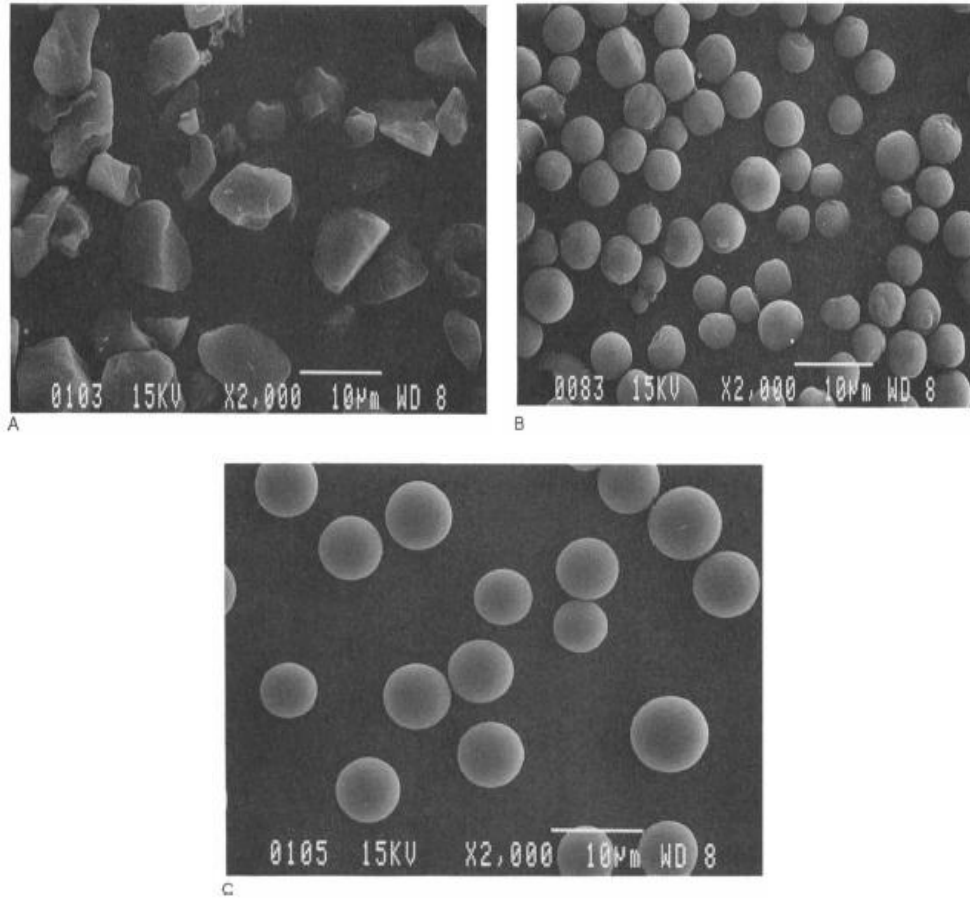
Kullanılmamış silika jelin yüzeyi su ile kaplıdır. 110 °C 'ye ısıtıldığında yüzeyinde silanol gruplarının monomoleküler tabaka çeşitleri olur. (m^2 'de 8 μ mol silanol grupları). 600 °C üzerinde ısıtıldığında yüzeydeki ürün siloksan yapı olur ve bu nemli şartlar altında silanol türe tekrar hidratlaşır. Bu hidratlaşma Şekil 1.5 'de verilmiştir.



Şekil 1.5 Silika jel yüzeyinin modifikasyonu

Homojen yapılarından dolayı saf silika jelin yüzeyi çok düzgün ve fiziksel olarak da çok kararlıdır. Bu tip yüzeylere modifikasyon daha kolaydır (Hanai, 1999).

3 çeşit silika jelin elektron mikroskopundaki görüntüleri Şekil 1.6 'da verilmiştir.



Şekil 1.6 Silika jelin elektron mikroskop görüntüleri; Düzensiz şekilli (A), Sıradan küresel (B) ve yüksek saflıkta silika (C).

1.5 Silika Jelin Değerli Metal Tayininde Katı Faz Ekstraksiyon Uygulamaları

Değerli metallerin çeşitli analitik matrislerdeki nicel tayini ile ilgili çok sayıda çalışma bulunmaktadır. Değerli metallerin atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayini öncesi katı faz ekstraksiyonu ile önderiştirilmesine dayanan ve tutucu olarak silika jelin kullanıldığı çalışmalardan bazıları aşağıda verilmektedir.

Eser düzeyde altın ve paladyumun alev atomik absorpsiyon spektrofotometrik 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).

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

Au (III), Pd (II) ve Cu (II) iyonlarının önderiştirilmesi için silika jel 3-[2-(2-aminoetilamino)etil-amino] propil grubu ile kimyasal olarak etkileştirilmiş ve minikolon yöntemi ile tutunma çalışmaları yapılmıştır. Tutulan analitler KCN ile geri alınmış ve alev AAS ile tayinleri yapılmıştır (Imamoglu ve Aydın, 2005).

Silika jel aminopropiltrimetoksisilan ile etkileştirilmiş ve elde edilen aminopropil silika jeline morin ligandı bağlanmıştır. NMR, IR, elemental analiz ve termogravimetrik açıdan karakterize edilen tutucu ile sulu ortamda Ag(I), Au(III), Pd(II), Pt(II) ve Rh(III) iyonlarının ayrılması ve ön deriştirilmesi gerçekleştirilmiştir. Optimum pH, ayırma verimleri, sıyırma çözeltileri incelenmiştir. Zenginleştirme faktörü 100 olarak belirlenmiştir (Hassanien ve Abou-El-Sherbini, 2006).

Benzoiltiyoüre kimyasal olarak modifiye edilmiş silika kullanılarak altının ayrılması ve önderiştirilmesi sağlanmıştır. Geliştirilen yöntem ile altının nicel çalışma aralığı 0,25-2,0 mol/L derişim aralığında bulunmuştur. Tutma kapasitesi 0,92 mmol/g ve zenginleştirme faktörü 267 olarak belirlenmiştir. Sertifikalı referans toprak örneklerine başarı ile uygulanmıştır (Bozkurt ve Merdivan, 2009).

Ebrahimzadeh ve arkadaşları, MCM-41 ve MCM-48 mezogözeneli silika üzerine aminopropil propil bağlayarak hazırladıkları tutucuyu atık sulardan altın ve paladyumun ekstraksiyonu, önderiştirilmesi ve tayininde kullanılmışlardır. Ekstraksiyon verimi Au ve Pd için %98, zenginleştirme faktörü altın için 800 ve paladyum için 400, adsorpsiyon kapasitesi altın için 285 mg/g ve paladyum için 145 mg/g bulunmuştur (Ebrahimzadeh, Tavassoli, Amini, Fazaeli ve ark., 2010).

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' den 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 ve metalürjik örneklerdeki Pd ve Au tayini için 2-merkaptoprimidin ile kimyasal olarak modifiye edilmiş silika jel geliştirilmiştir. Akış enjeksiyonlu AAS kullanılarak geliştirilen yöntemde 0,5 M HCl ortamından geçirilen örnekteki Pd ve Au tiyoüre ile geri alınmıştır. Yöntemin, 0,1 µg/mL Au(III) ve 0,2 µg/mL Pd için metallere 0,25 mg/mL derişime ve anyonlara 100 mg/mL derişime kadar tolere edebilir olduğu belirtilmiştir. (Liu, Pu, Sun ve Su, 2003).

Çeşitli modifiye edilmiş ve edilmemiş silika tutucularının katyonik yüzey aktif maddeleri ile platin grubu metallerinin kloro ve bromo komplekslerinin oluşturduğu iyon çiftlerini tutma davranışları incelenmiştir. Anyon ve katyonların girişim etkilerinin 1000:1 oranında etkisiz olduğu 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 edilmişlerdir (Komendova-Vlasankova ve Sommer, 2002).

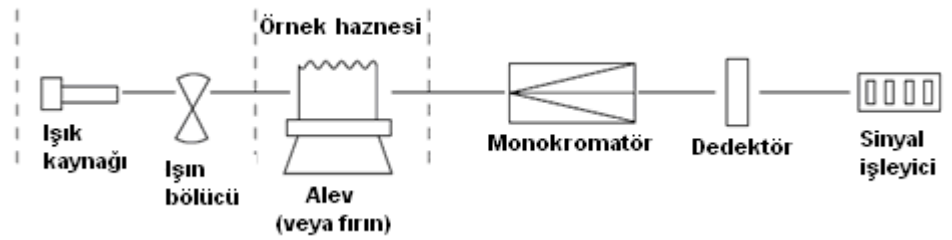
İnsan idrarındaki paladyum tayini için dietilditiyokarbamat emdirilmiş silika C-18 kolonu kullanılmış ve geri alma etanol ile gerçekleştirilmiştir. Tayin ETAAS ile yapılmıştır (Costa, Almeida, Araujo ve Silva, 2002).

Rodanin bağlı silika jel tutucusunun Ag, Au ve Pd üzerindeki tutunma davranışları akış enjeksiyonlu AAS kullanılarak incelenmiştir. Tutunma kapasitesi Ag, Au ve Pd için sırasıyla 0,0352, 0,107 ve 0,122 mmol/g olarak bulunmuştur. Tutucunun tutma özelliğinin 100 döngü içinde değişmediği belirtilmiştir (Liu, Pu, Sun ve Su, 2000).

Kim ve arkadaşı (3-aminopropyl, 3-mercaptopropyl) ve N-[2-aminoethyl]-3-aminopropyl (NN) gruplarını içeren hibrid mezogözenekli silika tutucular geliştirerek bunların Cu(II), Ag(I) ve Au(III) iyonlarının önderiştirilmesindeki performanslarını araştırmışlardır. Adsorpsiyon kapasiteleri Langmuir izoterm modeli ile hesaplanmıştır. Kolon tekniği kullanılarak fiziko kimyasal veriler termodinamik denge ve kinetik şartlarda elde edilmiştir (Kim ve Tudino, 2010).

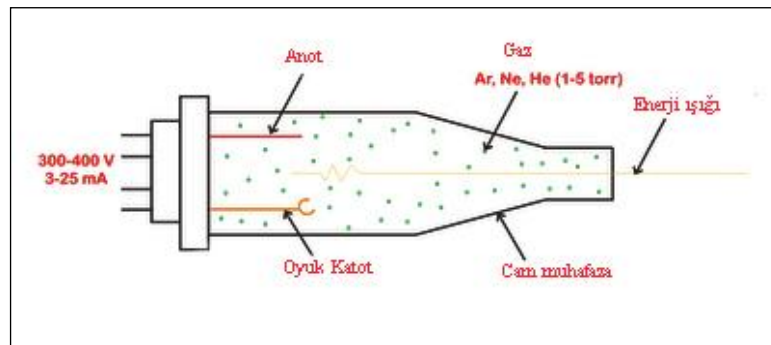
1.6 Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi

Atomların absorplaması üzerine kurulmuş olan analitik metotlara atomik absorpsiyon spektroskopisi denir. Atomların absorpsiyonu üzerine kurulmuş olan analitik metotlar çok spesifiktir (Şekil 1.7).



Şekil 1.7 Atomik Absorpsiyon Spektrometresi.

AAS de kullanılan en yaygın ışık kaynakları oyuk katot lambalarıdır (Şekil 1.8). Oyuk katot lambalarının anodu, tungsten telinden yapılır. Lambanın içi 1-5 tor basınçta helyum veya argon gazıyla doldurulur. Lambanın gövdesi camdan, ışın demetinin çıkacağı pencere kısmı kuvarstan yapılmıştır.



Şekil 1.8 Oyuk katot lambası.

Katot tayin edilecek elementten yapılır ya da üzeri o elementle kaplanır. Elektrotlar arasına yaklaşık 300 V'luk bir gerilim uygulanır. Uygulanan bu gerilim altında lambadaki inert gaz iyonlaşır. İyonlaşma sonucu ortamda katyon ve elektronlar (plazma halde) oluşur. Bunlar lambanın elektrotlarına doğru göç etmeye başlarlar. Bu göç sonucu 5-25 mA'lık bir akım meydana gelir. Katyonlar katot tarafından hızla çekilir veya ivmeli bir hızla oyuk katodun yüzeyine çarparlar. Bu çarpmalar sonucu, katottan metal atomlarını fırlatırlar. Böylece lambanın içi, söz konusu elementin buharıyla dolar. Buna aşındırma işlemi denir. Bu şartlarda buhar haline gelmiş olan atomlardan bazıları uyarılır. Uyarılan bu atomlar temel hallerine dönerken o elementin karakteristik ışınını yayarlar. Bu ışın genellikle o elementin rezonans ışınıdır. Temel hale dönen atomlar tekrar katot üzerine çökerler. Katodun oyuk olması hem ışın demetinin dar, hem de atomların tekrar toplanmasını kolaylaştırır.

Elektrotsuz boşalma lambaları kapalı kuvars bir tüptür. Bu kuvars tüp içinde birkaç tor basınçta argon gibi bir inert gaz ve çok az miktarda da tayini yapılacak metalin kendisi veya tuzu bulunur. Kuvars lamba elektrotsuzdur. İçindeki metalin uyarılması şiddetli bir radyo frekansı veya mikro dalga ışın vasıtasıyla gerçekleştirilir. Kullanılan bu enerjiler, kuvars tüp içindeki argon atomlarını iyonlaştırır. İyonlar da lambada bulunan metal atomlarını uyarırlar. Uyarılan atomlar metala has ışın yayarlar.

Numunelerin uygun bir sıcaklıkta atomlar veya tek atomlu iyonlar haline getirilmesine atomlaştırma denir. Nicel bir tayinin doğruluk derecesi ve kesinliği büyük ölçüde atomlaştırma işlemine bağlıdır. Atomlaştırma devamlı ve kesikli olmak üzere ikiye ayrılır. Devamlı atomlaştırmada, çözelti halindeki numune basınçlı bir gazla devamlı ve düzgün olarak çok ince bir sis haline dönüştürülür. Buna maddenin bulutlaştırılması (nebülizasyonu) denir. Basınçlı gaz, bulutlaştırdığı numuneyi alevin içine de taşır. Numune burada çözücüsünü kaybeder ve çok küçük katı moleküler tanecikler haline gelir. Bunlara katı aerosoller denir. Bu küçük tanecikler dissosiye olur ve gaz halinde atomlar meydana gelir. Atomlar da iyonlaşır bunlardan da iyonlar ve elektronlar oluşur. Bu taneciklerin üçü de uyarılabilir. Uyarılan moleküllerden,

atom ve iyonlardan spektrumlar elde edilir. Burada adı geçen moleküller inorganik moleküllerdir (Gündüz, 2003).

1.7 Altının Tayini ile İlgili Çalışmalar

Eser düzeydeki altının nicel tayini atomik spektrometrik tekniklerle yapılmaktadır. Bu çalışmalardan bazıları aşağıda sunulmaktadır.

Eser düzeydeki organik bileşenleri ve metal iyonlarını zenginleştirmek için KFE’de karbon nano tüpler kullanılmıştır. Çalışmada derişik HNO₃ oksijenle bu tüplerde birleştirilmiş ve rodanin türeviyle modifiye edilmiştir. Modifiye edilen bu madde, eser miktardaki Au(III) iyonun ayrılması ve zenginleştirilmesi için katı tutucu olarak kullanılmıştır. Sıyırma işlemleri ise 2 mol L⁻¹ Na₂S₂O₃ ile yapılmıştır. Zenginleştirme faktörü 94, metodun bağıl standart sapması % 1,11 ve gözlenebilme sınırı 0,15 ng/mL bulunmuştur. Tayin FAAS ile yapılmıştır (Afzali, Ghaseminezhad ve Taher, 2010).

Akış enjeksiyon kimyasal buhar üretimi kullanılarak asitlendirilmiş çözelti içinde NaBH₄ ile indirgenmiş oda sıcaklığında uçucu Au türleri üretilmiştir. Bağıl Standart Sapma % 2,0 ve gözlenebilme sınırı 24 ng mL⁻¹ olarak bulunmuştur. Tayin alevli AAS ile yapılmıştır (Du ve Xu, 2001).

Yüzey sularında ve deniz suyunda altının belirlenmesinde Mg – W pil elektro kaplama metodu uygulanmıştır. Bu metotta batarya veya gerilim denetleyici gibi güç kaynaklarına gerek yoktur. Au sinyaline olan girişimler ise Mg – W pil kullanılarak giderilmiştir. Altının geri kazanım oranı % 91 – 104 aralığında bulunmuştur. Tayin tungsten atomizörlü ETAAS ile yapılmıştır (Itoh, Ogawa, Kaneco, Ohta ve Mizuno, 1998).

Bu çalışmada sülfürik asit ve tiyoüre çözeltisi içindeki altının belirlenme çalışmaları yapılmış olup bağıl standart sapma % 5 ‘den küçük bulunmuştur. Tayini ise AAS ile yapılmıştır (Tang, Yang ve He, 2003).

Grafit fırın AAS ile yüksek seviyeli sıvı atık çözeltilerinden altın ve paladyumun ekstraksiyon çalışmaları yapılmıştır. Bu metot PUREX ve THOREX yöntemlerinden üretilen yüksek seviyeli atık çözeltilerinin içindeki Au ve Pd analitlerinin izlenmesi için uygulanmıştır (Dhawale, Rajeswari, Goyal ve Godbole, 2008).

Altının, atomik absorpsiyon veya atomik emisyon teknikleri ile tayini öncesi genelde zenginleştirilmesi ve analitik matriksten ayrılması gerekmektedir. Ayırma ve zenginleştirme tekniği olarak katı faz ekstraksiyonun kullanıldığı bazı çalışmalar Tablo 1.1 'de verilmiştir.

Tablo 1.1 Altın metalinin tayini öncesi katı faz ekstraksiyon yöntemiyle zenginleştirilmesini içeren bazı çalışmalar

Eser element	Matriks ortamı	Tutunma ortamı	Tutucu tipi	Eluent	Tayin metodu	GS ve %BSS	Kaynaklar
Au	Altın cevheri ve anot çamuru	pH 2 (HCl)	Amberlite XAD-16	KI / Metanol	FAAS	0,046 mgL ⁻¹	(Tunçeli ve Türker, 1997)
Au, Pd Pt	Saf bakır ve anot çamuru	1 mol L ⁻¹ HCl	Amberlite XAD-7	Aseton	FAAS	Au:32.0µgL ⁻¹ Pd :24.9µgL ⁻¹ Pt:102.5µgL ⁻¹	(Saraçoğlu ve Elçi 2002)
Au, Ag Pd	Jeolejik örnekler	pH 1 (HCl ve HNO ₃)	Aktif karbon tozu	Kaynamış (HNO ₃ -HClO ₄)	FAAS	% 10	(Chakrapani ve ark., 2001)
Au, Ag Pt, Pd	Platin cevheri	0,1 mol L ⁻¹ HCl	Aktif karbon	—	CPI-MIP-AES	Au:43ng/g AC Ag:24ng/g AC Pt:550ng/g AC Pd:57ng/g AC % 1 – 4	(Jankowski ve ark., 2005)
Au, Pd Pt	—	0,1 mol L ⁻¹ HCl	Amberlite IRA-35	Tiyüre etilalkol çözeltisi	GFAAS	—	(Matsubara ve ark., 2000)
Au	çevresel örnekler (kaya,toprak vb.)	%5 (v/v) HCl	Spheron tiyol 1000	NH ₄ SCN	ETAAS	0,5 ng/g % 2,9 – 5,1	(Medved ve ark., 2004)

GS: Gözlenebilme Sınırı, % BSS: Yüzde Bağlı Standart Sapma

1.8 Tezin Amacı

Altın metalinin dünyada rezervleri sınırlıdır ve kimyasal, elektrik, elektronik gibi pek çok endüstri kolunda kullanılmaktadır. Bu nedenle geri kazanımları ve tayinleri önemlidir. Bu çalışmada tayin öncesi katı faz ekstraksiyon yöntemi ile altın elementinin matriks ortamından ayrılması ve ön deriştirilmesi için yeni bir yöntem geliştirilmesi amaçlanmıştır. Çalışmada altın elementi için oldukça seçici olduğu bilinen tiyoüre grubunu içeren ligandların silikaya emdirilerek bağlanması ve karakterizasyonları hedeflenmiştir. Elde edilen tutucunun altını tutma davranışı çeşitli parametrelerin optimize edilmesi (pH, akış hızı, tutma kapasitesi, geri alma çözeltisi), ayrıca elektrolit ve yabancı iyonların etkilerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Geliştirilen yöntemin uygulanabilirliğinin sentetik çözeltiler ve gerçek örnekler ile incelenmesi öngörülmüştür.

BÖLÜM İKİ

MATERYAL VE YÖNTEM

2.1 Cihazlar

Hazırlanan tutucularda emdirilmiş kompleksleştirici reaktiflerin miktarlarının belirlenmesinde Shimadzu marka UV-1601 model UV-VIS spektrofotometresi kullanıldı. Kesikli yöntem (batch tekniği) çalışmalarında ise P-Selecta marka tüp rotatörü kullanılmıştır. Deiyonize su Millipore elix 5 model UV saf su cihazından temin edildi. Tüm pH ölçümleri P-Selecta marka 2001 model dijital pH metre ile yapıldı. Kolon çalışmalarında ise Alltech marka vakum manifold ile polietilen ((Bond octyl), 1,0 cm × 6,0 cm, 20 µm polipropilen frit içeren) kartuşlar kullanılmıştır. Tüm tartımlar Sartorius marka BP 221 S model tartıyla alınmıştır. Santrifüj işlemlerinde Hettich Universal II model santrifüj cihazı kullanıldı.

2.1.1 *Fourier Dönüşümlü Infrared Spektrometresi (FTIR)*

FT-IR spektrumları, Perkin Elmer marka Spectrum BX model (Minnesota, USA) FTIR spektrometresi ile 4000-400 cm⁻¹ aralığında 4cm⁻¹ ayırma gücünde ve 24 kez tekrarlanarak kaydedildi. Örneğimizden yaklaşık 1 mg kadar alınıp 100 mg kurutulmuş KBr (Merck) agat havanda ezilip toz haline getirilerek karıştırıldı. Karışım 10-15 dk. belirli bir basınç altında tutularak pelet haline getirildi.

2.1.2 *Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (AAS)*

Metal konsantrasyonlarını belirlemede döteryum zemin düzelticili Perkin Elmer AAnalyst 700 model alevli atomik absorpsiyon spektrometresi kullanıldı. Üreticinin önerdiği aletsel çalışma koşullarda çalışılmış olup bu şartlar Tablo 2.1 ve Tablo 2.2 'de verilmiştir.

Tablo 1 FAAS 'da çalışma koşulları

Element	Au
Dalga boyu (nm)	242,8
Yarık aralığı (nm)	0,7
Bağıl gürültü	1
Lamba akımı (mA)	10
Hava akışı (L dk. ⁻¹)	20
Asetilen akışı (L dk. ⁻¹)	1,5

Tablo 2 GFAAS 'da çalışma koşulları

Element	Au
Dalga boyu (nm)	242,8
Yarık aralığı (nm)	0,7
Piroliz sıcaklığı (°C)	1000
Atomizasyon sıcaklığı (°C)	1800

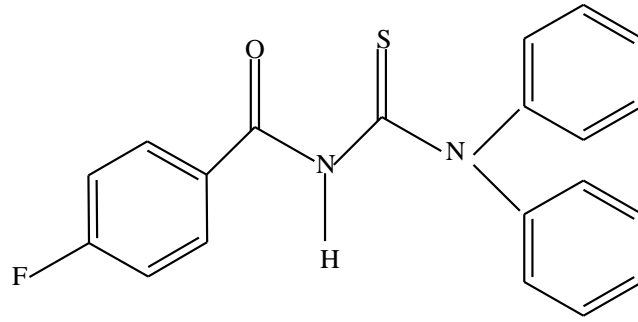
2.2 Reaktifler ve Çözeltiler

Merck veya Fluka markalı AuCl₃, NiCl₂, ZnCl₂, CuSO₄.5H₂O, CdCl₂.H₂O, Pb(NO₃)₂, AgNO₃, NaCl, NaOH, NaNO₃, KCl, Na₂CO₃, Na₂S₂O₃, Na₃PO₄ ve Na₂SO₄ tuzlarından hazırlanmış olan standart stok metal çözeltilerinden (100 mg L⁻¹) deiyonize su ile seyreltmeler yapılarak çalışma çözeltileri hazırlandı. Merck veya Riedel-de Haën firmalarından alınmış tiyoüre, partikül boyutu 0,63 – 0,200 mm (70 – 230 mesh ASTM) ve standart hale getirilmiş nem oranı % 40 olan silika jel, KSCN, etilalkol, HCl ve HNO₃ kullanılmıştır.

Kullanılan diğer tüm reaktifler ve çözeltiler analitik saflıktadır. Eser analizler için kullanılacak olan tüm deneysel malzemeler öncelikle 4 mol L⁻¹ nitrik asit içersine 1 gece yatırılmış, ardından 3 kez deiyonize su ile durularak deneysel işlemler için hazır hale getirilmiştir.

2.3 N,N-difenil–N’-4-floro benzoiltiyöüre Kompleksleştirici Reaktifin Sentezi

0,005 mol potasyum tiyosiyanatın asetondaki çözeltisi üzerine p-florobenzoil klorürün 0,005 mol kadarının asetondaki çözeltisi eklenerek oluşan karışım geri soğutucu altında 30 dk. 50 °C ’de manyetik karıştırıcıyla karıştırılmıştır. Daha sonra oda sıcaklığına kadar soğutularak difenilaminin asetondaki çözeltisi (0,005 mol) 15 dk. boyunca damla damla eklenmiş ve 2 saat süresince de oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Elde edilen karışım, 300 mL soğuk 0,10 mol L⁻¹ HCl çözeltisine eklenerek karıştırılmıştır. Karıştırma sonucunda elde edilen katı madde süzülerek ayrıldıktan sonra sentezi gerçekleştirilen DPFBT etanol:diklormetan (1:1) karışımında kristallendirilmiştir (Şekil 2.1) (Binzet, 2009).



Şekil 2.1 N,N-difenil –N’-(4-florobenzoil) tiyöüre (DPFBT)

2.4 DPFBT Emdirilmiş Silika Jel Tutucusunun Hazırlanması

DPFBT ligandının etilalkol içerisinde 10⁻² mol L⁻¹ derişimdeki çözeltisi hazırlandı. Çözeltinin 20 mL ’si ile 4,0025 g silika jel 24 saat boyunca manyetik karıştırıcıda oda sıcaklığında karıştırıldı. Karışım süzöldükten sonra 50 °C ’ye ayarlanmış etüvde 15 dk. kurumaya bırakıldı. Elde edilen DPFBT emdirilmiş silika jel (DPFBT/silika) tutucusu altının zenginleştirilmesi yönteminde kullanıldı.

Silika yüzeyinde emdirilmiş ligandın miktarının belirlenmesi için kompleksleştirici reaktifin başlangıç çözeltisi ile emdirme sonrası çözeltide kalan çözeltisi 1:1000 oranında seyreltilerek UV-VIS spektrofotometresinde 274 nm de

okundu. Yapılan hesaplamalar sonucunda ligandın gram silika üzerinde 15 mg DPFBT / g silika jel veya 0,04 mmol DPFBT / g silika olarak tutunduğu belirlendi.

2.5 Kolon Yöntemi

Polietilen kolonlara 200 mg DPFBT/silika dolduruldu. Kolon önce deiyonize su ile ıslatılıp daha sonra pH 2 çözeltisi geçirilerek ekstraksiyon öncesi kolon şartlandı. Farklı hacimlerdeki pH 2'ye ayarlanmış derişimi bilinen Au(III) çözeltisi vakum manifold kullanılarak belli bir akış hızında kolondan geçirildi. Kolondan geçtikten sonra kalan çözeltideki Au(III) derişimi FAAS ile tayin edildi. Tüm çalışmalar oda sıcaklığında ve 2 paralel yapıldı. pH ayarlama ise HCl ve NaOH çözeltileri kullanıldı.

2.6 Kesikli Yöntem

10 mL pH 2'ye ayarlanmış derişimi belli Au(III) çözeltisinin içerisine 50 mg DPFBT/silika ilave edilip rotatörde 45 dk. çalkalandıktan sonra 15 dk. santrifüjlenip dekante edildi. Daha sonra Au(III) çözeltisinin derişimini belirlemek için FAAS 'de okuma yapılmıştır. Tüm çalışmalar oda sıcaklığında ve 2 paralel yapıldı. pH ayarlama işlemi ise HCl ve NaOH çözeltileri kullanılarak yapılmıştır.

2.7 Sıyırma Yöntemi

Kolon yöntemi kullanılarak yapılan sıyırma işleminde, Au(III) tutturulmuş DPFBT/silika üzerinden belirli hacimde ve belirli hızla 1 mol L⁻¹ HCl içinde hazırlanmış 0,5 mol L⁻¹ tiyöüre geçirilmiştir. Kolondan geçtikten sonra kalan çözeltideki Au(III) derişimi FAAS ile kontrol edildi.

Kesikli yöntem kullanılarak yapılan sıyırma işleminde ise Au(III) tutturulmuş DPFBT/silika üzerine belirli hacimde 1 mol L⁻¹ HCl içinde hazırlanmış 0,5 mol L⁻¹ tiyöüre ilave edilip 15 dk. çalkalayıcı da karıştırıldıktan sonra 15 dk. santrifüjlenip

dekante edildi. Dekantasyon sonucu alınan Au(III) çözeltisinin derişimi FAAS ile tayin edildi.

Her iki yöntemle de yapılan sıyırma işlemleri oda sıcaklığında ve 2 paralel olarak gerçekleştirilmiştir.

2.8 Sentetik ve Gerçek Örneklerin Hazırlanması

Farklı derişimlerden ve farklı iyonlardan oluşan üç çeşit sentetik çözelti grubu hazırlandı. Bunların içine ise yine farklı derişimlerde Au(III) iyonu ilave edildi. Çözelti pH 2'ye ayarlandıktan sonra kesikli yöntem kullanılarak bu çözeltilerden Au(III) iyonu önce ayrıldı sonra önderiştirildi. Au(III) çözeltisinin derişimi FAAS ile belirlendi.

Yöntemin uygulanabilirliğini göstermek için Pamukkale, Gedik ve Kurşunlu'dan alınan yer altı sularında, 2009 yılında üretilmiş ve %13 alkol oranına sahip beyaz şarapta, soda ve çeşme suyunda Au(III) tayini geliştirilen yöntem ile yapıldı.

BÖLÜM ÜÇ

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

3.1 DPFBT Emdirilmiş Silika Jelin Karakterizasyonu

Benzoiltiyöre türevi ligandın silikaya emdirilmesi ile hazırlanan DPFBT/silika tutucusunun yapısal karakterizasyonu FT-IR spektroskopisi ile yapıldı. Silika jel, DPFBT ve DPFBT/silika'nın FT-IR spektrumları Şekil 3.1 'de verildi. Spektrumlardaki önemli bandlar Tablo 3.1 'de özetlenmiştir. Silika jelin 3456 cm^{-1} 'deki keskin Si-OH titreşim frekansı benzoiltiyöre bağlı silika jelde 3368 cm^{-1} kaydığı ve geniş C-NH₂ bandına dönüştüğü gözlenmektedir. Silikadaki 1102 cm^{-1} 'deki -Si-O bandının DPFBT emdirilmiş silikada 1100 cm^{-1} 'e kaydığı belirlendi ve bu bandın burada -C=S piki olabileceği önerilmektedir. DPFBT'nin FT-IR spektrumundaki 3154 cm^{-1} 'deki bandın sekonder N-H bandı, 1689 cm^{-1} 'deki bandın Amid I, C=O bandı, 1597 cm^{-1} 'deki bandın Amid II, N-H bandı, 1493 cm^{-1} 'deki bandın aromatik halka C=C bandı, 1373 cm^{-1} 'deki bandın Amid II, -CS-N, 1029 cm^{-1} 'deki bandın C=S bandı ve $1000\text{-}750\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki bandların π bağlı karbonlara bağlı hidrojenler (=C-H) gözlemlendi. Elde edilen FT-IR spektrum sonuçları DPFBT'nin silika jele emdirildiğini göstermektedir.



Şekil 3.1 Silika jel (A), DPFBT (B) ve DPFBT/silika'nın (C) FT-IR spektrumları.

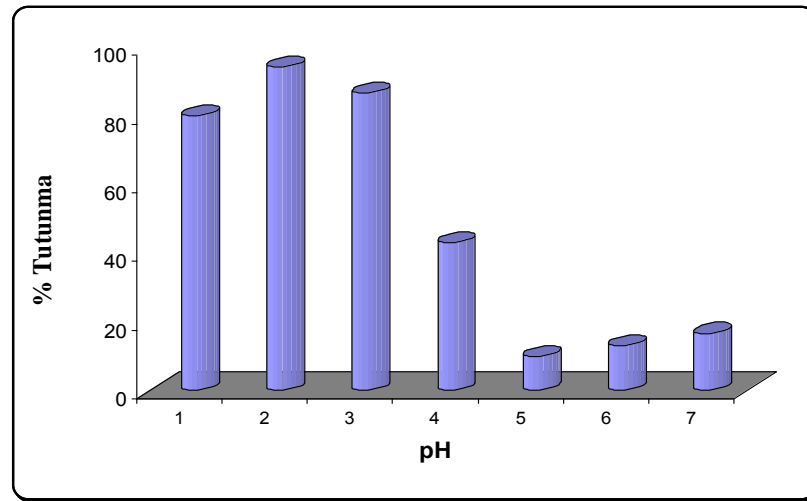
Tablo 3.1 Silika jel, DPFBT ve DPFBT bağlı silika jelin bazı önemli FT-IR frekansları (cm^{-1})

Silika jel	DPFBT	DPFBT/silika
3456 (-OH)	3154 (-NH ₂)	3368 (-NH-)
-	1689 (amid I, C=O)	1623 (amid I, C=O)
-	1597 (amid II, -NH-)	-
-	1493 (aromatik halka)	-
-	1373 (amide II, -CS-N)	-
1102 (-Si-O)	1099 (-C=S)	1100 (-C=S)

3.2 Kolon ve Kesikli Ekstraksiyon Yöntemlerinin Optimizasyonu

3.2.1 Tutunmada pH etkisi

Tutunmada pH'nın etkisini belirlemek için pH'sı 1 ile 7 arasında değişen 10 mL hacminde ve derişimi 2 mg L^{-1} Au(III) çözeltisi kesikli yöntem kullanılarak 50 mg DPFBT/silikaya tutturulmaya çalışıldı. Karışım 1 saat çalkalandıktan sonra santrifüjlenip dekante edildi. Dekantasyon sonrası sulu çözeltide kalan Au(III) iyonlarının tayini FAAS ile yapıldı. Yapılan deneyler sonucu en iyi tutunma asidik bölgelerde gözlemlendi. Asidik bölge içindeki en iyi verim ise % 94 ile pH 2 çözeltisinden alındı. Aynı zamanda 0,1 ve 0,25 mol L^{-1} HCl çözeltisinde bulunan Au(III) iyonlarının DPFBT/silika tarafından tutunması da çalışıldı ve tutma verimi yüzde olarak sırasıyla % 83 ve %78 olarak bulundu. Elde edilen tüm sonuçlar Şekil 3.2 'de verildi ve bu sonuçlardan deneysel çalışmalar için uygun pH olarak pH 2 seçildi.

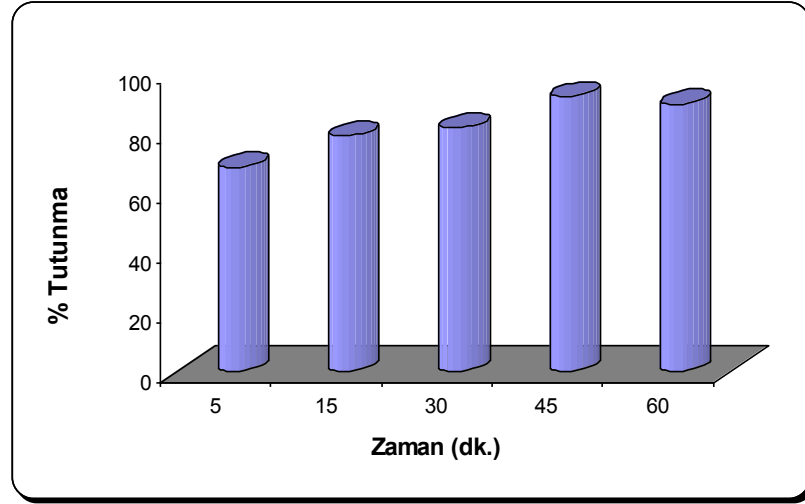


Şekil 3.2 DPFBT/silika tarafından Au(III) iyonunun tutunmasında pH etkisi.

3.2.2 Kesikli Yöntemde Çalkalama Süresinin Etkisi

Kesikli yöntemde optimum çalkalama süresini belirlemek için 10 mL'lik 2 mgL^{-1} Au(III) çözeltisinin içine 50 mg DPFBT/silika ilave edilip 5-60 dk. boyunca çalkalama işlemine devam edildi. Çalkalama süreleri sonunda çözeltiler

santrifüjlenip dekante edildi. Dekantasyon sonucu alınan Au(III) çözeltisinin derişimi FAAS ile tayin edildi. Elde edilen sonuçlar Şekil 3.3 'de verilmiştir. Bu sonuçlara göre en iyi tutunma % 92 verim ile 45. dk. da gözlenmiştir. Bundan sonraki kesikli yöntem ile çalışılan tüm deneylerde çalkalama süresi olarak 45 dk. seçilmiştir.

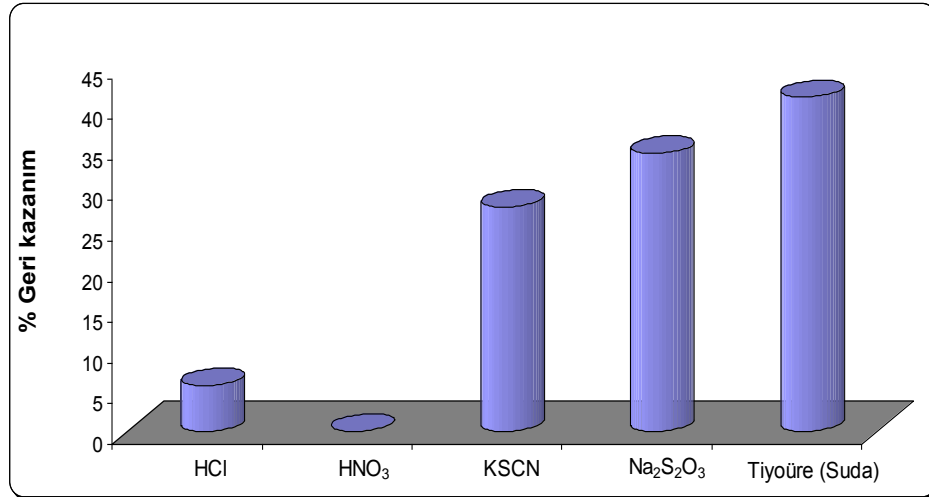


Şekil 3.3 Tutunmaya çalkalama süresinin etkisi.

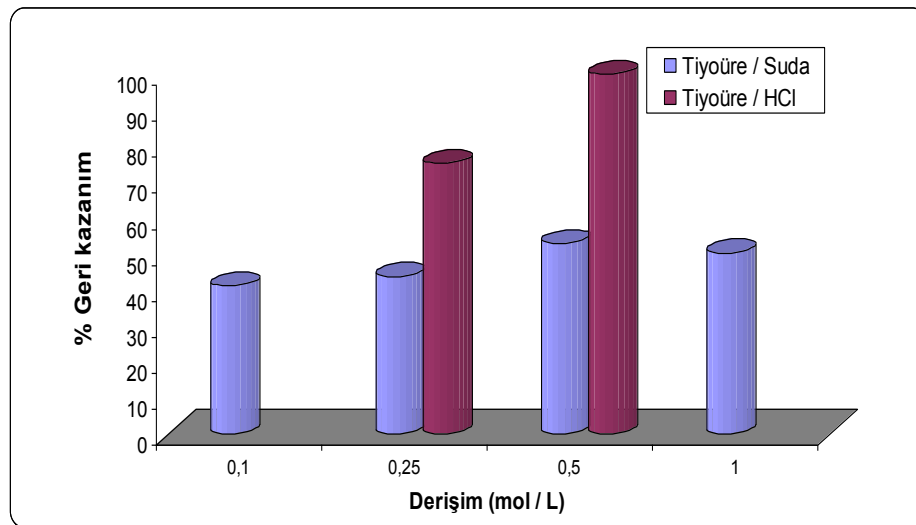
3.2.3 Sıyırma Çözeltisinin Belirlenmesi

Sıyırma çözeltisini belirlemek için kesikli yöntem kullanılarak DPFBT/silika üzerinde tutunmuş olan Au(III) iyonlarını tutucudan sıyırmak için 4 mL hacminde derişimleri $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ olan HCl, HNO₃, KSCN, Na₂S₂O₃ çözeltileri ve saf suda hazırlanmış tiyöüre çözeltileri kullanıldı. Elde edilen sonuçlar Şekil 3.4 'de verildi. HCl, KSCN ve Na₂S₂O₃ ile yapılan sıyırmalar saf suda hazırlanmış tiyöüreye göre daha düşük değerlerde kaldığı görülürken HNO₃ ile hiç sıyırma yapılamadı. Tiyöüre ile sıyırma diğerlerine göre daha iyi sonuç verdiği için tiyöürenin farklı derişimlerinde de çalışıldı. Suda hazırlanmış $0,1 - 1 \text{ mol L}^{-1}$ arasındaki derişimlerde tiyöüre ile yapılan sıyırmalarda en iyi sıyırma % 53 geri kazanımla $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ tiyöüre çözeltisinde elde edildi. Sonraki çalışmalarda sıyırma işlemi 1 mol L^{-1} HCl içerisinde hazırlanmış $0,25$ ve $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ tiyöüre ile yapıldı. Sonuçlar Şekil 3.5 'de verildi. Tüm sıyırma işlemleri içerisinde en iyi sonuç %100 geri kazanımla 1 mol L^{-1} HCl içerisinde hazırlanmış $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ tiyöüre ile alındı. Daha sonraki tüm

çalışmalarda bu derişimdeki HCl içinde hazırlanmış tiyoüre sıyrma çözeltisi olarak kullanılmıştır.



şekil 3.4 Farklı sıyrma çözeltileriyle yapılan Au(III)'ün geri kazanımları.

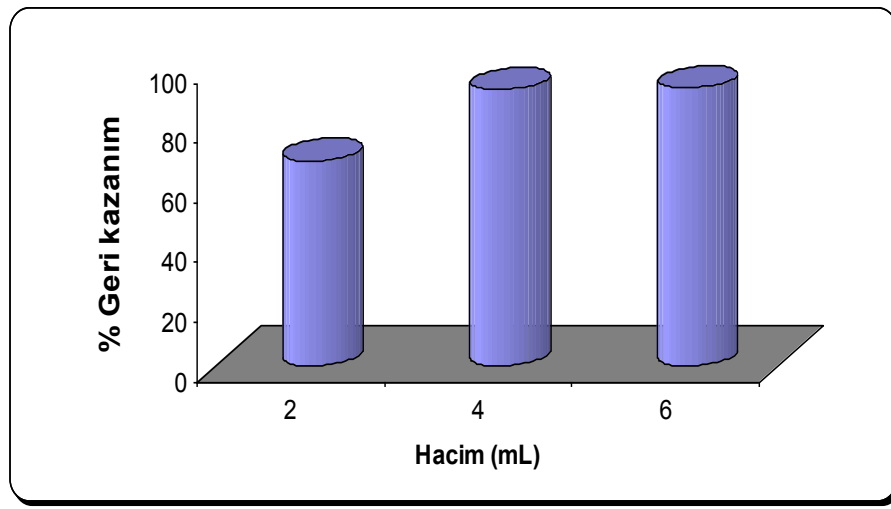


şekil 3.5 Farklı derişim ve farklı çözücülerdeki tiyoüre ile yapılan Au(III)'ün geri kazanımları.

3.2.4 Sıyrma özeltisinin Hacminin Belirlenmesi

Kesikli yöntem ile yapılan sıyrma çalışmalarında hacim sabit alınmıştır. Ancak kolon tekniğiyle yapılan ekstraksiyon çalışmalarında farklı hacimde sıyrma çözeltisi denenmiştir. Derişimi 2 mg L^{-1} olan Au(III) özeltisindeki Au(III) iyonları

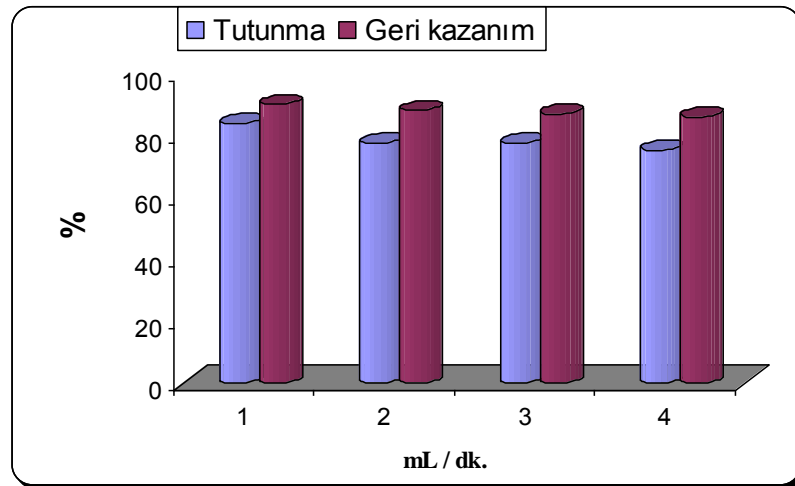
DPFBT/silikaya tutturuldu. Bunlar daha sonra kolon yönteminde 2-6 mL hacimlerdeki sıyırma çözeltisi ile geri alınmaya çalışıldı. Sonuçlar Şekil 3.6 'da verildi. Kolon tekniğinde deneylerde alınan en iyi geri kazanımlar % 93 değeri ile 4 ve 6 mL hacmindeki çalışmalar olduğu görüldü. 6 mL hacimde daha fazla geri kazanım olmadığından zenginleştirme açısından bundan sonraki tüm çalışmalarda sıyırma hacmi olarak 4 mL sıyırma çözeltisi kullanıldı.



Şekil 3.6 Farklı sıyırma hacimlerinde elde edilen Au(III)'ün geri kazanımları.

3.2.5 Yükleme ve Sıyırma Çözeltilerinin Akış Hızı

Kolon tekniği ile yapılan çalışmalarda yükleme ve sıyırma çözeltilerinin akış hızı kontrol edildi. Hacmi 20 mL olan 2 mg L⁻¹ Au(III) çözeltisinin pH sı 2'ye ayarlandıktan sonra, 200 mg DPFBT/silika ile dolu kolondan dakikada 1 – 4 mL akış hızında geçecek şekilde yükleme ve sıyırma işlemi yapıldı. Deneyler sonucunda Au(III) iyonlarının derişimi FAAS'de tayin edildi. Bu deneylerden alınan sonuçlar neticesinde Au(III) iyonlarının % 75 – 85 arasında tutunduğu gözlemlendi. Tutunan Au(III) iyonları ise % 85 – 90 verimle geri kazanıldı. Kolonda yapılan çalışmalarda tutunmada olduğu gibi geri kazanımda da en iyi verim, akış hızı 1 mL dk.⁻¹ olan çalışmalarda alınmıştır. Bundan sonraki deneylerde analiz süresi dikkate alınarak 1 mL dk.⁻¹ akış hızında çalışıldı. Alınan sonuçların grafiği ise Şekil 3.7 'de verilmiştir.



Şekil 3.7 Farklı akış hızlarındaki (1-4 mL dk.⁻¹) Au(III) çözeltilerinin DPFBT/silika 'ya tutunma ve geri kazanım yüzdeleri.

3.3 Tutunma Kapasitesi

Yöntemin tutunma kapasitesini belirlemek için kesikli yöntem kullanıldı. 0,25 - 25 mg L⁻¹ Au(III) içeren 10 mL'lik çözeltiliye 50 mg DPFBT/silika ilave edilip 45 dk. oda sıcaklığında çalkalanarak tutunma kapasitesi belirlendi. Tutunma kapasitesi, metal iyonu çözeltisinin tutunma öncesi ve sonrası derişim farklarından yararlanılarak hesaplandı ve 0,65 mg Au(III)/g DPFBT/silika (3,30 µmol Au(III)/g DPFBT/silika) olarak bulundu. Tutunma kapasitesi aşağıda verilen eşitlik ile hesaplandı.

$$Q = \frac{(C_0 - C_A) \times V}{W}$$

Q : Metal iyon kapasitesi (mg/g)

C₀ : Metal iyonun başlangıç derişimi (mg L⁻¹)

C_A : Metal iyonun denge derişimi (mg L⁻¹)

V : Çözeltinin hacmi (L)

W : Tutucunun miktarı (g)

3.4 DPFBT/silika Tutucusunun Kararlılığı ve Tekrar Kullanılabilirliği

Tutucusunun kararlılığı ve tekrar kullanılabilirliği kolon yöntemi kullanılarak belirlendi. Hacmi 20mL olan 1 mg L⁻¹ derişimindeki Au(III) çözeltisi 0,2 g DPFBT/silika içeren aynı kolona 10 kez yüklenip geri alındı. Bu çalışmalar sonunda aynı kolonun % 2,5-3,0 kayıp ile en az 10 kez kullanılabilceğı bulundu. Geliştirilen silika tutucusu asidik ortamda kararlılığını kaybetmediğinden dolayı 1 mol L⁻¹ HCl içerisindeki 0,5 mol L⁻¹ tiyoüre ortamında da rahatlıkla çalışıldı.

3.5 Örnek Hacmi

İçinde 1 µg Au(III) olan pH 2'ye ayarlanmış 25 mL, 50 mL, 100 mL, 250 mL ve 500 mL hacimlerdeki çözeltiler ile geliştirilen yöntemin tutma eğilimi kontrol edildi. Hazırlanan çözeltiler 0,2 g DPFBT/silika içeren kolonlardan 1 mL dk⁻¹ hızla geçirilip metal iyonun DPFBT/silikaya tutunması sağlandıktan sonra tutucular 10 mL distile su ile yıkandı. Aynı tutuculardan 1mL dk⁻¹ hızla, 4mL hacminde sıyırma çözeltisi geçirilerek sıyırma işlemi yapıldı. Sıyırma çözeltisindeki Au(III) iyonunun derişimi düşük olduğundan altının derişimi GFAAS ile tayin edildi (Tablo 3.2).

Tablo 3.2 Farklı hacimlerdeki (25-500 mL) Au (III) iyonunun tutunma ve sıyırma sonuçları

Hacim (mL)	Başlangıç Derişimi (µg L ⁻¹)	Tutunma (µg L ⁻¹)	Tutunma (%)	Geri kazanım (%)
25	40	37	93	83
50	20	17	85	94
100	10	8	79	99
250	4	1	25	88
500	2	0,5	26	83

3.6 Yöntemin Tekrarlanabilirliği

Yöntemin tekrarlanabilirliği ya da kesinliği için 1 mg L^{-1} Au(III) derişimindeki çözelti kesikli yöntemle farklı DPFBT/silika tutucusu kullanılarak 5 kez ayrı ayrı tutturuldu ve sıyırma işlemi yapıldı. Elde edilen sonuçlar Tablo 3.3 'de verildi. Bu sonuçlar gösterdi ki yöntemin tekrarlanabilirliği mevcuttur ve yüzde bağıl standart sapma, % BSS, 4,8 olarak belirlendi.

Tablo 3.3 Yöntemin tekrarlanabilirliği

Paralel sayısı	C_0 (mg L^{-1})	Tutunma (%)	Geri Kazanım (%)
1	1	93	87
2	1	100	93
3	1	89	88
4	1	95	87
5	1	100	98
Ort:		95	91
s:		4,6	4,7
% BSS:		4,8	5,2

C_0 : Başlangıç derişimi, ort.: ortalama, s: standart sapma, % BSS: Yüzde bağıl standart sapma

3.7 Zenginleştirme faktörü

DPFBT/silika tutucusuna dayanarak Au(III) iyonunun ekstraksiyonu ile yöntemin zenginleştirme faktörü bulunmuştur. Zenginleştirme faktörü (ZF) aşağıda verilen eşitlik ile hesaplanmıştır.

$$ZF = \frac{\text{sıyırma çözeltisindeki metal derişimi } (\mu\text{g L}^{-1})}{\text{yüklenen çözeltideki metalin başlangıç derişimi } (\mu\text{g L}^{-1})}$$

ZF değerini nasıl bulduğumuzu bir örnekle açıklayacak olursak Tablo 3.4'te verdiğimiz ZF'lerden ilk sıradakinin bulunuşunu gösterelim.

$$ZF = \frac{\frac{\text{Tutunma } (\mu\text{g L}^{-1}) \times \text{Yüklenen Çöz. Hacmi (mL)}}{\text{Sıyırma Çöz. Hacmi (mL)}} \times \% \text{ Geri kazanım}}{\text{Başlangıç Derişimi } (\mu\text{g L}^{-1})}$$

$$ZF = \frac{\frac{37 (\mu\text{g L}^{-1}) \times 25 (\text{mL})}{4 (\text{mL})} \times 0,83}{40 (\mu\text{g L}^{-1})} = 4,8 \cong 5$$

Derişimleri 2, 4, 10, 20 ve 40 $\mu\text{g L}^{-1}$ olan Au(III) çözeltileri kolona yüklendikten sonra geri kazanım % 83 – 99 aralığında bulundu. Tablo 3.4 'te verildiği gibi zenginleştirme faktörleri 5 ile 26 arasında hesaplandı.

Tablo 3.4 Kolon yöntemi ile bulunan farklı derişimlerdeki Au(III) iyonunun zenginleştirme faktörleri

Yüklenen Çözelti (mL)	Başlangıç Derişimi ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Tutunma ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Sıyırma Çözeltilisi (mL)	Geri kazanım (%)	ZF
25	40	37	4	83	5
50	20	17	4	94	10
100	10	8	4	99	20
250	4	1	4	88	14
500	2	0,5	4	83	26

3.8 Girişim Yapan İyonlar

Analitik matriks ortamlarında sıkça bulunabilen NaCl, NaNO₃, Na₂SO₄, KCl, KH₂PO₄ ve Na₂CO₃ gibi elektrolit çözeltilerinin varlığında Au(III) iyonunun DPFBT/silika tarafından tutunması kontrol edildi. Tüm elektrolit çözeltileri için 1×10^{-4} mol L⁻¹ ile 1 mol L⁻¹ derişim aralığında çalışıldı ve Au(III) iyonunun tutunması üzerine az da olsa etkilerinin olduğu görüldü (Tablo 3.5). Bunun yanında 1 ile 10 mg L⁻¹ derişim aralığında Ni (II), Zn(II), Cu(II), Cd(II), Pb(II), Pd(II), Pt(II) ve Ag(I) iyonlarının varlığında 1 mg L⁻¹ Au(III) iyonu DPFBT/silika tutucusu tarafından kolon tekniği ile yapılan katı faz ekstraksiyonu çalışmalarında % 90'dan fazla geri kazanım elde edildi.

Olası diğer geçiş metallerinin etkileri çalışılmadı, çünkü literatür verilerinden bu iyonların kuvvetli asidik ortamda benzoiltiyöre ile kompleksleşmedikleri bilinmektedir (Merdivan, 1994).

Tablo 3.5 pH 2 ortamında girişim yapan iyonların, Au(III) iyonunun gözlenmesine etkisi

	Girişim Yapan Elektrolitler / İyonlar	Au (III) Derişimi (mg L ⁻¹)		Geri Kazanım (%)
		Sınır Derişim	Eklenen Bulunan	
NaCl	0,15 (mol L ⁻¹)	1,00	0,92	92
NaNO ₃	0,75 (mol L ⁻¹)	1,00	0,90	90
KCl	0,15 (mol L ⁻¹)	1,00	0,93	93
Na ₂ SO ₄	0,40 (mol L ⁻¹)	1,00	0,94	94
KH ₂ PO ₄	0,01 (mol L ⁻¹)	1,00	1,00	100
Na ₂ CO ₃	0,01 (mol L ⁻¹)	1,00	0,94	94
Ni(II)	7,00 (mg L ⁻¹)	1,00	0,90	90
Zn(II)	8,50 (mg L ⁻¹)	1,00	0,95	95
Cu(II)	8,00 (mg L ⁻¹)	1,00	0,90	90
Cd(II)	0,85 (mg L ⁻¹)	1,00	0,95	95
Pb(II)	0,85 (mg L ⁻¹)	1,00	0,96	96
Pd(II)	0,90 (mg L ⁻¹)	1,00	0,90	90
Pt(II)	0,90 (mg L ⁻¹)	1,00	0,90	90
Ag(I)	1,00 (mg L ⁻¹)	1,00	1,00	100

3.9 Yöntemin Uygulanması

Yöntemimizin uygulanabilirliğini göstermek için sentetik örnekler ve gerçek örnekler ile çalışıldı.

3.9.1 Sentetik Örnekler

Geliştirilen yöntemin doğruluğu çeşitli sentetik çözeltiler ile kontrol edildi. Sentetik örneklerin olası girişim etkileri dikkate alınarak birkaç metal iyonunun

karışımı şeklinde 10 mL'lik çözeltileri hazırlandı. Elde edilen sonuçlar sentetik çözeltiler için Tablo 3.6 'da verilmiştir. Çalışılan örnekler için elde edilen geri kazanım % 88 - 95 arasında bulunmuştur.

Tablo 3.6 Sentetik Çözeltilerde Au(III) iyonunun belirlenmesi (n= 2)

Sentetik Çözeltiler (mg L ⁻¹)*	Au (III) Derişimi (mg L ⁻¹)	
	Eklenen	Bulunan
Cu (5), Pd(0,5)	1,00	0,90±0,14
Ag (0,5), Pt (0,5), Pd(0,5)	0,50	0,44±0,06
Ni (2), Cu (2), Zn (2), Pd(1)	0,50	0,40±0,12

* (5) = 5 mg L⁻¹

3.9.2 Gerçek Örnekler

Geliştirilen yöntemin uygulanabilirliği çeşme suyu, yeraltı suyu, soda ve şarap, gibi gerçek su örnekleri ile kontrol edildi. Gerçek örneklerdeki Au(III) derişimi geliştirilen yöntem uygulanarak Alevli AAS ile belirlendi. Elde edilen sonuçlar Tablo 3.7 'de verildi. Ayrıca yöntemin doğruluğu için gerçek örneklere standart altın çözeltilisinden ekleme yapılarak elde edilen çözeltilerin derişimleri analizlenerek yöntemin geri kazanımı kontrol edildi. Elde edilen sonuçlar yöntemin doğruluğunun ve tekrarlanabilirliğinin kabul edilebilir düzeyde olduğunu göstermiştir.

Tablo 3.7 Gerçek örneklerde Au(III) iyonunun belirlenmesi (n=2)

Gerçek Örnekler	Au (III) Derişimi (mg L ⁻¹)		
	Eklenen	Bulunan	% Geri Kazanım
Şarap	0,25	0,18±0,03	72±4
Soda	0,25	0,25±0,01	100±1
Çeşme suyu	0,25	0,23±0,02	92±3
Yeraltı suyu (Gedik)	0,25	0,25±0,01	100±1
Yeraltı suyu (Kurşunlu)	0,25	0,23±0,02	92±2
Yeraltı suyu (Pamukkale)	0,25	0,23±0,02	92±5

3.10 Analitik Parametreler

Belirlenen optimum şartlarda, altının ön deriştirilme sonrası tayini için geliştirilen yöntemin çalışma aralığı, tekrarlanabilirliği, gözlenebilme sınırı ve doğrusal çalışma eşitliği Tablo 3.8 'de verilmiştir. Çalışma aralığı 0,04 – 1,00 µg mL⁻¹ 'ye kadar doğrusal elde edilmiştir. Yöntemin tekrarlanabilirliği (%BSS), 1 µg mL⁻¹ derişiminde 5 kez tekrar edilerek belirlendi. Körün 25 kez okunması ile elde edilen standart sapmasının 3 katı alınarak belirlenen gözlenebilme sınırı 3,3 µg L⁻¹ olarak bulundu.

Tablo 3.8 Analitik istatistiksel veriler

	Au(III)
Doğrusal çalışma aralığı (mg L ⁻¹)	0,04 – 1,00
Gözlenebilme sınırı (µg L ⁻¹)	3,3
% BSS (1 mg L ⁻¹)	4,8
Doğrusal çalışma denklemi (FAAS)	A = 0,0168c + 0,0001
Doğrusal çalışma denklemi (GFAAS)	A = 0,0054c - 0,017
Korelasyon katsayısı (R ²) (FAAS)	0,9998
Korelasyon katsayısı (R ²) (GFAAS)	0,9998

BÖLÜM DÖRT

DEĞERLENDİRME

Bu çalışmanın amacı katı faz ekstraksiyon ile Au(III) iyonunun ayrılması ve ön deriştirilmesini takiben alev atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayini için yeni bir yöntem geliştirmektir. Benzoiltiyöüre emdirilmiş silika jel tutucusu hazırlanırken önce benzoiltiyöüre ligandının etanollü çözeltisi silika jel ile oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldı. Hazırlanan DPFBT/silika tutucusunun yapısal karakterizasyonu için FT-IR spektroskopisi kullanıldı. Bu amaçla silika jel, benzoiltiyöüre ve benzoiltiyöüre emdirilmiş silika jelin FT-IR spektrumları karşılaştırıldı. Geliştirilen silikanın kapasitesi gram silika jel başına 0,04 mmol benzoiltiyöüre olarak bulundu. Benzoiltiyöüre emdirilmiş silika tutucusu tarafından Au(III) iyonunun tutunma ve sıyırılması için en uygun olan pH, akış hızı, tutma kapasitesi, ön deriştirme faktörü, sıyırma çözeltisi ve hacmi kolon veya kesikli ekstraksiyon teknikleri ile incelendi ve sonuçlar Tablo 4.1 'de verildi. Geliştirilen DPFBT/silika tutucusunun tekrar tekrar kullanımı, N,N'- benzoiltiyöüre emdirilmiş Amberlit XAD-4 reçinesinin tekrar kullanılabilirliğinden daha yüksek bulundu (Merdivan, Düz ve Hamamci, 2001). Altın içeren çeşitli analitik örnekler genellikle asidik ortamda çözünürleştirilebilirler, geliştirilen DPFBT/silika tutucusunun asidik ortamda yüksek kararlılığı bu tür örneklerdeki altın tayini için rahatlıkla kullanılabilceğini 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 (Schuster ve König, 1988). Yöntemin doğruluğu değişik sayıda metal iyonu içeren üç farklı sentetik çözelti, gerçek örnekler ve sertifikalı örnekler ile kontrol edildi. Elde edilen sonuçlar yöntemin uygulanabilir olduğunu göstermiştir.

Tablo 4.1 DPFBT/silika tutucusu tarafından altın (III) iyonunun tutunma ve geri kazanımı için en uygun şartlar

Parametreler	Au (III)
Çözeltinin asitliği	pH 2
Akış hızı	1 mL dk. ⁻¹
Tutma kapasitesi ($\mu\text{mol Au(III)/g}$ tutucu)	3,30
Ön deriştirme faktörü ($2 \mu\text{g L}^{-1}$)	26
Ortalama geri kazanım (%)	93
Sıyırma çözeltisi	1 mol L ⁻¹ HCl içinde 0,5 mol L ⁻¹ tiyoüre

KAYNAKLAR

- Afzali, D., Ghaseminezhad, S. ve Taher, M.A. (2010). Separation and Preconcentration of Trace Amounts of Gold(III) Ions Using Modified Multiwalled Carbon Nanotube Sorbent Prior to Flame Atomic Absorption Spectrometry Determination. *Journal of Aoac International*, 93, 1287-1292.
- Barker, S.A. (2000). Matrix solid-phase dispersion. *Journal of Chromatography A*, 885, 115-127.
- Binzet, G. (2009). *Benzoiltiyöüre Türevlerinin ve Metal Komplekslerinin Sentezi ve Özellikleri*. Doktora tezi, Mersin Üniversitesi, Mersin.
- Bozkurt, S.S. ve Merdivan, M. (2009). Solid phase extraction of gold(III) on silica gel modified with benzoylthiourea prior to its determination by flame atomic absorption spectrometry. *Environmetal Monitoring and Assessment*, 158, 15-21.
- Camel, V. (2003). Solid phase extraction of trace elements. *Spectrochimica Acta Part B*, 58, 1117-1233.
- Chakrapani, G., Mahanta, P.L., Murty, D.S.R. ve Gomathy, B. (2001). Preconcentration of traces of gold, silver and palladium on activated carbon and its determination in geological samples by flame AAS after wet ashing. *Talanta*, 53, 1139-1147.
- Costa, R.C.C., Almeida, A.A., Araujo, A.N. ve Silva, V.L. (2002). Sequential preconcentration for the ETAAS determination of Pd in human urine. *Atomic Spectroscopy*, 23, 17-23.
- Cotton, F.A. ve Wilkinson, G. (1999). *Advanced inorganic chemistry*. USA: John Wiley and Sons Inc.

- Çağlar, D. (2002). *Türkiye 'de altın madenciliği ve potansiyelinin belirlenmesi*. DEU, İzmir.
- Delaunay, N., Pichon, V. ve Hennion, M.-C. (2000). Immunoaffinity solid-phase extraction for the trace-analysis of low-molecular mass analytes in complex samplematrices. *Journal of Chromatography A*, 745, 15-37.
- Deleanu, A, Ilis, M, Rosu, T. ve Circu, V. (2006). Complex combinations with N-benzoylthiourea derivatives of Pt(II) and Pd(II). *Revista De Chimie*, 57, 1216-1220.
- Dhawale, B. A., Rajeswari, B., Goyal, N. ve Godbole, S. V. (2008). Determination of gold and palladium in plutonium uranium/thorium extraction in high level liquid waste by graphite furnace - atomic absorption spectrometry. *Proceedings of the National Academy of Sciences India Section A-Physical Sciences*, 78A(4), 293-297.
- Du, X.G. ve Xu, S.K. (2001). Flow-injection chemical vapor-generating procedure for the determination of Au by atomic absorption spectrometry. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 370, 1065-1070.
- Ebrahimzadeh, H., Tavassoli, N., Amini, M.M., Fazaeli, Y. Ve Abedi, H. (2010). Determination of very low levels of gold and palladium in wastewater and soil samples by atomic absorption after preconcentration on modified MCM-48 and MCM-41 silica. *Talanta*, 81, 1183-1188.
- Fritz, J.S. ve Masso, J. (2001). Miniaturized solid-phase extraction with resin disks. *Journal of Chromatography A*, 909, 79-85.
- Fujinaga, T., Kuwamoto, T. ve Nakayama, E. (1969). Solid-liquid separation after liquid-liquid extraction. *Talanta* 16, 1225-1226.

- Glatz, I., Mayr, M., Hoogenboom, R., Schubert, U.S. ve 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.
- Greenwood, N.N., Earnshaw, A. (1997). *Chemistry of the elements* (2nd edition), Amsterdam: Elsevier.
- Gündüz, T. (1999). *Enstrümantal Analiz* (5.baskı), Ankara: Gazi Kitabevi.
- Gündüz, T. (2003). *Kantitatif Analiz Ders Kitabı* (7.baskı) Ankara: Gazi Kitabevi.
- Hanai, T. (1999). *HPLC: A Practical Guide*. UK: The Royal Society of Chemistry.
- Hassanien, M.A. ve 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.
- Imamoglu, M. ve Aydın, A.O. (2005). Column solid phase extraction of gold, palladium and copper at trace levels on modified silica gel for their atomic absorption spectrometric determination. *Fresenius Environmental Bulletin*, 14, 940-946.
- Itoh, S.I., Ogawa, J., Kaneco, S., Ohta, K. ve Mizuno, T. (1998). MG-W cell Electrothermal atomic absorption spectrometry - Determination of gold in environmental samples. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 69, 181-189.

Jankowski, K., Jackowska, A. ve 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.

Kavak, G., Ozbey, S., Binzet, G. ve Kulcu, N. (2009). Synthesis and single crystal structure analysis of three novel benzoylthiourea derivatives. *Turkish Journal of Chemistry* 33, 857-868.

Kim, M.L. ve Tudino, M.B. (2010). Evaluation of performance of three different hybrid mesoporous solids based on silica for preconcentration purposes in analytical chemistry: From the study of sorption features to the determination of elements of group IB. *Talanta*, 82, 923-930.

Komendova-Vlasankova, R. ve 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.

Laitenin, H.A., (1960). *Chemical Analysis*, Mc Graw-Hill Book Company, New York.

Limbeck, A., Rendl, J. ve 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. ve 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. ve 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.

Losev, V.N., Volkova, G.V., Maznyak, N.V., Trofimchuk, A.K. ve 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.

Louter, A.J.H., Vreuls, J.J. ve Brinkman, U.A. (1999). On-line combination of aqueous-sample preparation and capillary gas chromatography. *Journal of Chromatography A*, 842, 391-426.

Luckay RC , Mebrahtu F, Esterhuysen C ve Koch KR (2010). Extraction and transport of gold(III) using some acyl(aryl)thiourea ligands and a crystal structure of one of the complexes. *Inorganic Chemistry Communications* , 13, 468-470.

Martinez, D., Cugat, M.J., Borrull, F. ve 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. ve 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.

Matsubara, I., Takeda, Y. ve Ishida, K. (2000). 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 Journal of Analytical Chemistry*, 366(3), 213-217.

- Medved, J., Bujdos, M., Matus, P. ve Kubova, J. (2004). Determination of trace amounts of gold in acid-attacked environmental samples by atomic absorption spectrometry with electrothermal atomization after preconcentration. *Anal Bioanal Chem*, 379, 60-65.
- Merdivan, M. (1994). *The analysis of platinum metals in platinumcatalysts by thin layer chromatography*. Doktora tezi, METU, Ankara.
- Merdivan, M, Aygün, RS ve Külçü, N. (1998). Determination of compositions of some metal-ligand complexes by HPTLC-Densitometry. *Spectroscopy Letters*, 31(1), 99-109.
- Merdivan, M., Duz, M.Z. ve Hamamci, C. (2001). Sorption behaviour of uranium (VI) with N,N-dibutyl-N'-benzoylthiourea Impregnated in Amberlite XAD-16 *Talanta*, 55, 639-645.
- Merdivan, M, Karipcin, F., Külçü, N ve Aygün, RS. (1999). Study of the termal decompositions on N,N-dialkyl-N'-benzoylthiourea complexes of Cu(II), Ni(II), Pd(II), Cd(II), Ru(II) and Fe(III). *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 58, 551-557.
- Plaksin, I.N. ve Kozhuchova, M.A. (1941). The solubility of gold and silver in thiourea. *Doklady, Akademii Nauk. SSSR*, 31(7), 671-674.
- Philippeit, G. ve Angerer, J. (2001). Determination of Pd in human urine by HPLC and UV detection after UV photolysis and selective SPE. *Journal of Chromatography A*, 760, 237-245.
- Poole, C.P. (2003). New trends in solid-phase extraction. *Trends Analytical Chemistry*, 22, 362-373.

- Pu, Q.S., Liu, P., Sun, Q.Y. ve 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. ve 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.
- Put, P.J. (1998). *The Inorganic chemistry of materials: how to make things out of elements*, New York: Plenum press.
- Rahmatov, M. (2005). *Altının gravimetrik yolla zenginleştirilmesinde kullanılan cihazlar*. DEU, İzmir.
- Refiker, H. (2005). *Preconcentration of some precious metals using DEBT impregnated resin*. METU, Ankara.
- Saraçoğlu, S. ve Elçi, L. (2002). Column Solid-Phase Extraction with Chromosorb-102 Resin and Determination of Trace Elements in Water and Sediment Samples by Flame Atomic Absorption Spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 452, 77-83.
- Schuster, M. ve 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. ve Schwarzer, M. (1996). Selective determination of palladium by online column preconcentration and graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 328, 1-11.

- Schwarzer, M., Schuster, M. ve 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. ve Holler, F.J.(1992). *Fundamentals of Analytical Chemistry*, Sounders College Publishing.
- Tang, H.P., Yang, M.D. ve He, P.J. (2003). Determination of gold in thiourea and sulfuric acid solution by AAS. *Spectroscopy and Spectral analysis*, 23, 371-373.
- Thurman, E.M. ve Mills, M.S. (1998). *Solid-phase extraction. Principles and practice*. John Wiley, New York, USA.
- Tilch, J., Schuster, M. ve Schwarzer, M. (2000). Determination of Pd in airborne particulate matter in a German city. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 367, 450-453.
- Tunçeli, A. ve Türker, A. R. (1997). Determination of gold in geological samples and anode slimes by atomic absorption spectrometry after preconcentration with Amberlite XAD-16 resin. *Analyst*, 122, 239-242.
- Ulusoy, U. ve Girgin, İ. (1998). Refrakter Cevherlerden Siyanürleme Dışı Altın Üretim Yöntemleri. *Madencilik*, 37(4), 23-33.
- Usanmaz, A. (1991). *Quantitative Analytical Chemistry*, METU, Ankara 130-131.
- Warshawsky, A. ve 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.