

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**TRİS(2-AMİNOETİL)AMİN BAĞLI SİLİKA JEL İLE
Pd(II) İYONLARININ KATI FAZ EKSTRAKSİYONU
VE ALEVLİ AAS İLE TAYİNİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Şeyma AYDIN

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Enstitü Bilim Dalı : ANALİTİK KİMYA

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Mustafa İMAMOĞLU

Eylül 2019

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**TRİS(2-AMİNOETİL)AMİN BAĞLI SİLİKA JEL İLE
Pd(II) İYONLARININ KATI FAZ EKSTRAKSİYONU
VE ALEVLİ AAS İLE TAYİNİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

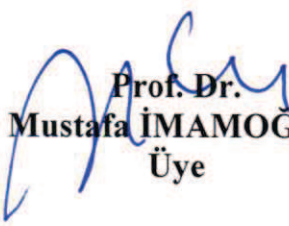
Şeyma AYDIN

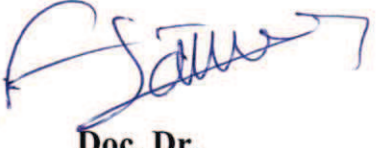
Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Enstitü Bilim Dalı : ANALİTİK KİMYA

Bu tez 16.09.2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği / oyçokluğu ile kabul edilmiştir.


Prof. Dr.
Mustafa GÜLFEN
Jüri Başkanı


Prof. Dr.
Mustafa İMAMOĞLU
Üye


Doç. Dr.
Fatih SÖNMEZ
Üye

BEYAN

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.

Şeyma AYDIN

46.09.2019

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim bilgi ve emeğini esirgemeyen, yanında çalışmaktan onur duyduğum değerli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Mustafa İMAMOĞLU'na,

Yüksek lisans eğitimim boyunca bilgi ve tecrübelerini paylaşan Sakarya Üniversitesi Kimya Bölümünün tüm öğretim üyelerine,

Hayatım boyunca yanımda olan, desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen ve bugünlere gelmemi sağlayan aileme ve dostlarıma sonsuz teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	iv
ŞEKİLLER LİSTESİ	v
TABLolar LİSTESİ.....	vi
ÖZET.....	vii
SUMMARY.....	viii
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ.....	1
1.1. Literatür Özeti.....	3
BÖLÜM 2.	
MATERYAL VE METOT.....	8
2.1. Kullanılan Cihazlar.....	8
2.2. Kullanılan Kimyasallar ve Çözeltiler.....	8
2.3. Deneysel Yöntem	9
2.3.1. Tris(2-aminoetil) amin bağlı silika jelin hazırlanması.....	9
2.3.2. Kolon katı faz ekstraksiyonu prosedürü	9
2.3.3. Kesikli yöntem prosedürü.....	11
BÖLÜM 3.	
SONUÇLAR.....	13
3.1. Pd(II) Adsorpsiyonuna Nitrik Asit ve Klorür Değişiminin Etkisi.....	13
3.2. Pd(II) Adsorpsiyonuna Karıştırma Süresinin Etkisi.....	17

3.5. Pd(II) Adsorpsiyonuna Başlangıç Derişiminin Etkisi ve Pd(II) Adsorpsiyon İzotermi.....	19
3.4. Pd(II) İyonlarının Geri Kazanımına Elüentin Etkisi.....	24
3.5. Numune Akış Hızının Pd(II) İyonlarının Geri Kazanılmasına Etkisi.....	25
3.6. Pd(II) İyonlarının Geri Kazanımına Numune Hacminin Etkisi.....	26
3.7. Pd(II) İyonlarının Geri Kazanımına Matriks İyonlarının Etkisi.....	27
3.8. Geliştirilen Yöntemin Analitiksel Özellikleri	28
3.9. Çeşitli Su Numunelerinde Pd(II) Tayini.....	29
 BÖLÜM 4.	
TARTIŞMA VE ÖNERİLER.....	31
KAYNAKLAR.....	35
ÖZGEÇMİŞ.....	39

SİMGELER VE KISALTMALAR

$^{\circ}\text{C}$	: Santigrat derece
% R	: % Geri kazanım
C_e	: Denge zamanında çözeltide kalan Pd(II) derişimi (mg/L)
C_{el}	: Pd(II) iyonlarının elüat çözeltisindeki konsantrasyonu (mg/L)
cm	: Santimetre
C_o	: Çözeltideki Pd(II) iyonlarının başlangıç derişimi (mg/L)
C_s	: Pd(II) iyonlarının numune çözeltisindeki konsantrasyonu (mg/L)
dk	: Dakika
FAAS	: Alevli atomik absorpsiyon spektrometresi
g	: Gram
LOD	: Gözlenebilme sınırı
LOQ	: Tayin sınırı
M	: Molarite
mg	: Miligram
mL	: Mililitre
ppb	: Milyarda bir kısım
ppm	: Milyonda bir kısım
q_e	: Adsorbanın gramı başına adsorplanan adsorbat miktarıdır (mg/g)
q_{max}	: Tris-SG'nin maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)
q_t	: Herhangi bir t anında gram başına düşen adsorplanmış madde miktarı (mg/g)
Tris-SG	: Tris(2-aminoetil)amin bağlı silika jel
V_{el}	: Elüat çözeltisinin hacmi (L)
V_s	: numune çözeltisinin hacmidir (L)

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Tris(2-aminoetil)amin bağlı silika jelin sentez reaksiyonu	10
Şekil 2.2. Zenginleştirme çalışmaları sırasında kullanılan düzenek	10
Şekil 3.1. Pd (II) adsorpsiyonunun nitrik asit derişimi ile değişimi.....	14
Şekil 3.2. Pd(II) adsorpsiyonunun 0,1 M klorür varlığında nitrik asit derişimi ile değişimi.....	15
Şekil 3.3. 0,1 M nitrik asit içeren çözeltilerden Pd(II) adsorpsiyonunun klorür derişimi ile değişimi.....	16
Şekil 3.4. Pd(II) adsorpsiyonunun karıştırma süresi ile değişimi.....	18
Şekil 3.5. Pd(II) adsorpsiyonunun başlangıç konsantrasyonu ile değişimi.....	21
Şekil 3.6. Tris-SG üzerinde Pd(II) adsorpsiyonu için elde edilen deneysel izoterm	22
Şekil 3.7. Pd(II) iyonlarının geri kazanımının akış hızı ile değişimi.....	25
Şekil 3.8. Pd(II) iyonlarının geri kazanımının numune hacmi ile değişimi.....	26

TABLolar LİSTESİ

Tablo 3.1.	Pd(II) adsorpsiyonuna HNO ₃ derişiminin etkisi.....	13
Tablo 3.2.	Pd(II) adsorpsiyonuna 0,1 M klorür varlığında nitrik asit derişiminin etkisi.....	14
Tablo 3.3.	0,1 M nitrik asit içeren çözeltilerden Pd(II) adsorpsiyonuna klorür derişiminin etkisi.....	16
Tablo 3.4.	Pd(II) adsorpsiyonuna karıştırma süresinin etkisi.....	17
Tablo 3.5.	Tris-SG ile Pd(II) adsorpsiyonu için elde edilen kinetik parametreler	19
Tablo 3.6.	Pd(II) adsorpsiyonuna başlangıç derişiminin etkisi.....	20
Tablo 3.7.	Tris-SG ile Pd(II) adsorpsiyonunun Freundlich ve Langmuir izoterm sabitleri.....	24
Tablo 3.8.	Pd(II) iyonlarının geri kazanımına elüentin etkisi.....	24
Tablo 3.9.	Numune akış hızının Pd(II) iyonlarının geri kazanımına etkisi.....	25
Tablo 3.10.	Numune hacminin geri kazanımına etkisi.....	26
Tablo 3.11.	Pd(II) iyonlarının geri kazanımına matriks iyonlarının etkisi.....	27
Tablo 3.12.	Çeşitli su numunelerinden Pd(II) iyonlarının tayini.....	30
Tablo 4.1.	Tris-SG ile literatürde rapor edilmiş adsorbanların Pd(II) adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması.....	32
Tablo 4.2.	Tris-SG ile literatürde rapor edilmiş adsorbanların Pd(II) adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması.....	33

ÖZET

Anahtar kelimeler: Paladyum, geri kazanım, katı faz ekstraksiyonu, zenginleştirme, adsorpsiyon, modifiye silika jel, tris(2-aminoetil)amin, alevli atomik absorpsiyon spektrometresi.

Bu çalışmada, tris(2-aminoetil)amin bağlı silika jel (Tris-SG) sentezlenmiş ve Pd(II) iyonlarının sulu çözeltilerden katı faz ekstraksiyonu için bir adsorban olarak kullanılmıştır. Çalışma boyunca Pd(II) konsantrasyonlarının belirlenmesinde alevli atomik absorpsiyon spektrometresi kullanılmıştır. Pd(II) adsorpsiyonu üzerine numune çözeltisindeki asit ve klorür konsantrasyonunun, temas süresinin ve Pd(II) başlangıç konsantrasyonunun etkileri kesikli adsorpsiyonu yöntemi ile yapılan deneylerde araştırılmış ve optimize edilmiştir. Pd(II) adsorpsiyonunun 0,1 M Cl^- ve 0,1 M HNO_3 içeren çözeltiden maksimum olduğu bulundu. Pd(II) adsorpsiyon dengesine 240 dakikada ulaşıldı. Tris(2-aminoetil)amin bağlı silika jelin deneysel Pd(II) adsorpsiyon kapasitesinin 71,8 mg/g olduğu bulundu. SPE kolon çalışmalarında, numune hacmi, numunenin akış hızı, eluent çözeltisinin tipi, akış hızı ve hacmi ve bazı alkali ve ağır metallerin derişimleri gibi etkili faktörler incelenmiş ve optimize edilmiştir. 0,1 M Cl^- ve 0,1 M HNO_3 içeren 1000 mL numune çözeltisinin Tris-SG dolgulu kolondan 10 ml/dk akış hızında geçirilerek ve sonra adsorbe edilmiş Pd(II)'nin 5 mL hacminde 1,0 M HCl çözeltisinde % 1,0 tiyoüre ile 10 mL/dk akış hızında sıyırılmasıyla Pd(II) iyonlarının nicel olarak geri kazanıldığı bulundu. Geliştirilen yöntemde elde edilen 200 zenginleştirme faktörü kullanılarak Pd(II) için gözlenebilme ve tayin sınırları sırasıyla 0,21 ve 0,68 $\mu\text{g/L}$ olarak hesaplandı. Yöntemin doğruluğu sertifikalı referans madde olan SARM7B kodlu platin cevherinde paladyum tayini yapılarak başarıyla ortaya konuldu. Geliştirilen yöntemle çeşitli su numunelerinde Pd(II) seviyeleri ilave edip geri kazanma deneyleri doğrulanarak başarıyla tayin edildi ve Pd(II) yüzde geri kazanımları % 97 ile % 107 aralığında bulundu.

SOLID PHASE EXTRACTION OF Pd(II) IONS BY TRIS(2-AMINOETHYL)AMINE BONDED SILICA GEL AND DETERMINATION WITH FLAME AAS

SUMMARY

Keywords: Palladium, recovery, solid phase extraction, preconcentration, adsorption, modified silica gel, tris(2-aminoethyl)amine, flame atomic absorption spectrometry.

In this study, tris(2-aminoethyl)amine bonded silica gel (Tris-SG) was synthesized and used as an adsorbent for solid phase extraction of Pd(II) ions from aqueous solutions. Throughout the study, flame atomic absorption spectrometer was used for the determination of Pd(II) concentrations. The effects of acid and chloride concentration in the sample solution, and contact time and initial Pd(II) concentration on Pd(II) adsorption were investigated and optimized in the experiments performed by the batch adsorption method. Pd(II) adsorption was found to be maximum from solution containing 0.1 M Cl^- and 0.1 M HNO_3 . Pd(II) adsorption equilibrium was reached at 240 min. Experimental Pd(II) adsorption capacity of tris(2-aminoethyl)amine bonded silica gel was found to be 71.8 mg/g. In column SPE studies, the effective factors such as sample volume, flow rate of sample, type, flow rate and volume of the eluent solution and levels of some alkaline and heavy metals were examined and optimized. It was found that Pd(II) ions were quantitatively recovered using the Tris-SG filled column by passing of 1000 mL of the sample solution containing 0.1 M Cl^- and 0.1 M HNO_3 at 10 mL/min flow rate thorough the column and then elution of adsorbed Pd(II) ions with 5 mL of 1.0 % thiourea in 1.0 M HCl solution using 10 mL/min flow rate. Limit of detection and quantitation limits for Pd (II) were calculated as 0.21 and 0.68 $\mu\text{g/L}$, respectively, using 200 enrichment factors obtained in the developed method. The accuracy of the method was determined by palladium determination in certified reference material of platinum ore coded SARM7B. The developed method was successfully determined Pd(II) levels in various water samples by spiking and recovery experiments, and percent recoveries of Pd(II) were obtained in the range of 97 to 107 %.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Paladyum (Pd) metali periyodik cetvelde geçiş metalleri grubunda olan nadir bulunan değerli metal olup otomotiv ve tıp gibi çeşitli endüstrilerde yaygın biçimde kullanılmaktadır (Sayın ve ark., 2015). Değerli metallerin nadir olmaları ve endüstriyel alandaki büyük talep nedeniyle atık sulardan bu değerli metallerin geri kazanımı önemli hale gelmiştir (Wei ve ark., 2016). Bu amaçla kullanılan önemli yöntemlerin arasında olan adsorpsiyon yönteminin etkinliği doğrudan adsorbanın fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlıdır. Diğer taraftan analitik kimyada enstrümental tayin basamağından önce genellikle ayırma ve/veya zenginleştirme tekniği gerekir. Bu teknikler arasında yer alan ve adsorpsiyona dayanan katı faz ekstraksiyonu tekniğinin de etkinliği doğrudan adsorbanın fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlıdır. Bu nedenle analitik kimyada istenen fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip yeni adsorbanların sentezi çok önemlidir.

Doğal sulardaki eser element seviyeleri doğrudan alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS) gibi atomik spektroskopik tekniklerle belirlenemeyecek kadar düşük derişimlerde olabilmektedir. (Akyüz ve ark., 2013). Numune matriksinin de ciddi girişimlere sebep olması nedeniyle hatalı sonuçlar da elde edilebilmektedir. Bu problemlerin çözümü için, ön deriştirme-ayırma prosedürlerine gerek duyulmaktadır (Soylak ve Tüzen, 2008). Bu sayede analitin hem derişimi artırılır hem de kısmen ya da tamamen matriks iyonlarından ayrılması sağlanır.

Katı faz ekstraksiyon (SPE) metodu, ayırma ve zenginleştirme teknikleri arasında yaygın olarak kullanılan yöntemlerin başında gelmektedir. SPE prosedüründe adsorbanın fiziksel ve kimyasal özellikleri çok önemlidir (Sivrikaya ve ark., 2017; Uysal ve Ar, 2007). Azot atomu taşıyan ligandların immobilize edildiği katı adsorbanların Pd(II) geri kazanılmasında önemli bir yeri vardır. Pearson'un sert ve

yumuşak asit-baz teorisine göre ligandın yapısındaki azot atomları, zayıf asit gibi davranan Pd(II) iyonlarının adsorpsiyonunda yüksek kabiliyetli bir seçiciliğe sahiptir (Can ve ark., 2013). Pd(II) iyonları azot atomu ile şelat oluşturabildiği gibi asidik ve klorür içeren numunelerde aynı zamanda anyonik formda (başlıca PdCl_4^{2-} olarak) olduğundan dolayı iyon çifti oluşturabilmektedir. Bu nedenle literatürde çeşitli azot atomu içeren ligandlar katı faz üzerine immobilize edilerek Pd(II) adsorpsiyonunda ya da ön deriştirilmesinde kullanılmıştır (Sivrikaya ve ark., 2017; Sayın ve ark., 2015; Imamoglu ve Gunes, 2012; Imamoglu ve Albayrak, 2012; Sivrikaya ve ark., 2011). Tris(2-aminoetil)amin ile modifiye edilmiş silika jel ile Cr(III), Cd(II) ve Pb(II) iyonların katı faz ekstraksiyonu yapılmıştır (Huang ve ark., 2008). Diğer bir çalışmada ise tris(2-aminoetil)amin ile modifiye edilmiş kitosan ile Hg(II) zenginleştirilmesi incelenmiştir (Hakim ve ark., 2008). Tris(2-aminoetil)amin ile modifiye edilmiş MWCNT adsorbanı Pb(II)'nin SPE'si için (Cui ve ark., 2011), tris(2-aminoetil)amin ile modifiye edilmiş manyetik nano parçacıklar ise Ag(I) ve Au(III) adsorpsiyonu için (Zhad ve ark., 2012) kullanılmıştır. Fakat literatürde tris(2-aminoetil)amin ile modifiye edilmiş silika jel üzerinde Pd(II) iyonlarının katı faz ekstraksiyonu yapıldıktan sonra FAAS ile tayini hakkında bir çalışmaya rastlanılmamıştır.

Bu çalışmada ise tris(2-aminoetil)amin ile modifiye edilmiş silika jel (Tris-SG) sentezlendi ve Pd(II) iyonlarının katı faz ekstraksiyonu yöntemi ile zenginleştirilmesi incelendi. Tris-SG kullanılarak yapılan kesikli katı faz ekstraksiyon deneylerinde numunedeki asit ve klorür derişiminin Pd(II) adsorpsiyonuna etkisi araştırıldı. Numunenin optimum asit ve klorür derişimi belirlendikten sonra Pd(II) adsorpsiyonuna temas süresi ve Pd(II) iyonlarının başlangıç derişiminin etkileri araştırıldı. Daha kolon katı faz ekstraksiyon yöntemi kullanılarak Pd(II) iyonlarının zenginleştirilmesinde etkili olan numune hacmi, numune akış hızı, elüent çözeltisinin türü, hacmi ve akış hızının etkileri incelendi. Geliştirilen SPE yönteminin uygulanabileceği numuneleri belirlemek amacıyla alkali ve ağır metallerin önerilen yöntemle girişim etkileri de çalışıldı. Sonunda çevresel su numunelerinde geliştirilen SPE yöntemi kullanılarak FAAS ile Pd(II) seviyeleri başarıyla tayin edildi.

1.1. Literatür Özeti

Afzali ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, Nylon-66/5-(4-dimetilaminobenziliden)rodanin kompozit nanofiberler kullanılarak katı faz ekstraksiyonu prosedürü ile eser miktarda paladyum(II) iyonlarının tayini gerçekleştirilmiştir. Optimize edilmiş koşullar altında yöntemin doğrusallığı 0,07-8 µg/L aralığında ve gözlenebilme sınırı da 0,015 µg/L olarak tespit edilmiştir. Zenginleştirme faktörü 187,5 olarak hesaplanmış ve 5 µg/L Pd(II) içeren numunede paladyum tayininde bağıl standart sapma % 2,2 olarak elde edilmiştir. Adsorbanın paladyum adsorpsiyonu kapasitesi, nano liflerin gramı başına 27 mg paladyum olarak belirlenmiştir. Önerilen bu yöntem Pd(II) iyonlarının FAAS ile tayini için başarılı bir şekilde uygulanmıştır (Afzali ve ark., 2019).

Dobrzyńska ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, amin ve tiyol grupları ile fonksiyonelleştirilmiş mezo gözenekli SBA-15 adsorbanları sentezlenerek karakterize edilmiştir. Çevresel numunelerdeki (toprak ve yol tozu) paladyum derişimleri katı faz ekstraksiyonu metodu ile grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometresi (GFAAS) kullanılarak tespit edilmiştir. Tiyol ve amin grupları ile modifiye edilmiş SBA-15 adsorbanlarının paladyum adsorpsiyonu kapasitesi sırasıyla 190 ve 68 mg/g olarak hesaplanmıştır. Önerilen bu yöntemin zenginleştirme faktörü 25 ve gözlenebilme sınırı 4,8 ng/g olarak belirlenmiştir (Dobrzyńska ve ark., 2019).

Hasegawa ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada, tamamı değerli metallerin karmaşık matrislerden ayrılması için tasarlanmış toplam dokuz katı fazlı ekstraksiyon (SPE) sistemi, altın, paladyum ve platin iyonlarının hidrometalurjik prosess atık çözeltilerinden seçimli olarak ekstraksiyonu için denenmiştir. Bu amaçla numune çözeltilisinin pH'sı ≤ 2 ile 10 arasında değiştirilmiştir. Çalışmada, makrosiklik bileşik bağlı silika dolgulu bir kolon, asidik atık çözeltilerden seçimli olarak altın, paladyum ve platin iyonlarının ayrılması için kullanılmıştır. Örnek çözeltisi akış hızları, elüent tipi veya bileşimi, hedef analitlerin maksimum ayırma verimliliğini sağlamak için

optimize edilmiştir. Adsorbanın bağıl afinitesi $Pd > Au > Pt$ şeklinde bulunmuştur (Hasegawa ve ark., 2018).

Mohammadifar ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, eser derişimdeki paladyumun sulu ortamdan ayrılması ve alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayininden önce önderiştirilmesi için basit bir yöntem geliştirilmiştir. Yeni bir katı faz özütleyici olarak 4,4 Bis (dimetilamino)tiyobenzofenon ile modifiye edilmiş çok duvarlı karbon nanotüpler (MWCNT'ler) kullanılmıştır. Paladyumun katı faz ekstraksiyonunu etkileyen çeşitli parametreler olan çözeltinin pH'sı, numune ve elüent akış hızı, elüent türü ve konsantrasyonu, numune hacmi ve matriks iyonları optimize edilmiştir. Oksitlenmiş MWCNT'lerin Pd(II) iyonlarını tutma kapasitesi 19,8 mg/g olarak bulunmuştur. Optimum deneysel koşullar altında, doğrusallık aralığı 1,2-200 ng/L, gözlenebilme sınırı 0,4 ng/mL, zenginleştirme faktörü 200, 50 ng/mL Pd içeren numunede bağıl standart sapma (RSD) % 3,7 olarak tayin edilmiştir. Geliştirilen metot yağmur suyu, kan, kuru çay ve yol tozu örneklerinde Pd(II)'nin ekstraksiyonu ve tayini ile doğrulanmıştır (Mohammadifar ve ark., 2015).

Xue ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, jeolojik örneklerdeki paladyum ve platin ve altın iyonları gibi değerli metal iyonlarının önderiştirmesi ve ayrılması için selüloz lifi, aktif karbon ve anyon değiştirme reçinesi Dowex 8'den oluşan yeni bir hibrit adsorban (HA) hazırlanmıştır. Katı faz ekstraksiyon yönteminde akış hızı, numune hacmi ve matriks iyonları gibi deneysel parametreler incelenmiştir. Yöntemin doğruluğu hem musluk suyu ve deniz suyu içine ilave etme/geri kazanma metodu hem de sertifikalı referans madde analiz edilerek değerlendirilmiştir. Optimum deneysel koşulları altında, gözlemlenebilme sınırı Au için 0,008 Pd için 0,017, Pt için 0,014 ng/mL olarak hesaplanmıştır. Ayrıca, HA'nın Au, Pd ve Pt için adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla 48,2, 35,9 ve 29,8 mg/g olarak belirlenmiştir (Xue ve ark., 2015).

Çetin ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, hat üstü ön deriştime prosedürü kullanarak alevli atomik absorpsiyon spektrometresi aracılığıyla Ag(I) ve Pd(II) derişimlerini tayin edilmiştir. Yeni bir şelatlama reçinesi olarak poli(N,N'-dipropiyonitrilemetakrilamid-ko-divinilbenzen-ko-2-akrilamido-2-metil-1-propan

sülfonik asit) sentezlendi. Ag(I) iyonları şelatlama reçinesi üzerinde pH 5,0'da adsorbe edilmiş ve 1,0 mol/L HNO₃ ile elüe edilmiştir. Pd(II) iyonları ise, pH 9,5'te tutulmuş ve 1,5 mol/L HCl ile elüe edilmiştir. Hem Ag(I) hem de Pd(II) için deneysel parametreler (pH, elüent tipi ve konsantrasyonları, numune ve elüent akış hızları, elüsyon süresi ve interferens iyonlarının etkisi) ayrıntılı olarak incelenmiştir. Ag(I) için tespit sınırı 2,4 µg/L ve bağıl standart sapma ise % 2,9 (0,2 µg/mL Ag(I) içeren numunenin analizinde) olarak bulundu. Pd (II) için tespit sınırı 1,7 µg/L ve bağıl standart sapma, 0,3 µg/mL Pd(II) içeren numunenin analizinde bağıl standart sapma % 2,8 olarak bulundu. Yöntemin doğruluğu, sertifikalı bir referans materyali (TMDA-70) analizi, gerçek örnekler üzerinde geri kazanım çalışmaları ve elektrotermal atomik absorpsiyon analizi ile karşılaştırma yapılarak incelenmiştir. Önerilen yöntem, şişelenmiş sudaki Ag(I)'in tayini, şişelenmiş su, katalitik dönüştürücü numune, farmasötik krem ve anot çamurunda Pd(II)' ye başarıyla uygulanmıştır (Çetin ve ark., 2013).

Shaheen ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada yeni bir katı faz materyali olarak 8-aminokinolin bağlı oksitlenmiş çok duvarlı karbon nanotüpler (MWCNTs-COOH) hazırlanmış ve daha sonra su örneklerindeki paladyum iyonları önderiştirilmesi incelenmiştir. Pd(II) iyonlarının tayini için indüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometrisi (ICP-OES) kullanılmıştır. Yöntemde pH, adsorpsiyon kapasitesi ve temas süresi gibi çeşitli parametrelerin etkileri araştırılmıştır. Adsorbanın optimum koşullarda maksimum adsorpsiyon kapasitesi 7,09 mg/g bulunmuştur. Pd(II)'nin adsorpsiyon verileri, hem Langmuir hem de Freundlich klasik adsorpsiyon izotermi kullanılarak modellenmiştir. Adsorpsiyon verilerinin, Langmuir modeline uyduğu bulunmuştur. Ayrıca kinetik çalışması yapılarak yalancı birinci ve ikinci mertebe modelleri kullanılarak kinetik modelleme yapıldı ve sonuçlar, Pd(II)'nin 8-aminokinolin (MCNTs-8-AQ) ile modifiye edilmiş karbon nanotüpler üzerine adsorpsiyon kinetiğinin ikinci dereceden olduğunu göstermiştir. Yöntem, bazı çevresel su örneklerinde test edilmiş ve %85,0'a kadar çıkan ekstraksiyon yüzdeleri elde edilmiştir (Shaheen ve ark., 2017).

Neyestani ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada eser derişimdeki Au(III), Pd(II) ve Ag(I) iyonlarının zenginleştirilmesi ve ayrılması için 2-merkaptobenzotiyazol bağı manyetik grafen oksit nanopartikülleri sentezlenmiştir. Au(III), Pd(II) ve Ag(I) iyonlarının desorpsiyonu için tiyoüre çözeltisi kullanılarak ICP-OES ile tayinleri gerçekleştirilmiştir. Optimum şartlar altında incelenen iyonlarının gözlenebilme sınırları 0,045-0,076 µg/L aralığında belirlenmiştir. Zenginleştirme faktörü altın, paladyum ve gümüş iyonları için sırasıyla 160, 160 ve 140 olarak tayin edilmiştir. Bağı standart sapma (RSD) her bir iyonun 100 µg/L derişimi kullanıldığında %3,1 den küçük çıkmıştır. Önerilen yöntem su, standart madde ve otomobil katalizörleri gibi gerçek numunelerdeki Au(III), Pd(II) ve Ag(I) iyonlarının seçimli adsorpsiyonu ve ekstraksiyonu için kullanılmıştır (Neyestani ve ark., 2017).

Zavouira ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada 3-aminopropil gruplarıyla fonksiyonelize edilmiş silikayla kaplı manyetik nanopartiküller sentezlenmiş ve Pd(II) iyonlarının ekstraksiyonunda kullanılmıştır. Elde edilen bu materyalin asidik ortamda oldukça stabil olduğu ve dış manyetik alan kullanılarak çözeltiden hızlı bir şekilde ayrıldığı görülmüştür. Adsorpsiyon kinetiği ikinci derece modelle uyumludur. Adsorpsiyon izotermi ise Langmuir modeliyle uyumludur ve maksimum adsorpsiyon kapasitesi 0,158 mmol/g olarak hesaplanmıştır (Zavouira ve ark., 2015). Karami ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada eser miktardaki gümüş, altın ve paladyum derişimlerinin belirlenmesi için müreksit ile fonksiyonelleştirilmiş manyetik nanoparçacıklar etkili bir adsorban olarak kullanılmıştır. En iyi ekstraksiyon performansı, şu koşullar altında gerçekleştirilmiştir; 10 mg sorbent, sorpsiyon süresi 5 dakika, pH değeri 3,1, elüsyon süresi 3,0 dakika ve elüent olarak 4,4 mL 1 mol/L HCl içinde 0,5 mol/L tiyoüre çözeltisi. Optimal koşullar altında, Ag(I), Au(III) ve Pd(II) için gözlenebilme sınırları sırasıyla 0,15, 0,6 ve 0,25 mg/L olarak hesaplanmıştır. Önerilen yöntemin kesinliği bağı standart sapmalar hesaplanarak değerlendirilmiş ve % 10'dan az bulunmuştur. Yöntemin doğruluğu, sertifikalı bir referans materyali (Cevher polimetallik altın Zidarovo-PMZrZ (206 BG 326)) analiz edilerek incelenmiştir. Analitlerin ekstraksiyonunda yaygın olarak bulunan katyonlar ve anyonların olumsuz etkisi gözlenmemiştir. Gümüş, altın ve paladyum iyonları için reçinenin sorpsiyon kapasitesi 34-50 mg/g aralığında elde

edilmiştir. Sonuçta, bu nano adsorban, gerçek numunelerde eser derişimdeki Ag(I), Au(III) ve Pd(II) iyonlarının hızlı bir şekilde ekstraksiyonuna başarıyla uygulanmıştır (Karami ve ark., 2017).

Kancharla ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, yüksek seviyeli radyoaktif sıvı atıklardan Pd(II)'nin seçici olarak ekstraksiyonu için aside dayanıklı kovalent olarak işlevselleştirilmiş grafen oksit kullanılmıştır. Grafen oksit, 1-(3-aminopropil)imidazol (ImGO) ve 2—metiltiyofen (ThpGO) grupları kovalent olarak modifiye edilmiştir. Katı-faz ekstraksiyon deneyleri, her iki işlevsel malzemeyi kullanarak 3 M HNO₃ içerisinde yüksek seviyeli radyoaktif sıvı atık benzeri çözeltilerden Pd'nin olağanüstü bir seçicilik ile geri kazanılmıştır. Ekstraksiyon verimi, bugüne kadar bildirilen herhangi bir katı madde malzemesinden daha yüksek olduğu bulunmuştur. Pd'nin ImGO ve ThpGO'ya adsorpsiyonu Freundlich izotermi ile uyum göstermiştir. Hazırlanan malzemelerin avantajları iki yönlüdür: ilki sert asidik koşullara yüksek tolerans, ikincisi ise Pd için yüksek seçicilik ve verimliliğdir. Pd'nin ImGO'ya adsorpsiyonu, nitrat iyonu ile tam anyon değişimi ile gerçekleşirken, ThpGO bir koordinasyon mekanizması yoluyla Pd'yi adsorplamakta olduğu rapor edilmiştir (Kancharla ve ark., 2019).

BÖLÜM 2. MATERYAL VE METOT

2.1. Kullanılan Cihazlar

Bu çalışmada Pd(II) derişimlerinin ölçümü için Shimadzu marka AA6701F model (Shimadzu Corporation, Kyoto, Japonya) alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (FAAS) kullanıldı.

Çalışmada hazırlanan çözeltilerin pH değerlerinin ölçümü Schott marka CG 840 model pH metre ile yapıldı. Tartımlar Ohaus marka hassas terazi ile alındı. Nüve destile su cihazı (Nüve A.Ş., Ankara, Türkiye) ile destillenerek ve sonra Milli-Q Millipore cihazı (Millipore, Bedford, MA, ABD) kullanılarak deiyonize su temin edildi ve çözeltilerin hazırlanmasında ve cam malzemelerin yıkanmasında kullanıldı. Kesikli yöntemle yapılan Pd(II) adsorpsiyonu deneylerinde IKA marka 4000i model sıcaklık kontrollü orbital çalkalayıcı (IKA Werke GmbH, Staufen, Almanya) kullanıldı. Katı faz kolonunda zenginleştirme deneylerinde Ismatec marka (Cole-Parmer GmbH, Wertheim, Almanya) peristaltik pompa kullanıldı. Peristaltik pompaya Tygon® marka tubingler takılarak kullanıldı.

2.2. Kullanılan Kimyasallar ve Çözeltiler

Çalışmanın tüm aşamalarında analitik saflıkta kimyasallar kullanıldı. Tüm analizlerde damıtılmış deiyonize su (18 MΩ.cm) kullanıldı. Deneyde kullanılan standart çözeltiler, spektroskopik derecedeki 1000 mg/L Pd(II) içeren standart çözeltisinin (0,5 mol/L HNO₃ içinde Pd(NO₃)₂, Merck KGaA, Darmstadt, Almanya) gerekli oranlarda kademeli şekilde seyreltilmesiyle günlük olarak hazırlandı. Pd(II) çözeltilerinin asitliği, seyreltik HCl, HNO₃ veya NaOH çözeltileri (Merck KGaA, Darmstadt, Almanya) kullanılarak ayarlandı ve pH metre ile kontrol edildi.

Geliştirilen yöntemin doğruluğunun test edilmesinde Güney Afrika Standartlar Bürosu'ndan temin edilen sertifikalı referans materyal olan platin cevheri SARM 7B kullanıldı.

2.3. Deneysel Yöntem

Tris(2-aminoetil)amin bağlı silika jel kullanılarak kolon katı faz ekstraksiyon yöntemi ile Pd(II) iyonlarının zenginleştirilme şartları araştırıldı. Ayrıca kesikli yöntem ile de pH, karıştırma süresi ve başlangıç derişimi etkileri incelendi. Deneysel çalışmada belirlenen optimum koşullarda zenginleştirilen Pd(II) iyonları FAAS ile tayin edildi.

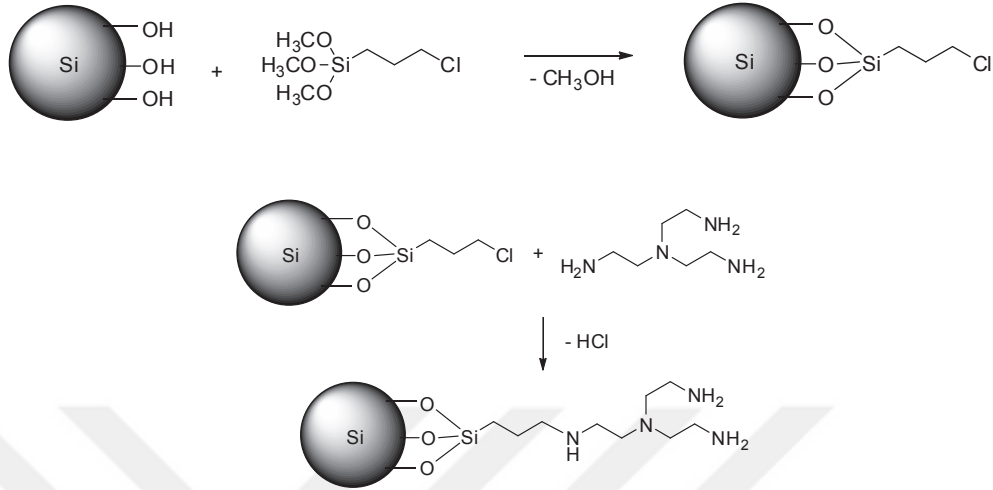
2.3.1. Tris(2-aminoetil) amin bağlı silika jelin hazırlanması

Tris(2-aminoetil)amin bağlı silika jelin sentezi daha önce yapılan çalışmada verilmiştir (Sivrikaya ve Imamoglu, 2018). Önce saf silika jel, 6 M HCl içinde konularak aktifleştirildi. Sonra aktifleştirilmiş silika jel toluen içinde 3-kloropropiltrimetoksisilan ile azot atmosferi altında 90 °C sıcaklıkta reaksiyona sokuldu. Elde edilen ürün 3-kloropropil bağlı silika jel, 3 mL trietilamin varlığında tris(2-aminoetil)amin ile susuz toluen içinde 90 °C sıcaklıkta azot atmosferi altında mekanik karıştırıcı yardımıyla karıştırılarak reaksiyona sokuldu ve tris(2-aminoetil)amin bağlı silika jel (Tris-SG) elde edildi. Tris(2-aminoetil)amin bağlı silika jelin sentez reaksiyonu Şekil 2.1.'de verildi (Sivrikaya ve Imamoglu, 2018). Tris(2-aminoetil)amin bağlı silika jelin modifiye olduğu KBr disk tekniği ile alınan FT-IR spektrumu ile doğrulanmıştır. Literatürde daha önce verilen spektrumunun aynısı (Sivrikaya ve Imamoglu, 2018) elde edildiğinden spektrum burada tekrar verilmemiştir.

2.3.2. Kolon katı faz ekstraksiyonu prosedürü

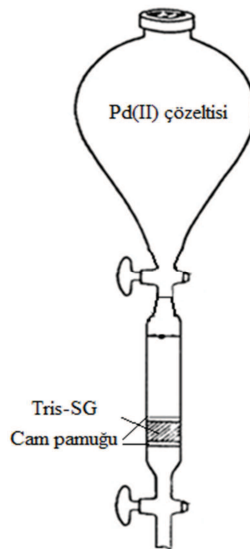
Tris(2-aminoetil) amin bağlı silika jel (Tris-SG) kullanılarak yapılan zenginleştirme çalışmalarında kolon katı faz prosedürünün analitik performansını optimize etmek

için numune çözeltisinin hacmi, akış hızı ve matriks iyon içeriği ile elüent çözeltisinin tipi, akış hızı ve hacmi gibi parametreler incelendi.



Şekil 2.1. Tris(2-aminoetil)amin bağlı silika jelin sentez reaksiyonu

Deneylerde bir tarafı teflon musluklu diğer tarafı şilifli 9 mm çapında 15 cm uzunluğunda cam bir kolon kullanıldı. Kullanılacak olan modifiye silika jeli kolonda tutmak için kolonun alt tarafına cam pamuğu koyularak kolona 300 mg Tris-SG dolduruldu. Ayrıca kolondaki Tris-SG'yi sabitlemek için silika jelin üzerine yine bir miktar cam pamuğu konuldu. Kolonun üst kısmına kolondan geçirilecek numune çözeltilerinin konulabileceği bir balon takıldı. Bu şekilde hazırlanmış kolon düzeneği Şekil 2.2.'de gösterildi.



Şekil 2.2. Zenginleştirme çalışmaları sırasında kullanılan düzenek

Çözeltinin kolondan istenilen akış hızında akmasını sağlamak için kolonun alt ucuna Ismatec marka ISM597M model, 0-600 devir/dak. aralığında çalışabilen peristaltik pompa bağlandı.

Pd(II) iyonlarının katı faz ekstraksiyonunda kullanılan kolonun şartlandırılması i.in 10 mL 0,1 M HCl çözeltisi kullanıldı. Sonra Pd(II) iyonlarını ihtiva eden 25 mL hacmindeki numune çözeltisi hazırlandı. Numune çözeltileri farklı akış hızlarında kolondan geçirildi. Kolonda tutulan iyonları elüe etmek için HCl içinde farklı miktarlarda tiyoüre içeren farklı hacimlerde elüent çözeltileri kullanıldı. Elüattaki Pd(II) iyonlarının derişimleri FAAS ile ölçümü yapılarak belirlendi. Elde edilen sonuçlar ile aşağıdaki eşitlik (eşitlik 2.1) kullanılarak geri kazanım (% R) değerleri hesaplandı.

$$\% R = (C_{el} \cdot V_{el}) / (C_s \cdot V_s) \times 100 \quad (2.1)$$

Burada; C_{el} ; Pd(II) iyonlarının elüat çözeltisindeki konsantrasyonu (mg/L), C_s ; Pd(II) iyonlarının numune çözeltisindeki konsantrasyonu (mg/L), V_{el} ; elüat çözeltisinin hacmi (L), V_s ; numune çözeltisinin hacmidir (L).

2.3.3. Kesikli yöntem prosedürü

Tris-SG ile Pd(II) iyonlarının adsorpsiyon dinamiği kesikli adsorpsiyon yöntemi ile araştırıldı. Belirli konsantrasyonda 50 mL hacmindeki Pd(II) çözeltilerinin üzerine 25 mg Tris-SG ilave edildikten sonra elde edilen süspansiyonlar orbital çalkalayıcı kullanılarak ortam sıcaklığında değişik sürelerde çalkalandı. İşlem sonunda karışım süzüldü ve çözeltide kalan Pd(II) iyonlarının konsantrasyonları FAAS ile tayin edildi. Tris-SG'ye adsorbe olan Pd(II) miktarları aşağıdaki eşitlik (Denklem 2.2) ile hesaplandı.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{w} \quad (2.2)$$

Burada; q_e ; PA-SG üzerinde adsorplanan Pd(II) miktarı (mg/g), C_0 ; çözeltideki Pd(II) iyonlarının başlangıç derişimi (mg/L), C_e ; denge zamanında çözeltide kalan Pd(II) derişimi (mg/L), V ; Pd(II) çözeltisinin hacmi (L), W ; Tris-SG miktarıdır (g).

Pd(II) adsorpsiyonuna nitrik asit derişiminin etkisinin incelenmesinde 50 mL 50 mg/L Pd(II) çözeltilerine 25 mg Tris-SG konularak 240 dk karıştırıldı. Nitrik asit derişimi 0,1 M ile 3,0 M arasında değıştirildi. Nitrik asit derişiminin Pd(II) adsorpsiyonuna 0,1 M klorür varlığında etkisi incelenirken ise aynı hacim ve derişimdeki Pd(II) çözeltilerine 0,1 M NaCl içerecek şekilde NaCl ilave edildi ve aynı şartlarda çalışıldı. Klorür derişiminin etkisinin incelenmesinde ise 50 mL 50 mg/L Pd(II) çözeltileri 0,1 M HNO₃ ve farklı derişimlerde Cl⁻ içerecek şekilde hazırlandı. Klorür iyonu bileşigi olarak NaCl kullanıldı. Klorür derişimleri 0,1 M ile 3,0 M arasında değıştirildi.

Karıştırma süresi etkisi, 0,1 M HNO₃ ve 0,1 M Cl⁻ içeren 50 mL hacmindeki 50 ve 100 mg/L Pd(II) çözeltileri hazırlanarak ve içine 25 mg Tris-SG konularak değışik sürelerde çalışıldı.

Pd(II) başlangıç derişiminin etkisi, 50 mL hacminde 0,1 M HNO₃ ve 0,1 M Cl⁻ ile değışik derişimlerde Pd(II) (10 ile 250 mg/L arasında) içeren çözeltilere 25 mg Tris-SG konulduktan sonra 240 dk karıştırılarak incelendi.

BÖLÜM 3. SONUÇLAR

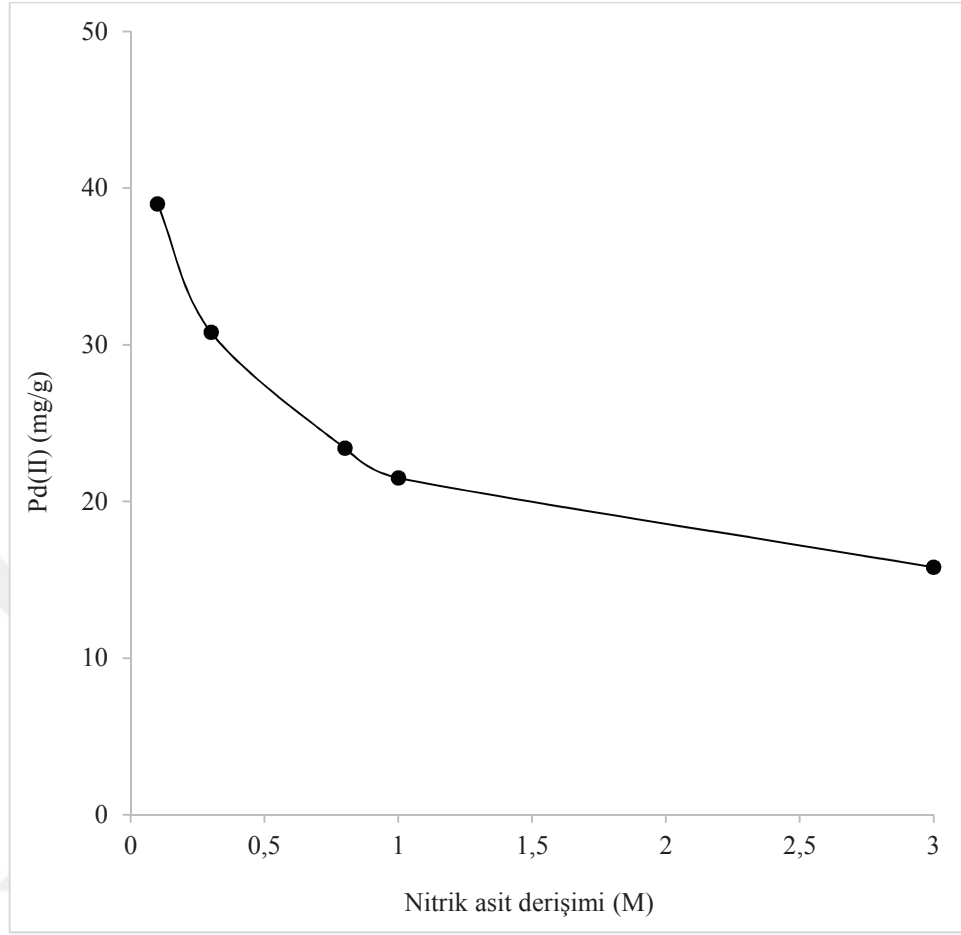
3.1. Pd(II) Adsorpsiyonuna Nitrik Asit ve Klorür Derişiminin Etkisi

Kesikli yöntemle yapılan adsorpsiyon deneylerinde HNO_3 derişiminin etkisini incelemek amacıyla çeşitli HNO_3 derişimlerine sahip 50 mg/L Pd(II) iyonu içeren 50 mL hacmindeki çözeltilere 25 mg modifiye silika jel ilave edilerek çalışıldı. Bulunan sonuçlar Tablo 3.1.'de verildi. Pd(II) adsorpsiyonunun pH ile değişimi Şekil 3.1.'de gösterildi.

Tablo 3.1. Pd(II) adsorpsiyonuna HNO_3 derişiminin etkisi

HNO_3 derişimi (M)	C_e (mg/L)	q_e (mg/g)
0,1	30,5	39,0
0,3	34,6	30,8
0,8	38,3	23,4
1,0	39,1	21,5
3,0	42,1	15,8

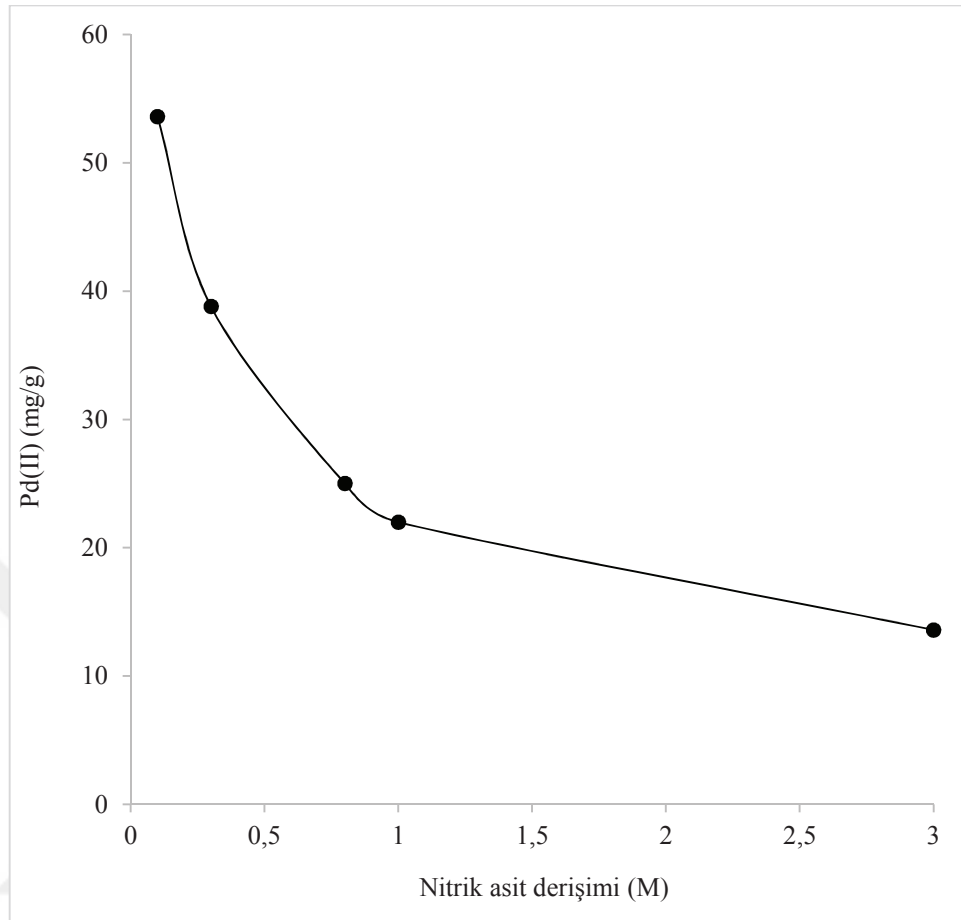
Pd(II) iyonlarının adsorpsiyonuna 0,1 M klorür iyonlarının varlığında nitrik asit derişiminin etkisini incelemek amacıyla değişik HNO_3 derişimlerine sahip 50 mg/L Pd(II) iyonu ve 0,1 M Cl^- iyonu içeren 50 mL hacmindeki çözeltilere 25 mg modifiye silika jel ilave edilerek çalışıldı. Bulunan sonuçlar Tablo 3.2.'de verildi. 0,1 M Cl^- iyonu varlığında Pd(II) adsorpsiyonunun HNO_3 derişimi ile değişimi Şekil 3.2.'de gösterildi.



Şekil 3.1. Pd(II) adsorpsiyonunun nitrik asit derişimi ile değişimi

Tablo 3.2. Pd(II) adsorpsiyonuna 0,1 M klorür varlığında nitrik asit derişiminin etkisi

HNO ₃ derişimi (M)	C _e (mg/L)	q _e (mg/g)
0,1	23,2	53,6
0,3	30,6	38,8
0,8	37,5	25,0
1,0	39,0	22,0
3,0	43,2	13,6

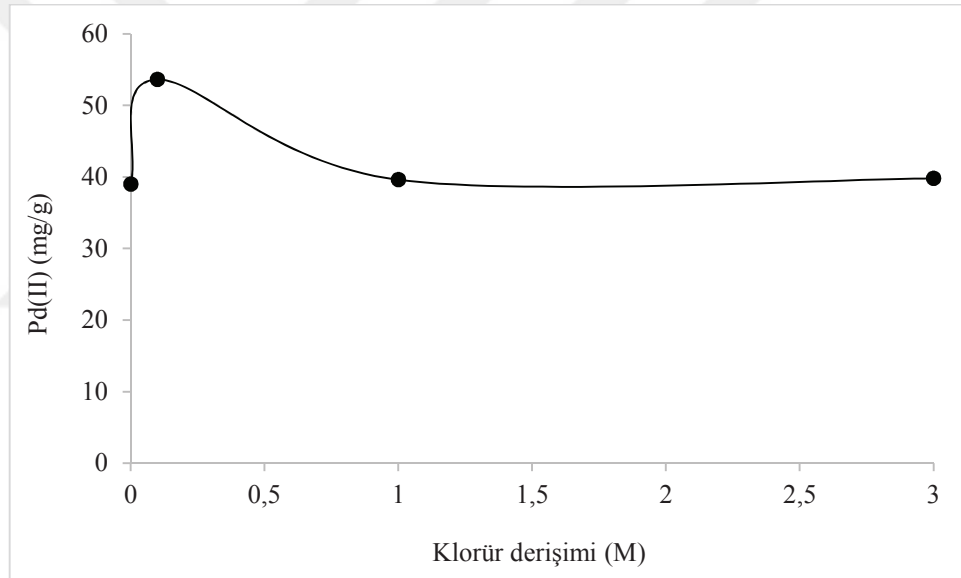


Şekil 3.2. Pd(II) adsorpsiyonunun 0,1 M klorür varlığında nitrik asit derişimi ile değişimi

Klorür derişiminin Pd(II) adsorpsiyonuna etkisini incelemek amacıyla farklı derişimlerde klorür iyonları, 0,1 M nitrik asit ve 50 mg/L Pd(II) iyonu içeren 50 mL hacminde bir seri çözelti hazırlanmıştır. Sonra bu çözeltilerin üzerine 25 mg Tris-SG ilave edilerek Pd(II) adsorpsiyonu incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Tablo 3.3.'de verildi. Pd(II) adsorpsiyonunun 0,1 M nitrik asit içeren çözeltilerden klorür derişimi ile değişimi Şekil 3.3.'de gösterildi.

Tablo 3.3. 0,1 M nitrik asit içeren çözeltilerden Pd(II) adsorpsiyonuna klorür derişiminin etkisi

Cl ⁻ derişimi (M)	C _e (mg/L)	q _e (mg/g)
0	30,5	39,0
0,1	23,2	53,6
1,0	30,2	39,6
3,0	30,1	39,8



Şekil 3.2. 0,1 M nitrik asit içeren çözeltilerden Pd(II) adsorpsiyonunun klorür derişimi ile değışimi

Sonuçlar incelendiğinde nitrik asit derişiminin artması Pd(II) adsorpsiyonunun azalmasına neden olduğu görölmektedir. En yüksek adsorpsiyonun 0,1 M nitrik asit içeren çözeltide meydana geldiği görölmüştür. Diğer taraftan 0,1 M Cl⁻ içeren çözeltilerde de nitrik asit derişiminin artması Pd(II) adsorpsiyonunun azalmasına neden olmuş ve bu durumda da en yüksek adsorpsiyonun 0,1 M nitrik asit içeren çözeltide meydana geldiği görölmüştür. 0,1 M HNO₃ içeren çözeltilerden Pd(II) iyonlarının adsorpsiyonuna klorür derişiminin etkisinin sonuçlarına bakıldığında ise klorür varlığının Pd(II) adsorpsiyonunu düşük nitrik asit derişimlerinde (0,1 ve 0,3

M) artırdığı fakat daha yüksek nitrik asit derişimlerinde önemli bir etkisinin olmadığı görülmüştür.

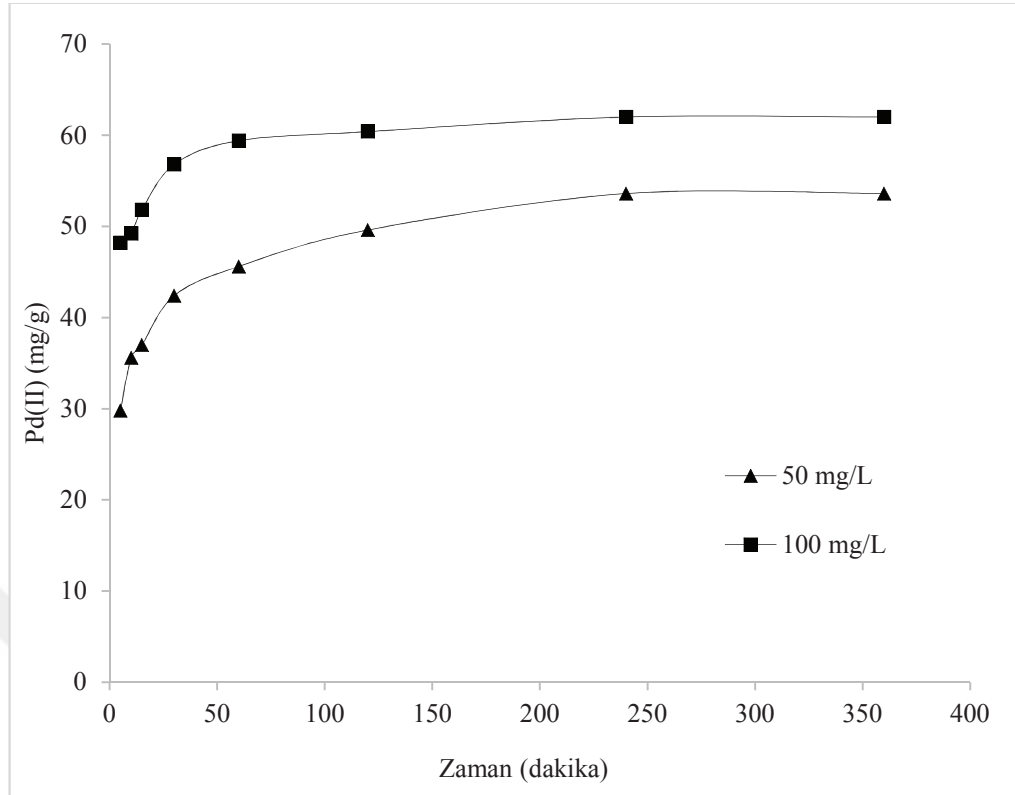
Neticede; Pd(II) adsorpsiyonu için çözeltilerin 0,1 M nitrik asit ve 0,1 M klorür içermesi verimli koşullar olarak belirlenmiştir. Bu sebeple sonraki çalışmalar 0,1 M nitrik asit ve 0,1 M Cl⁻ içeren Pd(II) çözeltileri kullanılarak yapılmıştır.

3.2. Pd(II) Adsorpsiyonuna Karıştırma Süresinin Etkisi

Tris-SG ile Pd(II) adsorpsiyonunun zamanla değişimini incelemek için 5 dakika ile 6 saat (360 dakika) arasında değişen sürelerde çalışıldı. Tris-SG ile Pd(II) adsorpsiyonuna karıştırma süresinin etkisine ait veriler Tablo 3.4.'te verildi. Pd(II) adsorpsiyonunun karıştırma süresi ile Şekil 3.4.'te gösterildi.

Tablo 3.4. Pd(II) adsorpsiyonuna karıştırma süresinin etkisi

Karıştırma süresi (dk)	C _e (mg/L)		q _e (mg/g)	
	C ₀ =50 mg/L	C ₀ =100 mg/L	C ₀ =50 mg/L	C ₀ =100 mg/L
5	35,1	75,9	29,8	48,2
10	32,3	75,4	35,6	49,2
15	31,5	74,1	37,0	51,8
30	28,8	71,6	42,4	56,8
60	27,2	70,3	45,6	59,4
120	25,2	69,8	49,6	60,4
240	23,2	69,0	53,6	62,0
360	23,2	69,0	53,6	62,0



Şekil 3.4. Pd(II) adsorpsiyonunun karıştırma süresi ile değişimi

Denge haline erişilinceye kadar karıştırma süresinin artmasıyla Pd(II) adsorpsiyonunun artış gösterdiği bulunmuştur. Dört saatten sonra Pd(II) adsorpsiyonunda bir değişiklik gözlenmemiştir. Bu nedenle Tris-SG ile Pd(II) adsorpsiyonunun dengeye ulaşma zamanı 4 saat (240 dk) olarak belirlenmiştir.

Tris-SG ile Pd(II) adsorpsiyonunun kinetiği pseudo birinci derece ve pseudo ikinci derece denklemler ile incelenmiştir.

Pseudo birinci derece denklemin lineer formu eşitlik (3.1) ile verilmektedir.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (3.1)$$

Burada; q_e ; denge anında gram başına düşen adsorplanmış Pd(II) miktarı (mg/g), q_t ; herhangi bir t anında gram başına düşen adsorplanmış Pd(II) miktarı (mg/g) ve k_1 ; pseudo birinci derece hız sabiti (1/dk)'dir. k_1 ve q_e değerleri, $\ln(q_e - q_t)$ 'nin t'ye karşı

grafiğinden elde edilen lineer eğrinin eğim ve kesim noktasından hesaplanır (Lagergren, 1898).

Pseudo ikinci derece denklem için eşitlik (3.2)'deki denklemde gösterilmektedir.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (3.2)$$

Bu eşitlikte; k_2 , pseudo ikinci derece hız sabiti (g / mg·dk)'dir. q_e ve k_2 değerleri, t/q_t 'nin t 'ye karşı grafiğinden elde edilen eğim ve kesim noktasından hesaplanır (Ho ve McKay, 1999).

Tris-SG ile Pd(II) adsorpsiyonunun kinetiği pseudo birinci derece ve pseudo ikinci derece denklemler ile incelenerek elde edilen sabitler ile korelasyon katsayıları Tablo 3.5.'te verilmektedir. Tris-SG ile Pd(II) adsorpsiyonunda pseudo ikinci derece denklem ile pseudo birinci derece denkleme göre daha yüksek korelasyon katsayıları elde edilmiştir. Ayrıca pseudo ikinci derece denklem ile elde edilen q_e değerleri ile deneysel olarak bulunan q_e değerleri daha yakındır. Bu nedenlerden dolayı Tris-SG ile Pd(II) adsorpsiyonunun kinetiğinin pseudo ikinci derece denklem ile uyumlu olduğu düşünülmektedir.

Tablo 3.5. Tris-SG ile Pd(II) adsorpsiyonu için elde edilen kinetik parametreler

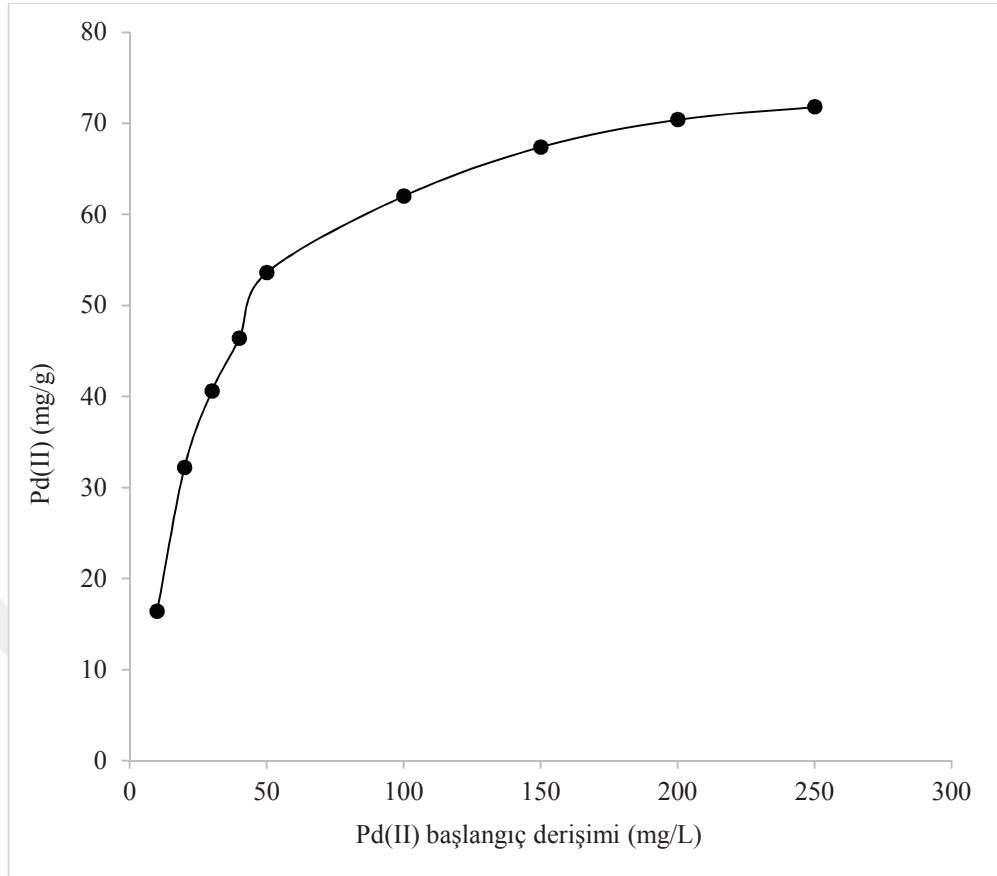
C_0 (mg/L)	$q_{e, \text{ den.}}$ (mg/g)	Pseudo birinci derece eşitliği			Pseudo ikinci derece eşitliği		
		q_{e1} (mg/g)	k_1 (1/dk)	r^2	q_{e2} (mg/g)	k_2 (g/mg·dk)	r^2
50	53,6	20,8	0,0145	0,9562	54,6	$2,35 \times 10^{-3}$	0,9994
100	62,0	12,6	0,0193	0,8956	62,5	$5,72 \times 10^{-3}$	1

3.3. Pd(II) Adsorpsiyonuna Başlangıç Derişiminin Etkisi ve Pd(II) adsorpsiyon izotermi

Pd(II) başlangıç derişiminin Tris-SG ile Pd(II) adsorpsiyonuna etkisi 0,1 M nitrik asit, 0,1 M klorür iyonu ve farklı derişimlerde Pd(II) iyonları içeren bir seri çözelti hazırlandı. Bu çözeltilere 25 mg Tris-SG ilave edildikten sonra elde edilen süspansiyonlar 240 dk süre ile orbital çalkalayıcıda karıştırıldı. Bulunan sonuçlar Tablo 3.6.'da verildi. Pd(II) adsorpsiyonunun başlangıç derişimi ile değışimi Şekil 3.5.'te gösterildi.

Tablo 3.6. Pd(II) adsorpsiyonuna başlangıç derişiminin etkisi

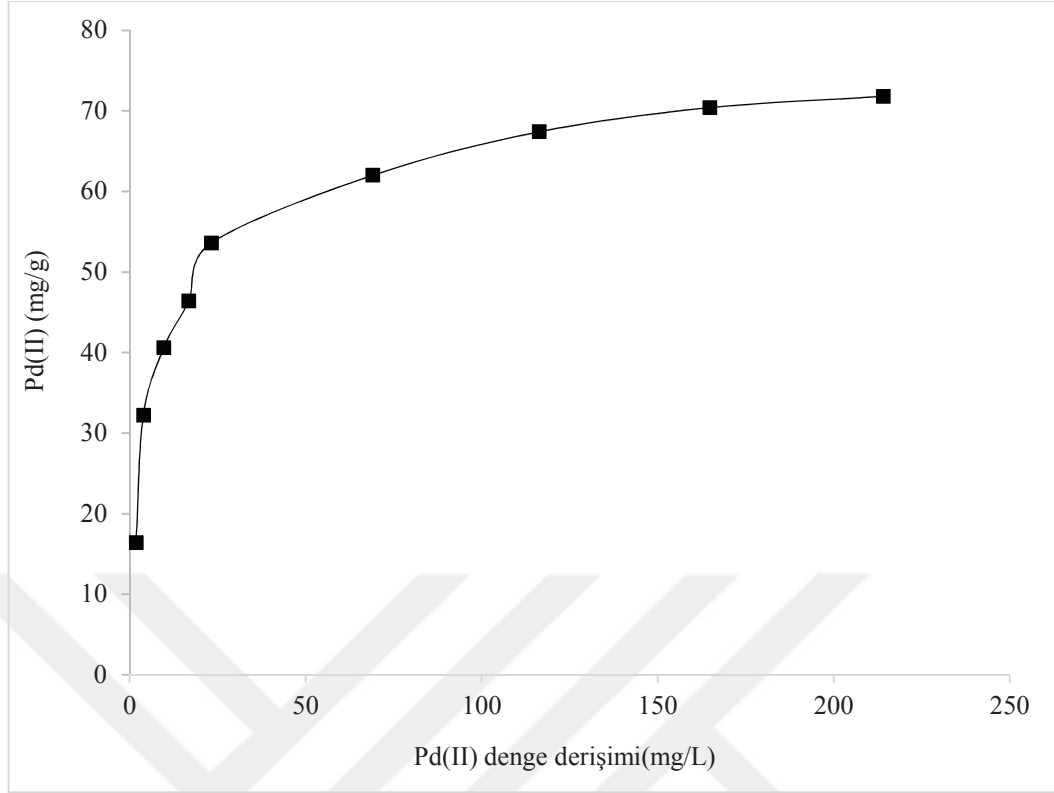
C_0 (mg/L)	C_e (mg/L)	q_e (mg/g)
10	1,8	16,4
20	3,9	32,2
30	9,7	40,6
40	16,8	46,4
50	23,2	53,6
100	69,0	62,0
150	116,3	67,4
200	164,8	70,4
250	214,1	71,8



Şekil 3.5. Pd(II) adsorpsiyonunun başlangıç konsantrasyonuyla değişimi

Pd(II)'nin başlangıç konsantrasyonunun artması ile adsorplanan Pd(II) miktarı başlangıçta çok hızla arttığı, fakat 100 mg/L Pd(II) derişiminden sonra Pd(II) adsorpsiyonunda küçük artışlara neden olduğu görülmüştür. Yüksek derişimlerde adsorpsiyonun artmamasının nedeni Pd(II) iyonlarını adsorplayacak yeterli adsorban yüzeyinin olmaması olarak düşünülmektedir.

Tris-SG ile Pd(II) adsorpsiyonu için elde edilen deneysel izoterm Şekil 3.6.'da gösterilmektedir.



Şekil 3.6. Tris-SG üzerinde Pd(II) adsorpsiyonu için elde edilen deneysel izoterm

Tris-SG ile Pd(II) adsorpsiyonunun denge verileri Freundlich ve Langmuir izoterm eşitliklerine uygulanmıştır.

Heterojen adsorpsiyona dayanan Freundlich izoterm eşitliği aşağıdaki (3.3) eşitliği ile verilir (Freundlich, 1906).

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (3.3)$$

Burada, q_e ; denge anında Tris-SG'nin gramı başına adsorplanan Pd(II) miktarı (mg/g), C_e ; denge anında sulu çözeltide adsorplanmadan kalan Pd(II) derişimi (mg L⁻¹), K_F ve n ise Freundlich sabitleridir. Burada K_F bağıl adsorpsiyon kapasitesini ifade etmektedir. Heterojenlik faktörü n ise adsorpsiyon olayının şiddetiyle ilgili olup dir ve $n > 1$ olduğunda adsorpsiyon oldukça verimlidir (Berkem, 1994).

Freundlich izoterminin doğrusal hali (3.4) eşitliği ile verilir.

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (3.4)$$

$\ln q_e$ ile $\ln C_e$ arasında grafik çizilirse bir doğru elde edilir ve bu doğrunun eğimi $1/n$ 'i ve y eksenini kestiği nokta da $\ln K_f$ değerini verir (Berkem, 1994).

Langmuir izotermine göre adsorpsiyon, adsorban yüzeyi üzerinde enerji ve yapı bakımından homojen olarak gerçekleşir ve adsorbatlar arasında etkileşim meydana gelmez ve adsorban yüzeyi tek tabaka adsorbat ile doldurulur (Langmuir, 1918; Yıldız, 2010; Duran ve ark., 2011). Langmuir izoterminin lineer olmayan hali aşağıdaki (3.5) eşitliği ve doğrusal hali (3.6) eşitliği ile ifade edilir.

$$q_e = \frac{K_L q_{\max} C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3.5)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{\max}} + \frac{1}{K_L q_{\max}} \quad (3.6)$$

Burada; q_e ; Tris-SG'nin gramı başına adsorplanan Pd(II) miktarı (mg g^{-1}), C_e ; denge anında sulu çözeltide adsorplanmadan kalan Pd(II) derişimi (mg L^{-1}), $q_{\max}$; maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg g^{-1}), K_L ; adsorpsiyon enerjisi (L mg^{-1}) ile ilişkili sabittir. C_e 'ye karşı C_e/q_e grafiği çizilirse düz bir doğru elde edilir. Bu doğrunun eğimi $1/q_{\max}$ değerini ve y eksenini kestiği nokta da $1/K_L q_{\max}$ değerini verir.

Tris-SG ile Pd(II) adsorpsiyonunun denge verileri Freundlich ve Langmuir izoterm eşitliklerine uygulanarak elde edilen korelasyon katsayıları ile her iki izoterm sabitleri Tablo 3.7.'de verilmiştir. Tris-SG ile Pd(II) adsorpsiyonu için Langmuir izoterminin korelasyon katsayısı bire daha yakın olduğu için Tris-SG ile Pd(II) adsorpsiyonunun Langmuir izotermi ile uyumlu olduğu sonucuna varılmıştır.

Tablo 3.7. Tris-SG ile Pd(II) adsorpsiyonunun Freundlich ve Langmuir izoterm sabitleri

Langmuir Sabitleri			Freundlich Sabitleri		
$q_{\max}$	K_L	r^2	K_F	n	r^2
(mg/g)	(L/mg)		(mg/g)		
73,5	0,12	0,9989	19,5	3,75	0,8853

3.4. Pd(II) İyonlarının Geri Kazanımına Elüentin Etkisi

Kolon katı faz ekstraksiyon yöntemiyle yapılan deneylerde Pd(II) iyonlarının geri kazanımına elüentin etkisini incelemek amacıyla değişik hacimlerdeki 1,0 M HCl içinde farklı konsantrasyonlarda tiyoüre çözeltileri çeşitli hızlarda kolondan geçirildi. Elde edilen sonuçlar Tablo 3.8.'de gösterildi.

Tablo 3.8. Pd(II) iyonlarının geri kazanımına elüentin etkisi

Elüent tipi	Elüent Hacmi (mL)	Akış hızı (mL/dk)	Geri Kazanım (%R)
% 3,0 tiyoüre (1,0 M HCl içinde)	10	5	98±2
		10	99±2
	5	5	98±2
		10	97±3
% 1,0 tiyoüre (1,0 M HCl içinde)	10	5	99±2
		10	98±2
	5	5	97±3
		10	95±2
% 0,1 tiyoüre (1,0 M HCl içinde)	10	5	99±2
		10	96±3
	5	5	95±2
		10	90±3

Sonuçlar incelendiğinde % 1,0 ile % 3,0 tiyoüre ihtiva eden HCl çözeltileri kullanılarak, 10 mL hacme toplandığında her iki akış hızında da kantitatif olarak geri kazanım sağlandığı görülmüştür. Çalışmanın bundan sonraki basamaklarında Pd(II)

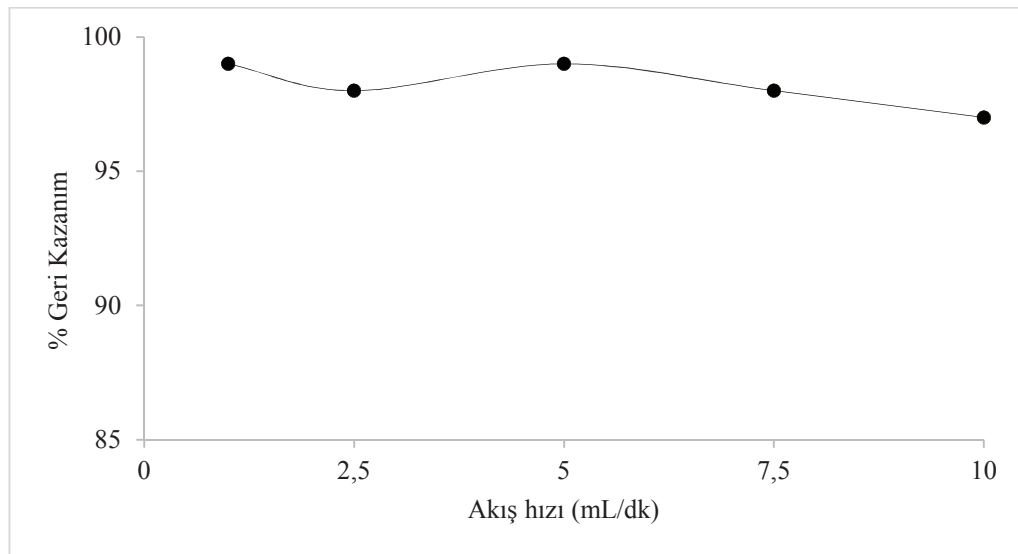
iyonlarının elüsyonu için 5 mL hacminde 1,0 M HCl içinde % 1,0 tiyoüre çözeltisinin 10 mL/dk akış hızında kullanılmasına karar verildi.

3.5. Numune Akış Hızının Pd(II) İyonlarının Geri Kazanılmasına Etkisi

Numune çözeltisinin akış hızının Pd(II) iyonlarının geri kazanılmasına etkisini incelemek amacıyla 25 mL'lik numune çözeltileri hazırlanarak farklı akış hızlarında kolondan geçirildi. Tris-SG üzerinde adsorplanmış Pd(II) iyonları 1,0 M HCl içindeki % 1,0 tiyoüre çözeltisi ile 5 mL'ye toplandı. Numune akış hızının geri kazanıma etkisi sonuçları Tablo 3.9.'da verildi. Elde edilen veriler yardımıyla çizilen değişim grafiği Şekil 3.7.'de gösterildi.

Tablo 3.9. Numune akış hızının Pd(II) iyonlarının geri kazanımına etkisi

Akış Hızı (mL/dk)	% Geri Kazanım (%R)
1,0	99±2
2,5	98±3
5,0	99±2
7,5	98±2
10,0	97±3



Şekil 3.7. Pd(II) iyonlarının geri kazanımının akış hızı ile değişimi

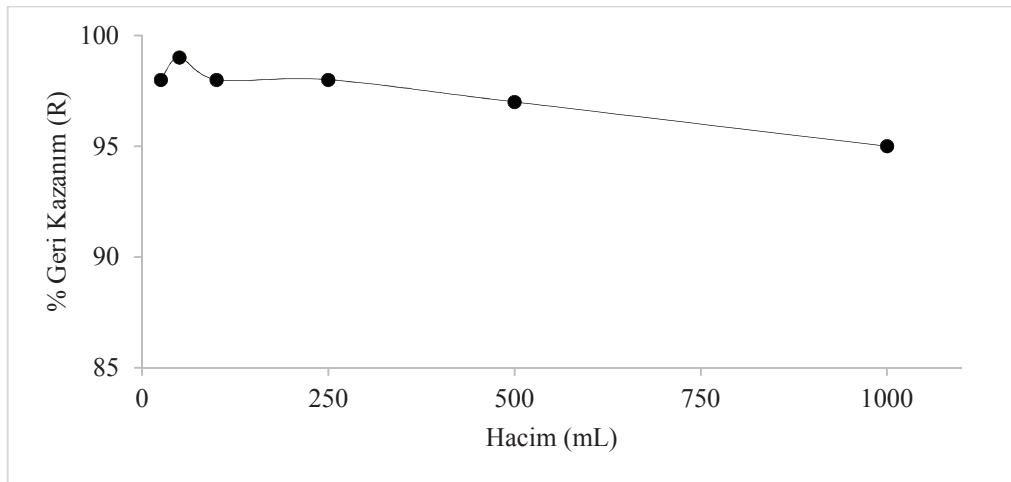
Elde edilen veriler incelendiğinde 10 mL/dk gibi yüksek akış hızlarında bile Pd(II) iyonlarının geri kazanımları kantitatif olarak elde edilmiştir. Bu nedenle çalışmanın sonraki basamaklarında en yüksek akış hızı olan 10 mL/dk numune akış hızı olarak kullanıldı.

3.6. Pd(II) İyonlarının Geri Kazanımına Numune Hacminin Etkisi

Numune hacminin Pd(II) iyonlarının geri kazanımına etkisini incelemek amacıyla 25 ile 1000 mL arasında değişen farklı hacimlerdeki numune çözeltileri kolondan geçirilerek elüsyon alındı. Sonuçlar Tablo 3.10.'da verildi. Pd(II) iyonlarının geri kazanımının numune hacmi ile değişimi Şekil 3.8.'de gösterildi. Pd(II) iyonları 5 mL 1,0 M HCl içinde % 1,0 tiyoüre ile 10 mL/dk akış hızında elüe edildi.

Tablo 3.10 Numune hacminin geri kazanımına etkisi

Hacim (mL)	% Geri Kazanım (%R)
25	98±2
50	99±3
100	98±3
250	98±2
500	97±3
1000	95±3



Şekil 3.8. Pd(II) iyonlarının geri kazanımının numune hacmi ile değişimi

Sonuçlar incelendiğinde 1000 mL hacmindeki numuneden bile Pd(II) iyonlarının kantitatif olarak geri kazanıldığını görülmüştür. 1000 mL'den daha yüksek hacimler pratikte uygulanması pek mümkün olmaması sebebiyle çalışılmamıştır. Geliştirilen yöntemin zenginleştirme katsayısı; kantitatif geri kazanım yapılabilen en yüksek hacim olan 1000 mL'nin, en düşük elüent hacmi olan 5 mL'ye oranından hesaplanarak 200 olarak bulunmuştur.

3.7. Pd(II) İyonlarının Geri Kazanımına Matriks İyonlarının Etkisi

Matriks iyonlarının etkisi, metallerin gerçek numunelerde tayin edilebilmesinde önemli bir parametredir. Bu çalışmada bazı önemli matriks iyonlarının Pd(II) geri kazanımı üzerine etkisi incelendi. Sonuçlar Tablo 3.11.'de verildi.

Tablo 3.11. Pd(II) iyonlarının geri kazanımına matriks iyonlarının etkisi

Matriks İyonu	Hazırlanmış Bileşik	Konsantrasyon (mg/L)	Geri Kazanım (%R)
Cl ⁻	NaCl	20000	99±3
Na ⁺	NaNO ₃	1000	98±2
Ca ²⁺	Ca(NO ₃) ₂	1000	98±2
Mg ²⁺	Mg(NO ₃) ₂	1000	99±3
K ⁺	KNO ₃	1000	99±3
Cu ²⁺	Cu(NO ₃) ₂	1000	95±2
Ni ²⁺	Ni(NO ₃) ₂	1000	95±3
Fe ³⁺	FeCl ₃	1000	96±2

Sonuçlar incelendiğinde alkali, toprak alkali ve bazı ağır metal iyonlarının çalışılan konsantrasyonlarında Pd(II) iyonlarının geri kazanımını etkilemediği ve kantitatif olarak Pd(II) iyonlarının geri kazanıldığı bulunmuştur. Uygulanan zenginleştirme prosedüründe incelenen matriks iyonlarının belirtilen derişimlerinde kantitatif geri kazanım sonuçları (>95) elde edilmiştir. Bundan dolayı geliştirilen metodun bu tür

iyonları içeren çeşitli çevresel su örneklerine başarılı bir şekilde uygulanabileceği sonucuna varılmıştır.

3.8. Geliştirilen Yöntemin Analitiksel Özellikleri

Kesikli yöntem kullanılarak Tris-SG ile Pd(II) adsorpsiyonu için uygun koşullar şöyledir: numunenin asit derişimi; 0,1 M nitrik asit, klorür derişimi; 0,1 M, ve karıştırma süresi; 240 dakikadır.

Geliştirilen katı faz ekstraksiyon yönteminin optimum koşulları şöyledir; numunenin asit derişimi; 0,1 M nitrik asit, klorür derişimi; 0,1 M, uygun elüent; 10 mL/dk akış hızında 5 mL hacminde 1,0 M HCl içinde % 1,0 tiyoüre çözeltisi, uygun numune akış hızı 10 mL/dk, uygulanabilir en büyük numune hacmi 1000 mL olarak belirlenmiştir.

Geliştirilen yöntemin Pd(II) gözlenebilme (LOD) ve tayin (LOQ) sınırlarını tespit etmek amacıyla kör çözelti alevli AAS ile on (10) defa ölçüm yapılarak bu ölçümlerin standart sapmaları hesaplandı. Yöntemin Pd(II) gözlenebilme ve tayin sınırı, % 95 güven seviyesinde ve standart sapmalarının sırasıyla üç (3) ve on (10) katlarının kalibrasyon eğimine oranının yöntemin zenginleştirme faktörüne (200) bölünmesiyle elde edildi. Geliştirilen yöntem ile gözlenebilme ve tayin sınırları sırasıyla 0,21 ve 0,68 µg/L olarak hesaplandı [38, 59, 60].

Geliştirilen katı faz ekstraksiyon yönteminin kesinliği 0,1 mg/L Pd(II) içeren 100 mL hacmindeki numune optimum koşullarda zenginleştirildikten sonra elüatta alevli AAS ile Pd(II) derişimi ölçülerek (n=5) incelenmiştir. Pd(II) iyonlarının yüzde geri kazanımı 98 ve yüzde bağıl standart sapması 2,1 olarak hesaplanmıştır.

Diğer bir husus da önemli bir performans kaybı olmaksızın Tris-SG dolgulu kolonun en az 50 kez kullanılabileceği görüldü.

Geliştirilen katı faz ekstraksiyon yönteminin doğruluğu standart referans madde olan SARM 7B kodlu platin cevherinde (MINTEK, Güney Afrika) paladyum tayini yapılarak incelenmiştir. Bu amaçla 2 g cevher 40 mL ters kral suyu içine konularak 4 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Sonra kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Bu işlem bir kez daha tekrar edildikten sonra beherdeki kalıntının üzerine 20 mL hacminde 1/1 hidroklorik asit nitrik asit karışımı konuldu ve 60-70 °C'de 2 saat karıştırıldı. Ardından tekrar kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Sonra beherin içine 30 mL hacminde 0,1 M HCl konularak ısıtıldı ve sıcak sıcak süzüldü. Süzgeç kâğıdı ve beher 0,1 M HCl ile yıkanarak elde edilen çözeltinin hacmi 0,1 M HCl ile 100 mL'ye tamamlandı (İmamoglu ve Aydın, 2005). Elde edilen bu numunede optimum koşullarda geliştirilen yöntem kullanılarak alevli AAS ile Pd(II) derişimi tayin edildi ve katı numunedeki Pd(II) derişimi hesaplandı (n=3). Cevherde bulunan paladyum derişimi $1,54 \pm 0,032$ mg/kg olarak verilmiştir. Geliştirilen katı faz ekstraksiyon yöntemi ile paladyum derişimi $1,51 \pm 0,08$ mg/kg olarak bulunmuştur. Yöntemin bağıl hatası % - 2 olarak hesaplanmıştır.

3.9. Çeşitli Su Numunelerinde Pd(II) Tayini

Kullanılan yöntemin çevresel numunelere uygulanıp uygulanmayacağı; ekleme ve geri kazanma çalışmaları ile test edildi. Bunun için çeşitli su numunelerine belirli derişimlerde Pd(II) iyonları ilave edilerek, geliştirilen zenginleştirme yöntemiyle tayini incelendi. Elde edilen sonuçlar Tablo 3.12.'de verildi.

Elde edilen sonuçlar, doğal su numunelerinden, eser düzeydeki Pd(II) iyonlarının katı faz ekstraksiyon tekniğiyle zenginleştirilerek FAAS ile tayinlerinin yapılabileceğini ortaya koymaktadır.

Tablo 3.12. Çeşitli su numunelerinden Pd(II) iyonlarının tayini (n.d.: ölçülemedi)

Numune	İlave Edilen ($\mu\text{g/L}$)	Bulunan ($\mu\text{g/L}$)	% Geri Kazanım (%R)
	-	n.d.	-
Deiyonize Su	15,0	14,9 $\pm$ 0,2	99 $\pm$ 1
	30,0	30,6 $\pm$ 0,5	102 $\pm$ 2
	-	n.d.	-
Çeşme Suyu	15,0	14,7 $\pm$ 0,4	98 $\pm$ 3
	30,0	29,2 $\pm$ 0,3	97 $\pm$ 1
	-	n.d.	-
Nehir Suyu	15,0	14,8 $\pm$ 0,5	99 $\pm$ 3
	30,0	29,3 $\pm$ 0,7	98 $\pm$ 2
	-	n.d.	-
Deniz Suyu	15,0	16,1 $\pm$ 0,8	107 $\pm$ 5
	30,0	31,1 $\pm$ 0,9	104 $\pm$ 3

BÖLÜM 4. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Geliştirilen yöntemde Pd(II) iyonlarının Tris-SG üzerinde en yüksek verimle adsorplanması için sulu çözeltinin nitrik asit derişiminin 0,1 M olması gerektiğı bulunmuştur. Buradan en uygun pH'nın 1,0 olduğı sonucu çıkarılabilir. Daha yüksek pH değerlerinde ise Tris-SG üzerinde bakır, nikel vb. temel metal iyonlarının adsorpsiyonlarını elimine etmek için çalışılmamıştır. Literatürdeki sonuçlar incelendiğinde Pd(II) iyonlarının adsorpsiyonu için en uygun değerler Sayın ve arkadaşları tarafından 1,3,5-triazin-pentaetilenhekzamin polimeri kullanılarak yapılan çalışmada pH 2,0 (Sayın ve ark., 2015), Gurung ve arkadaşları tarafından N-aminoguanidin bağılı tanen reçinesi kullanılarak yapılan çalışmada 0,5 M HCl içeren numune çözeltisi (Gurung ve ark., 2013), Sivrikaya ve arkadaşları tarafından poliamin bağılı silika jel kullanılarak yapılan çalışmada 0,1 M H_3O^+ ve 0,1 M Cl^- içeren numune (Sivrikaya ve ark., 2018) olduğı rapor edilmiştir.

Tris-SG üzerinde Pd(II) iyonlarının adsorpsiyonunun dengeye erişme süresi 240 dk olarak bulunmuştur. Literatürde Pd(II) iyonlarının adsorpsiyonunun dengeye erişme süresi, Fayemi ve arkadaşları tarafından polistren boncuklar kullanılarak yapılan çalışmada 30 dk (Fayemi ve ark., 2013), Turanov ve arkadaşları tarafından 2-(difeniltiofosforil)asetamid emprenye edilmiş polimerik reçineler kullanılarak yapılan çalışmada 150 dk (Turanov ve ark., 2017), Birinci ve arkadaşları tarafından melamin-formaldehit-tiyoüre şelatlama reçinesi kullanılarak yapılan çalışmada 20 dk (Birinci ve ark., 2009), Mildan ve Gülfen tarafından poli(m-aminobenzoik asit) şelatlama polimeri kullanılarak yapılan çalışmada ise 120 dk (Mildan ve Gülfen, 2015) olarak rapor edilmiştir.

Tris-SG üzerinde Pd(II) iyonlarının adsorpsiyonunun, Pd(II) başlangıç derişiminin artmasıyla arttığı bulunmuştur. Adsorpsiyon çözelti fazındaki adsorbatın derişiminin bir fonksiyonu olduğu çok iyi bilindiğinden dolayı bu gözlenen durum beklenen bir sonuçtur. Pd(II) iyonlarının adsorplanan miktarının dengede sulu fazda kalan Pd(II) derişimi ile ilişkisi incelendiğinde ise belirli bir noktadan sonra sulu fazdaki derişiminin adsorplanan miktarı çok az etkilediği ve Tris-SG üzerinde Pd(II) iyonlarının adsorpsiyonunun dengeye eriştiği söylenebilir. Tris-SG'nin deneysel olarak bulunan en yüksek adsorpsiyon kapasitesi 71,8 mg/g'dır. Pd(II) adsorpsiyon verileri en çok kullanılan izotermeler olan Langmuir ve Freundlich izotermine uygulamış ve Tris-SG üzerinde Pd(II) adsorpsiyonunun Langmuir izotermine daha uyumlu olduğu bulunmuştur. Tris-SG'nin Langmuir izoterminden hesaplanan maksimum adsorpsiyon kapasitesi 73,5 mg/g'dır. Literatürde rapor edilen çeşitli adsorbanların adsorpsiyon kapasiteleri mukayese için Tablo 4.1.'de verilmektedir.

Tablo 4.1. Tris-SG ile literatürde rapor edilmiş adsorbanların Pd(II) adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması

Adsorban	Adsorpsiyon Kapasitesi (mg/g)	Kaynak
1,3,5-Triazin-pentaetilenheksamin polimeri	517,20	Sayın ve ark., 2015
L-lisin bağlı kitosan	109,47	Fujiwara ve ark., 2007
N-aminoguanidin ile modifiye edilmiş tanen	213,90	Gurung ve ark., 2013
Tiyol bağlı SBA-15	190,0	Dobrzyńska ve ark., 2019
Polietilenimin ile Fonksiyonelleştirilmiş Alümina Nano Tozu	97,7	Nagarjuna ve ark., 2017
Amin bağlı SBA-15	68,0	Dobrzyńska ve ark., 2019
İmidazolin grubu bağlı nanosilika	69,6	Zhang ve ark., 2018
Poli karboksilik asit grubu bağlı silika jel	53,6	Zhao ve ark., 2019
2-(difeniltiofosforil)asetamid emprenye edilmiş polimerik reçine	52,8	Turanov ve ark., 2017
Poli taç eter bağlı silika	14,3	Dai ve ark., 2017
Biyokütle (Fungi Aspergillus sp.)	4,3	Godlewska-Żyłkiewicz ve ark., 2019
Tris(2-aminoetil)amin bağlı silika jel	73,5	Bu çalışma

Kolonda adsorplanan Pd(II) iyonlarını sıyırmak için 5 mL hacmindeki 1,0 M HCl içinde % 1,0 tiyoüre çözeltisinin 10 mL/dak. akış hızında kullanılması en uygun değer olarak bulunmuştur. Literatür incelendiğinde Pd(II) ve diğer değerli metal iyonlarının asidik tiyoüre çözeltileri ile elüsyonlarının yapıldığı görülmüştür (Fayemi ve ark., 2015; Mildan ve Gülfen, 2015; İmamoglu ve Gunes, 2012). Literatürde, poliamin silika jel ile doldurulmuş mini kolon kullanılarak adsorplanan Pd(II) iyonlarını sıyırmak için 1,0 M HCl içinde % 1,0 tiyoüre çözeltisinin 7,5 mL/dak. akış hızında kullanılmıştır (Sivrikaya ve ark., 2017).

Pd(II) iyonlarının kolon katı faz ekstraksiyon yönteminde numune akış hızı 10 mL/dk ve en yüksek uygulanabilir numune hacmi 1000 mL olarak bulunmuştur. Pratik olmayacağından dolayı daha yüksek numune hacimleri çalışılmamıştır. Geliştirilen yöntemde zenginleştirme faktörü 200 olarak bulunmuştur. Literatür incelendiğinde Pd(II) iyonlarının kolon katı faz ekstraksiyonu için zenginleştirme faktörü Sharma ve ark. tarafından difenildiketonmonotiyosemikarbazon ile modifiye edilmiş silika jel kullanılarak yapılan çalışmada 335 (Sharma ve ark., 2008), İmamoglu ve Gunes tarafından trietilentetramin bağlı silika jel kullanılarak yapılan çalışmada 100 (İmamoglu ve Gunes, 2012), Sivrikaya ve arkadaşları tarafından bis(3-aminopropil)amin bağlı silika jel kullanılarak yapılan çalışmada ise 80 (Sivrikaya ve ark. 2011) bulunduğu görülmüştür. Geliştirilen bu yöntemin zenginleştirme faktörünün de yüksek olduğu söylenebilir.

Geliştirilen kolon katı faz ekstraksiyon yönteminde Pd(II) iyonlarının geri kazanımı, çevresel su numunelerinde bulunabilen derişimlerdeki matriks iyonlarının varlığında bile kantitatif olarak bulunmuştur. İncelenen derişimlere kadar matriks iyonu içeren numunelerde geliştirilen yöntemin Pd(II) geri kazanımı için kullanılabileceği güvenle söylenebilir.

0,1 mg/L Pd(II) içeren numunenin analizinde yüzde bağıl standart sapma % 2 olarak bulunmuştur ki bu da yöntemin kesinliğinin yüksek olduğunu göstermektedir. Geliştirilen yöntemin Pd(II) iyonları için gözlenebilme ve tayin sınırları sırasıyla 0,21 ve 0,68 µg/L olarak hesaplanmıştır. Literatürde çeşitli adsorbanlar ile Pd(II) iyonlarının kolon katı faz ekstraksiyonu yapılarak elde edilen Pd(II) iyonları için gözlenebilme sınırları Tablo 4.2.'de verilmiştir.

Tablo 4.2. Tris-SG ile literatürde rapor edilmiş adsorbanların Pd(II) gözlenebilme sınırlarının karşılaştırılması

Adsorban	LOD ($\mu\text{g/L}$)	Kaynak
8-aminokinolin ile modifiye edilmiş çok duvarlı karbon nanotüp	10,0	Shaheen ve ark., 2017
Naylon-66/5-(4-dimetilaminobenziliden)rodanin kompozit nano lif	0,015	Afzali ve ark., 2019
Müreksit bağlı manyetik nanopartikül	0,25	Karami ve ark., 2017
Pridin bağlı manyetik nanopartikül	0,15	Bagheri ve ark., 2012
3,4-dihidroksibenzaldehit ile modifiye edilmiş MCM-41	0,08	Behbahani ve ark., 2014
Morin bağlı silika jel	2,09	Hassanien ve ark., 2006
4,4-Bis (dimetilamino) tiyobenzofenon ile modifiye edilmiş çok duvarlı karbon nanotüp	0,4	Mohammadifar ve ark., 2015
Tris(2-aminoetil)amin bağlı silika jel	0,21	Bu çalışma

Geliştirilen kolon katı faz ekstraksiyon yöntemiyle alevli AAS kullanılarak çeşitli çevresel su numunelerinde Pd(II) seviyeleri tayin edilmiş ve incelenen tüm su numunelerinde Pd(II) seviyeleri LOQ değerinin altında çıktığından tayin edilememiştir. Bunun ardından su numunelerine 15,0 ve 30,0 $\mu\text{g/L}$ olacak şekilde Pd(II) iyonları ilave edilmiş ve kolon katı faz ekstraksiyon yöntemiyle geri kazanımları incelenmiştir. Pd(II) iyonlarının yüzde geri kazanımları %97 ile 107 aralığında bulunmuştur.

KAYNAKLAR

- Akyuz, E., Imamoglu, M., & Altundag, H. (2013). Selective determination of Cr (VI) by FAAS after solid phase extraction on bis (3-aminopropyl) amine-bonded silica gel. *Atomic Spectroscopy*, 34(4), 146-153.
- Afzali, M., Shamspur, T., & Mostafavi, A. (2019). Electrospun Nylon-66/5-(4-dimethylaminobenzyliden) rhodanine composite nanofibres for solid phase extraction of palladium ions from wastewater samples. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 99(4), 328-342.
- Bagheri, A., Behbahani, M., Amini, M. M., Sadeghi, O., Tootoonchi, A., & Dahaghin, Z. (2012). Preconcentration and separation of ultra-trace palladium ion using pyridine-functionalized magnetic nanoparticles. *Microchimica Acta*, 178(3-4), 261-268.
- Behbahani, M., Najafi, F., Amini, M. M., Sadeghi, O., Bagheri, A., & Hassanlou, P. G. (2014). Solid phase extraction using nanoporous MCM-41 modified with 3, 4-dihydroxybenzaldehyde for simultaneous preconcentration and removal of gold (III), palladium (II), copper (II) and silver (I). *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(4), 2248-2255.
- Berkem, A. R., Baykut, S., Berkem, M. L. 1994. *Fizikokimya*, 2.Cilt. İstanbul Üniversitesi Yayınları, 831-857.
- Birinci, E., Gülfen, M., & Aydın, A. O. (2009). Separation and recovery of palladium (II) from base metal ions by melamine–formaldehyde–thiourea (MFT) chelating resin. *Hydrometallurgy*, 95(1-2), 15-21.
- Can, M., Bulut, E., Örnek, A. and Özacar, M. Synthesis and characterization of valonea tannin resin and its interaction with palladium (II), rhodium (III) chloro complexes. *Chem. Eng. J.*, 221, 146–158, 2013.
- Cui, Y., Liu, S., Hu, Z. J., Liu, X. H., & Gao, H. W. (2011). Solid-phase extraction of lead (II) ions using multiwalled carbon nanotubes grafted with tris (2-aminoethyl) amine. *Microchimica Acta*, 174(1-2), 107.
- Çetin, T., Tokalıoğlu, Ş., Ülgen, A., Şahan, S., Özentürk, İ., & Soykan, C. (2013). Synthesis/characterization of a new chelating resin and on-line solid phase extraction for the determination of Ag (I) and Pd (II) from water, cream, anode slime and converter samples by flow injection flame atomic absorption spectrometry. *Talanta*, 105, 340-346.

- Dai, Y., Liu, Y., & Zhang, A. (2017). Preparation and characterization of a mesoporous polycrown impregnated silica and its adsorption for palladium from highly acid medium. *Journal of Porous Materials*, 24(4), 1037-1045.
- Dobrzyńska, J., Dobrowolski, R., Olchowski, R., Zięba, E., & Barczak, M. (2019). Palladium adsorption and preconcentration onto thiol-and amine-functionalized mesoporous silicas with respect to analytical applications. *Microporous and Mesoporous Materials*, 274, 127-137.
- Duran, C., Ozdes, D., Gundogdu, A., & Senturk, H. B. 2011. Kinetics and isotherm analysis of basic dyes adsorption onto almond shell (*Prunus dulcis*) as a low cost adsorbent. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 56(5), 2136-2147.
- Fayemi, O. E., Ogunlaja, A. S., Antunes, E., Nyokong, T., & Tshentu, Z. R. (2015). The development of palladium (II)-specific amine-functionalized silica-based microparticles: adsorption and column separation studies. *Separation Science and Technology*, 50(10), 1497-1506.
- Fayemi, O. E., Ogunlaja, A. S., Kempgens, P. F., Antunes, E., Torto, N., Nyokong, T., & Tshentu, Z. R. (2013). Adsorption and separation of platinum and palladium by polyamine functionalized polystyrene-based beads and nanofibers. *Minerals Engineering*, 53, 256-265.
- Fujiwara, K., Ramesh, A., Maki, T., Hasegawa, H., & Ueda, K. (2007). Adsorption of platinum (IV), palladium (II) and gold (III) from aqueous solutions onto l-lysine modified crosslinked chitosan resin. *Journal of Hazardous Materials*, 146(1-2), 39-50.
- Godlewska-Żyłkiewicz, B., Sawicka, S., & Karpińska, J. (2019). Removal of Platinum and Palladium from Wastewater by Means of Biosorption on Fungi *Aspergillus* sp. and Yeast *Saccharomyces* sp. *Water*, 11(7), 1522.
- Gurung, M., Adhikari, B. B., Morisada, S., Kawakita, H., Ohto, K., Inoue, K., & Alam, S. (2013). N-aminoguanidine modified persimmon tannin: A new sustainable material for selective adsorption, preconcentration and recovery of precious metals from acidic chloride solution. *Bioresource technology*, 129, 108-117.
- Hakim, L., Sabarudin, A., Oshita, K., Oshima, M., & Motomizu, S. (2008). Synthesis of chitosan-based resins modified with tris (2-aminoethyl) amine moiety and its application to collection/concentration and determination of trace mercury by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Talanta*, 76(5), 1256-1260.
- Hasegawa, H., Barua, S., Wakabayashi, T., Mashio, A., Maki, T., Furusho, Y., & Rahman, I. M. (2018). Selective recovery of gold, palladium, or platinum from acidic waste solution. *Microchemical Journal*, 139, 174-180.

- Hassanien, M. M., & Abou-El-Sherbini, K. S. (2006). Synthesis and characterisation of morin-functionalised silica gel for the enrichment of some precious metal ions. *Talanta*, 68(5), 1550-1559.
- Ho, Y. S., McKay, G. 1999. Pseudo second order model for sorption processes. *Process Biochem.*, 34(5): 451-465.
- Huang, X., Chang, X., He, Q., Cui, Y., Zhai, Y., & Jiang, N. (2008). Tris (2-aminoethyl) amine functionalized silica gel for solid-phase extraction and preconcentration of Cr (III), Cd (II) and Pb (II) from waters. *Journal of Hazardous Materials*, 157(1), 154-160.
- Imamoglu, M., & Albayrak, S. (2012). FAAS determination of Au and Pd after selective preconcentration on ethylenediamine silica material prepared by the sol-gel method. *Atomic Spectroscopy*, 33(1), 30-35.
- Imamoglu, M., & Aydin, 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(10), 940.
- Imamoglu, M., & Gunes, V. (2012). Solid phase extraction of Au and Pd by silica gel functionalized with triethylenetetramine for determination by FAAS. *Atomic Spectroscopy*, 33(6), 205-211.
- Kancharla, S., & Sasaki, K. (2019). Acid tolerant covalently functionalized graphene oxide for the selective extraction of Pd from high-level radioactive liquid wastes. *Journal of Materials Chemistry A*, 7(9), 4561-4573.
- Karami, S., Ebrahimzadeh, H., & Asgharinezhad, A. A. (2017). A simple and fast method based on functionalized magnetic nanoparticles for the determination of Ag (i), Au (iii) and Pd (ii) in mine stone, road dust and water samples. *Analytical Methods*, 9(19), 2873-2882.
- Karami, S., Ebrahimzadeh, H., & Asgharinezhad, A. A. (2017). A simple and fast method based on functionalized magnetic nanoparticles for the determination of Ag (i), Au (iii) and Pd (ii) in mine stone, road dust and water samples. *Analytical Methods*, 9(19), 2873-2882.
- Lagergren, S. 1898. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. *K. Sven. Vetenskapsakad. Handl.*, 24(4), 1-39.
- Langmuir, I. 1918. The adsorption of gases on plane surface of glass, mica and platinum. *J. Am. Chem. Soc.*, 40(9), 1361-1403.
- Mildan, E., & Gülfen, M. (2015). Equilibrium, kinetics, and thermodynamics of Pd (II) adsorption onto poly (m-aminobenzoic acid) chelating polymer. *Journal of Applied Polymer Science*, 132(37).

- Mohammadifar, E., Shemirani, F., & Majidi, B. (2015). A new sorbent of modified MWCNT for solid phase extraction and determination of trace amount of palladium in environmental samples. *Journal of analytical chemistry*, 70(2), 136-142.
- Nagarjuna, R., Sharma, S., Rajesh, N., & Ganesan, R. (2017). Effective adsorption of precious metal palladium over polyethyleneimine-functionalized alumina nanopowder and its reusability as a catalyst for energy and environmental applications. *ACS Omega*, 2(8), 4494-4504.
- Neyestani, M. R., Shemirani, F., Mozaffari, S., & Alvand, M. (2017). A magnetized graphene oxide modified with 2-mercaptobenzothiazole as a selective nanosorbent for magnetic solid phase extraction of gold (III), palladium (II) and silver (I). *Microchimica Acta*, 184(8), 2871-2879.
- Ruhela, R., Sharma, J.N., Tomar, B.S., Hubli, R.C., Suri, A.K. 2011. Extractive spectrophotometric determination of palladium with N,N,N,N-tetra(2-ethylhexyl)-thiodiglycolamide T(2EH)TDGA. *Talanta*, 85: 1217-1220.
- Sayın, M. Can M., Imamoglu M., Arslan M. 2015. 1,3,5-Triazinepentaethylenhexamine polymer for the adsorption of palladium (II) from chloride-containing solutions. *React. Funct. Polym.*, 88:31–38.
- Shaheen, H. A., Marwani, H. M., & Soliman, E. M. (2017). Selective solid phase extraction and determination of trace Pd (II) using multi-walled carbon nanotubes modified with 8-aminoquinoline. *Journal of Molecular Liquids*, 232, 139-146.
- Sharma, R.K. Pandey A., Gulati S., Adholeya A. 2012. An optimized procedure for preconcentration, determination and on-line recovery of palladium using highly selective diphenyldiketone-monothiosemicarbazone modified silica gel. *J. Hazard. Mater.*, 209–210:285–292.
- Sivrikaya, S., Altundag, H., Zengin, M., & Imamoglu, M. (2011). Separation, preconcentration, and recovery of Pd (II) ions using newly modified silica gel with bis (3-aminopropyl) amine. *Separation Science and Technology*, 46(13), 2032-2040.
- Sivrikaya, S., Imamoglu, M. (2018). Online Solid-Phase Extraction of Cd (II), Cu (II), and Co (II) Using Covalently Attached Bis (salicylaldimine) to Silica Gel for Determination in Food and Water by Flame Atomic Absorption Spectrometry. *Analytical Letters*, 51(5), 773-791.
- Sivrikaya, S., Karşlı, B., & Imamoglu, M. (2017). On-line Preconcentration of Pd (II) Using Polyamine Silica Gel Filled Mini Column for Flame Atomic Absorption Spectrometric Determination. *International Journal of Environmental Research*, 11(5-6), 579-590.

- Soylak, M., Tüzen, M. (2008). Coprecipitation of gold (III), palladium (II) and lead (II) for their flame atomic absorption spectrometric determinations. *Journal of Hazardous Materials*, 152(2), 656-661.
- Turanov, A. N., Karandashev, V. K., Artyushin, O. I., Sharova, E. V., & Genkina, G. K. (2017). Adsorption of palladium (II) from hydrochloric acid solutions using polymeric resins impregnated with novel N-substituted 2-(diphenylthiophosphoryl) acetamides. *Separation and Purification Technology*, 187, 355-364.
- Uysal, M., & Ar, I. (2007). Removal of Cr (VI) from industrial wastewaters by adsorption: Part I: Determination of optimum conditions. *Journal of Hazardous Materials*, 149(2), 482-491.
- Wei, W., Cho, C. W., Kim, S., Song, M. H., Bediako, J. K., & Yun, Y. S. (2016). Selective recovery of Au (III), Pt (IV), and Pd (II) from aqueous solutions by liquid–liquid extraction using ionic liquid Aliquat-336. *Journal of Molecular Liquids*, 216, 18-24.
- Xue, D., Wang, H., Liu, Y., & Shen, P. (2015). Multicolumn solid phase extraction with hybrid adsorbent and rapid determination of Au, Pd and Pt in geological samples by GF-AAS. *Minerals Engineering*, 81, 149-151.
- Yıldız, S. 2010. Fizikokimya I, 3.Baskı. Bizim Büro Basımevi, 235-250.
- Zavoiura, O., Zaporozhets, O., Volovenko, O., Melnyk, I. V., & Zub, Y. L. (2015). Silica-coated magnetite nanoparticles modified with 3-aminopropyl groups for solid-phase extraction of Pd (II) ions from aqueous solutions. *Adsorption Science & Technology*, 33(3), 297-306.
- Zhad, L. Z., Reza, H., Aboufazeli, F., Sadeghi, O., Amani, V., Najafi, E., & Tavassoli, N. (2012). Tris (2-Aminoethyl) Amine-Functionalized Fe₃O₄ magnetic nanoparticles as a selective sorbent for separation of silver and gold ions in different pHs. *Journal of Chemistry*, 2013.
- Zhang, B., Fu, L., Wang, S., & Zhang, L. (2018). Adsorption of palladium (II) from aqueous solution using nanosilica modified with imidazoline groups. *Materials Chemistry and Physics*, 214, 533-539.
- Zhao, J., Wang, C., Wang, S., Zhang, L., & Zhang, B. (2019). Augmenting the adsorption parameters of palladium onto pyromellitic acid-functionalized nanosilicas from aqueous solution. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 123581.

ÖZGEÇMİŞ

1990 yılında İstanbul'un Bakırköy ilçesinde doğan Şeyma AYDIN; ilk ve orta öğrenimini Peyami Safa İlköğretim Okulunda tamamladı. İstanbul Tuğrul Bey Lisesi'nden mezun olduktan sonra 2008 yılında Sakarya Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünü kazandı ve 2014 yılında Kimyager olarak mezun oldu. Aynı yıl Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya ABD Analitik Kimya Bilim Dalında yüksek lisans öğrenimine başladı ve halen devam etmektedir.