

KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

Pd(II)'NİN TRİAZOL KOMPLEKSİ HALİNDE AMBERLİT XAD-2010
REÇİNESİ ÜZERİNDE SEÇİMLİ ZENGİNLEŞTİRİLMESİ VE ÇEVRESEL
ÖRNEKLERDE TAYİNİ

DOKTORA TEZİ

Yük. Kimyager Hüseyin SERENCAM

EKİM 2010
TRABZON

KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

Pd(II)'NİN TRİAZOL KOMPLEKSİ HALİNDE AMBERLİT XAD-2010
REÇİNESİ ÜZERİNDE SEÇİMLİ ZENGİNLEŞTİRİLMESİ VE ÇEVRESEL
ÖRNEKLERDE TAYİNİ

Yük. Kimyager Hüseyin SERENCAM

Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde
“Doktor (Kimya)”
Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 13.09.2010
Tezin Savunma Tarihi : 15.10.2010

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Mehmet TÜFEKÇİ

Jüri Üyesi : Prof. Dr. Hasan Basri ŞENTÜRK

Jüri Üyesi : Yrd. Doç. Dr. Hasan GENÇ

Jüri Üyesi : Prof. Dr. Münevver SÖKMEN

Jüri Üyesi : Prof. Dr. Yücel KADIOĞLU

Enstitü Müdürü: Prof. Dr. Salih TERZİOĞLU

Trabzon 2010

ÖNSÖZ

Çalışmalarım süresince değerli bilgileri ile bana yön vermesi ile desteğini üzerimden eksik etmeyen değerli hocam Sayın Prof. Dr. Mehmet TÜFEKÇİ'ye teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

Çalışmalarımın şekillenmesinde engin bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım Sayın Prof. Dr. Hasan Basri ŞENTÜRK, Sayın Yrd. Doç. Dr. Hasan GENÇ, Sayın Prof. Dr. Münevver SÖKMEN, Sayın Yrd. Doç. Dr. Celal DURAN, Sayın Dr. Ali GÜNDOĞDU ve doktora öğrencisi Sayın Duygu ÖZDEŞ hocalarıma ayrı ayrı teşekkür ederim.

Yöntemde kullanılan bileşiğin sentezlenmesini ve karakterizasyonu yapan hocam Sayın Doç. Dr. Neslihan DEMİRBAŞ ve ekibine şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarımın yürütülmesi esnasında yapıcı eleştirilerini gördüğüm ve laboratuvar çalışmalarında bana destek olan Sayın Yrd. Doç. Dr. Volkan Numan BULUT'a çok teşekkür ederim.

Tüm eğitim-öğretim ve akademik hayatım boyunca sevgilerini, maddi-manevi desteklerini ve kıymetli zamanlarını benim için harcayan, sevgili anne ve babama en içten şükranlarımı sunmayı bir borç bilirim.

Ayrıca Sayın İlknur YAZICI'ya da bu süreçte bana destek olduğu çok teşekkür ederim.

Hüseyin SERENCAM

Trabzon 2010

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ.....	II
İÇİNDEKİLER.....	III
ÖZET.....	VIII
SUMMARY	IX
ŞEKİLLER DİZİNİ	X
TABLolar DİZİNİ.....	XI
SEMBOLLER DİZİNİ	XIV
1. GENEL BİLGİLER	1
1.1. Giriş ve Çalışmanın Amacı.....	1
1.2. Zenginleştirme Yöntemleri.....	3
1.2.1. Sıvı-Sıvı Ekstraksiyon	7
1.2.1.1. Eser Elementlerin Şelat Ekstraksiyonu.....	7
1.2.1.2. İyon Çifti Ekstraksiyonu.....	7
1.2.2. İyon Değişirme	9
1.2.3. Elektrolitik Biriktirme	10
1.2.4 Uçurma	10
1.2.5. Birlikte Çöktürme	11
1.2.6. Katı Faz Ekstraksiyonu.....	11
1.3. Zenginleştirme Yöntemlerindeki Sınırlandırmalar.....	12
1.3.1 Kirlilik	12
1.3.2. Örnek Miktarı	12
1.3.3. Eser Element Kaybı	13
1.3.4. İşlem Karmaşıklığı ve Hız	13

1.4.	Katı Faz Ekstraksiyonu.....	13
1.4.1.	Katı Faz Ekstraksiyon Teknikleri	19
1.4.1.1.	Batch Tekniği	19
1.4.1.2.	Kolon Tekniği	20
1.4.2.	Katı Faz Ekstraksiyonunda Maddelerin Ayrılma Prensipleri.....	21
1.4.3.	Katı Faz Ekstraksiyonunun Avantajları.....	22
1.4.4.	Katı Faz Ekstraksiyonunun Başlıca Kullanım Alanları.....	23
1.4.5.	Katı Faz Ekstraksiyonunda Yeni Eğilimler	26
1.4.6.	SPE Yöntemiyle Yapılan Zenginleştirme Çalışmalarına Örnekler	29
1.5.	Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi	35
1.5.1.	Atomik Absorpsiyon Spektrometresi	35
1.5.1.1.	Işık Kaynakları	36
1.5.1.1.1.	Oyuk Katot Lambaları	36
1.5.1.1.2.	Çok Elementli Lambalar.....	37
1.5.1.1.3.	Elektrotsuz Boşalım Lambaları	37
1.5.1.2.	Kaynak Modülasyonu	38
1.5.1.3.	Atomlaştırıcılar	38
1.5.1.3.1.	Alevli Atomlaştırıcılar	38
1.5.1.3.2.	Alevsiz Atomlaştırıcılar.....	39
1.5.1.4.	Monokromatör	40
1.5.1.5.	Alıcı	40
1.5.2.	AAS'de Girişimler.....	41
1.5.2.1.	Kimyasal Girişimler	41
1.5.2.2.	Fiziksel Girişimler	42
1.5.2.3.	İyonlaşma Girişimi	42
1.5.2.4.	Spektral Girişimler	43
1.5.2.5.	Zemin Girişimi	43

1.5.2.5.1. Çift Hat Yöntemi	43
1.5.2.5.2. Sürekli Işık Kaynağı Yöntemi	44
1.5.2.5.3. Zeeman Yöntemi	44
1.5.2.5.4. Smith–Hieftje Yöntemi	44
1.5.3. AAS'nin Analitik Performansı ile İlgili Terimler	45
1.5.3.1. Duyarlık	45
1.5.3.2. Doğruluk	45
1.5.3.3. Kesinlik.....	45
1.5.3.4. Gözlenebilme Sınırı (LOD)	45
1.5.3.5. Tayin Sınırı (LOQ)	45
1.5.3.6. Kalibrasyon Doğrusu ve Analitik Aralık.....	46
1.5.3.7. Güven Sınırı.....	46
1.5.3.8. Doğrusal veya Dinamik Aralık.....	46
1.5.4. AAS ile Elementlerin Kantitatif Tayini.....	47
1.5.4.1. Kalibrasyon Grafiği Yöntemi	47
1.5.4.2. Standart Ekeleme Yöntemi.....	48
1.6. Platin Grubu Metalleri	48
1.6.1. Palladyum	48
1.6.2. Palladyumun Fiziksel Özellikleri	48
1.6.3. Palladyumun Kimyasal Özellikleri.....	49
1.6.4. Palladyumun Elde Edilişi	49
1.6.5. Palladyumun Kimyasal Reaksiyonları.....	49
1.6.6. Palladyumun Sağlık Etkileri.....	50
1.6.7. Palladyumun Çevresel Etkileri	50
1.6.8. Palladyumun Kullanım Alanları	50
1.7. Triazol Bileşiklerinin Özellikleri.....	53
1.8. Amberlit XAD Reçinelerinin Özellikleri	54

1.9.	Adsorpsiyon ve Adsorpsiyon Mekanizması	56
1.9.1.	Fiziksel Adsorpsiyon	57
1.9.2.	Kimyasal Adsorpsiyon	58
1.9.3.	Gaz Adsorpsiyon İzotermi.....	58
1.9.4.	Çözüldüden Adsorpsiyon İzotermi.....	61
1.9.4.1.	Langmuir İzoterm Modeli	62
2.	YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	65
2.1.	Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Cihaz, Malzeme, Kimyasal ve Çözümler	65
2.1.1.	Kullanılan Cihazlar.....	65
2.1.2.	Kullanılan Malzemeler	65
2.1.3.	Kullanılan Kimyasallar.....	66
2.1.4.	Kullanılan Çözümlerin Hazırlanması	66
2.2.	Geliştirilen Yöntem	68
2.3.	Çevresel Örneklerin Alındığı Yerler	69
2.4.	Çevresel Örneklerin Analizi	69
3.	BULGULAR	70
3.1.	Geri Kazanıma Etki Eden Faktörler ve Optimizasyonu	70
3.1.1.	Maksimum Dalga Boyunun Tespit Edilmesi	70
3.1.2.	Uygun pH Çalışma Aralığının Tespiti.....	71
3.1.3.	HNO ₃ Konsantrasyonunun Geri Kazanıma Etkisi.....	72
3.1.4.	Uygun Sıyırma Çözümlisinin Seçimi	73
3.1.5.	Sıyırma Çözümlisi Hacminin Pd(II) Geri Kazanımı Üzerine Etkisi	74
3.1.6.	Ligant Miktarının Pd(II) Geri Kazanımı Üzerine Etkisi	75
3.1.7.	Numune Hacminin Pd(II) Geri Kazanımı Üzerine Etkisi	76
3.1.8.	Numune ve Elüent Akış Hızının Pd(II) Geri Kazanımı Üzerine Etkisi	77
3.1.9.	Reçine Kapasitesi	79
3.1.10.	Yabancı iyon Etkisi	80

3.1.11.	Yöntemin Analitik Performansı.....	95
3.1.12.	Yöntemin Çevresel Sıvı ve Katı Numunelerine Uygulanması	96
3.2.	Pd(II) Tayinindeki Optimum Şartlar	99
4.	TARTIŞMA	100
5.	SONUÇ.....	104
6.	KAYNAKLAR.....	106

ÖZGEÇMİŞ

ÖZET

Bu çalışmada, yeni geliştirilen bir metotla 4-fenil-5-[[4-fenil-5-piridin-4-il-4*H*-1,2,4-triazol-3-il)tiyo]metil]-4*H*-1,2,4-triazole-3-tiyol (FEPİTMET) bileşiği kullanarak Pd(II)'nin katı-faz ekstraksiyonu ile çeşitli çevresel numunelerden Amberlit XAD-2010 dolgulu bir mini kolonda seçimli zenginleştirilmesi gerçekleştirilmiştir. Pd(II)'nin FEPİTMET ile HNO₃'li ortamda oluşturulan kompleksi Amberlit XAD-2010 üzerinde biriktirilmiş ve asetonda 1.0 M HCl ile sıyrılarak Pd(II)'nin kantitatif geri kazanımı sağlanmış ve FAAS ile tayini yapılmıştır.

Pd(II)'nin kantitatif geri kazanımına etki eden çeşitli analitik parametreler incelenerek geliştirilen yöntem optimize edilmiştir. En yüksek geri kazanımların sağlandığı 0.05 mol L⁻¹ HNO₃'li ortam, sıyırma çözeltisi olarak 7.5 mL hacimde asetonda 1 M HCl, 1.0 mg FEPİTMET miktarı ve 750 mL numune hacmi optimum değerler olarak belirlenmiştir. Ayrıca 3.1–23.1 mL dak.⁻¹ aralıklarında Pd(II) geri kazanımının kantitatif olduğu yani sistemin akış hızlarından bağımsız çalıştığı ve yabancı iyonların yüksek tolerans limitlerine kadar sistemi etkilemediği tespit edilmiştir. Langmuir izoterm modelinden yararlanılarak Amberlit XAD-2010 reçinesinin FEPİTMET–Pd(II) kompleksi halinde kapasitesinin 12.8 mg g⁻¹ olduğu hesaplanmıştır.

Yöntem için gözlenebilir sınıırı 0.6 µg L⁻¹, bağıl standart sapma değeri % 6.2 ve zenginleştirme faktörü ise 375 olarak bulunmuştur. Yöntemin doğruluğu standart referans materyal (CRM- SA-C Sandy Soil C) analizi ve analit ekleme/geri kazanma testleriyle kanıtlanmıştır. Yöntem, otoyol tozu, anot çamuru, altın cevheri, endüstriyel elektronik atık ve çeşitli su örneklerindeki Pd(II)'nin belirlenmesinde başarıyla uygulanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Palladyum, Katı Faz Ekstraksiyonu, FAAS, 4-fenil-5-[[4-fenil-5-piridin-4-il-4*H*-1,2,4-triazol-3-il)tiyo]metil]-4*H*-1,2,4-triazole-3-tiyol

SUMMARY

Selective Preconcentration and Determination of Pd(II) in Environmental Samples by Formation a Triazol Complex on Amberlite XAD-2010 Resin

In this study, a selective preconcentration method has been developed for solid phase extraction of Pd(II) in various environmental samples based on the adsorption of its 4-phenyl-5-[[4-phenyl-5-pyridin-4-yl-1,2,4-triazole-3-yl]thio]methyl]-4H-1,2,4-triazole-3-thiol (FEPITMET) complex on Amberlite XAD-2010 as an adsorbent in mini column system. Pd(II):FEPITMET complex occurs in HNO₃ and the adsorbed complex was eluted using hydrochloric acid—acetone mixture and the concentration of Pd(II) was determined using flame atomic absorption spectrometry.

The developed method was optimized by examining various analytical parameters affecting the quantitative recovery of Pd(II). The highest recovery was obtained with 0.05 mol L⁻¹ HNO₃, 1 M HCl in acetone 7.5 ml as elution solvent, 1.0 mg FEPITMET amount and 750 mL sample volume. It was also confirmed that Pd(II) recovery was quantitative system works between 3.1–23.1 mL min⁻¹ independent from flow rates and matrix ions do not interfere the system up to high tolerance limits. By utilizing Langmuir isotherm model, the FEPITMET–Pd(II) complex capacity of Amberlite XAD-2010 resin scaled as 12.8 mg g⁻¹.

The limit of detection of the method was found as 0.6 µg L⁻¹ with a % 6.2 relative standard deviation value and enrichment factor was 375. The accuracy of the method proved by the standard material analysis (CRM–SA–C Sandy Soil C) and tests of analyte spiked/recovery. The method was successfully applied for determination of Pd(II) in motorway dust samples, anodic sludge, gold ore, industrial electronic waste materials and various water samples.

Key Words: Palladium, Solid Phase Extraction, FAAS, 4-phenyl-5-[[4-phenyl-5-pyridin-4-yl-1,2,4-triazole-3-yl]thio]methyl]-4H-1,2,4-triazole-3-thiol.

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1. Ayırma (a) ve Deriştirme (b)	3
Şekil 2. Eser elementler için analiz basamakları	6
Şekil 3. Katı faz ekstraksiyonu kolonu	14
Şekil 4. Katı faz ekstraksiyon yöntemi	16
Şekil 5. Katı faz ekstraksiyon tekniklerinde kullanılan şırınga disk ve mikroplakalar	20
Şekil 6. Oyuk katot lamba	36
Şekil 7. 1,2,3-Triazol ve 1,2,4-Triazol	53
Şekil 8. Gaz adsorpsiyon izoterm tipleri	60
Şekil 9. FEPİTMET	69
Şekil 10. 0.05 mol L ⁻¹ HNO ₃ ortamındaki Pd(II)-FEPİTMET kompleksi.....	70
Şekil 11. FEPİTMET: Pd(II) kompleksine ait pH-absorbans grafiği	71
Şekil 12. HNO ₃ konsantrasyonunun geri kazanım üzerine etkisi	72
Şekil 13. Sıyırma çözeltisi hacminin geri kazanımı verimi üzerine etkisi.....	74
Şekil 14. Ligant miktarının geri kazanım üzerine etkisi	75
Şekil 15. Numune hacminin Pd(II) geri kazanımı üzerine etkisi	76
Şekil 16. Numune akış hızının Pd(II) geri kazanımı üzerine etkisi	78
Şekil 17. Çözücü akış hızının Pd(II) geri kazanımı üzerine etkisi	79
Şekil 18. (a) $C_e - q_e$ grafiği, (b) Langmuir izoterm modeli için C_e/q_e 'ye karşı C_e grafiği ..	80

TABLULAR DİZİNİ

Sayfa No

Tablo 1. Katı faz ekstraksiyonu adsorbanları	17
Tablo 2. Katı faz ekstraksiyonunda sıklıkla kullanılan çözücüler	18
Tablo 3. Önemli SPE adsorbanlarının kullanıldığı analiz uygulamaları	25
Tablo 4. Katı faz ekstraksiyonu adsorbanları ve kullanıldığı analiz uygulamaları.....	26
Tablo 5. Alev türleri.....	39
Tablo 6. 2004–2005 yıllarındaki palladyumun üretim ve tüketim dağılımları	52
Tablo 7. Çeşitli XAD reçinelerinin spesifik özellikleri	54
Tablo 8. Pd(II) için FAAS cihazının çalışma şartları	65
Tablo 9. Katı numunelerin mikrodalga cihazı ile çözünür için uygulanan program	69
Tablo 10. pH'ın ekstraksiyon verimine etkisi.....	71
Tablo 11. HNO ₃ konsantrasyonunun geri kazanım üzerine etkisi	72
Tablo 12. Sıyırma çözeltisi türünün geri kazanıma etkisi.....	73
Tablo 13. Sıyırma çözeltisi hacminin geri kazanım verimi üzerine etkisi	74
Tablo 14. Ligant miktarının Pd(II) geri kazanımı üzerine etkisi	75
Tablo 15. Numune hacminin Pd(II) geri kazanımı üzerine etkisi.....	76
Tablo 16. Numune akış hızının Pd(II) geri kazanımı üzerine etkisi	77
Tablo 17. Çözücü akış hızının Pd(II) geri kazanımı üzerine etkisi	78
Tablo 18. Hg ²⁺ nın Pd(II) tayini üzerine bozucu etkisi (N:3)	81
Tablo 19. Sb ³⁺ ün Pd(II) tayini üzerine bozucu etkisi (N:3).....	81
Tablo 20. Se ⁴⁺ nın Pd(II) tayini üzerine bozucu etkisi (N:3).....	82
Tablo 21. Mo ⁶⁺ nın Pd(II) tayini üzerine bozucu etkisi (N:3)	82
Tablo 22. Cr ³⁺ ün Pd(II) tayini üzerine bozucu etkisi (N:3)	82
Tablo 23. Cd ²⁺ nın Pd(II) tayini üzerine bozucu etkisi (N:3)	83
Tablo 24. Bi ³⁺ ün Pd(II) tayini üzerine bozucu etkisi (N:3)	83

Tablo 25. Pb ²⁺ nın Pd(II) tayini üzerine bozucu etkisi (N:3).....	83
Tablo 26. Co ²⁺ nın Pd(II) tayini üzerine bozucu etkisi (N:3)	84
Tablo 27. As ³⁺ nın Pd(II) tayini üzerine bozucu etkisi (N:3)	84
Tablo 28. Ni ²⁺ nın Pd(II) tayini üzerine bozucu etkisi (N:3).....	84
Tablo 29. V ⁵⁺ in Pd(II) tayini üzerine bozucu etkisi (N:3)	85
Tablo 30. Li ⁺ nın Pd(II) tayini üzerine bozucu etkisi (N:3)	85
Tablo 31. Be ²⁺ nın Pd(II) tayini üzerine bozucu etkisi (N:3)	85
Tablo 32. Sn ²⁺ nın Pd(II) tayini üzerine bozucu etkisi (N:3).....	86
Tablo 33. Fe ³⁺ ün Pd(II) tayini üzerine bozucu etkisi (N:3)	86
Tablo 34. Cu ²⁺ nın Pd(II) tayini üzerine bozucu etkisi (N:3)	86
Tablo 35. Mn ²⁺ nın Pd(II) tayini üzerine bozucu etkisi (N:3)	87
Tablo 36. Zn ²⁺ nın Pd(II) tayini üzerine bozucu etkisi (N:3)	87
Tablo 37. Al ³⁺ ün Pd(II) tayini üzerine bozucu etkisi (N:3)	87
Tablo 38. Ca ²⁺ nın Pd(II) tayini üzerine bozucu etkisi (N:3)	88
Tablo 39. Mg ²⁺ nın Pd(II) tayini üzerine bozucu etkisi (N:3)	88
Tablo 40. Na ⁺ nın Pd(II) tayini üzerine bozucu etkisi (N:3).....	88
Tablo 41. K ⁺ nın Pd(II) tayini üzerine bozucu etkisi (N:3)	89
Tablo 42. NO ₃ ⁻ nın Pd(II) tayini üzerine bozucu etkisi (N:3).....	89
Tablo 43. Cl ⁻ nın Pd(II) tayini üzerine bozucu etkisi (N:3)	89
Tablo 44. PO ₄ ³⁻ nın Pd(II) tayini üzerine bozucu etkisi (N:3)	90
Tablo 45. SO ₄ ²⁻ nın Pd(II) tayini üzerine bozucu etkisi (N:3)	90
Tablo 46. Pd(II)'nin FEPİTMET ile FAAS ile tayininde matriks sınır değerleri (N:3).....	91
Tablo 47. Karışım halindeki metallerin Pd(II) tayini üzerine bozucu etkisi-1 (N:3).....	92
Tablo 48. Karışım halindeki metallerin Pd(II) tayini üzerine bozucu etkisi-2 (N:3).....	92
Tablo 49. Karışım halindeki metallerin Pd(II) tayini üzerine bozucu etkisi-3 (N:3).....	93
Tablo 50. Karışım halindeki metallerin Pd(II) tayini üzerine bozucu etkisi-4 (N:3).....	93
Tablo 51. Karışım halindeki metallerin Pd(II) tayini üzerine bozucu etkisi-5 (N:3).....	93

Tablo 52. Karışım halindeki metallerin Pd(II) tayini üzerine bozucu etkisi-6 (N:3).....	94
Tablo 53. Karışım halindeki anyon ve katyonların Pd(II) tayini üzerine bozucu etkisi-1 .	94
Tablo 54. Karışım halindeki anyon ve katyonların Pd(II) tayini üzerine bozucu etkisi-2 .	95
Tablo 55. Karışım halindeki anyon ve katyonların Pd(II) tayini üzerine bozucu etkisi-3 .	95
Tablo 56. Bazı çevresel su numunelerinin matrikslerinin geri kazanıma etkisi	96
Tablo 57. Bazı çevresel katı numunelerin matrikslerinin geri kazanıma etkisi.....	97
Tablo 58. Çevresel numunelerdeki Pd(II) seviyelerinin tespiti (N: 3).....	98
Tablo 59. Standart referans materyaldeki Pd(II) seviyelerinin tespiti	98
Tablo 60. Standart referans materyal sonucunun öğrenci t-testi ile irdelenmesi	99
Tablo 61. FEPİTMET: Pd(II)-Amberlit XAD-2010 sistemi için optimum şartlar.....	99
Tablo 62. Çeşitli örneklerde yapılmış Palladyum çalışmaları	104

SEMBOLLER DİZİNİ

A	: Absorbans
AES	: Atomik Emisyon Spektrometrisi
<i>b</i>	: Enerji ile ilgili Langmuir sabiti ($L \text{ mg}^{-1}$)
BET	: Brunaur-Emmet-Teller
<i>C</i>	: Sınır tabaka kalınlığını karakterize eden sabit (mg g^{-1})
C_a	: Adsorbanın birim kütlede tutulan madde miktarı (mg L^{-1})
$^{\circ}\text{C}$: Santigrat Celsius
cal	: Kalori
C_e	: Denge konsantrasyonu (mg L^{-1})
C_o	: Başlangıç adsorbat konsantrasyonu (mg L^{-1})
D	: Dağılma Sabiti
E	: Ekstraksiyon
FAAS	: Alevli atomik absorpsiyon spektrometri
FEPİTMET	: 4-fenil-5-[[[(4-fenil-5-piridin-4-il-4 <i>H</i> -1,2,4-triazol-3-il)tiyo]metil]-4 <i>H</i> -1,2,4-triazole-3-tiyol
HPLC	: Yüksek Basıncılı Sıvı Kromatografisi
ICP-AES	: İndüklenmiş Plazma Atomik Emisyon Spektroskopisi
IUPAC	: The International Union of Pure and Applied Chemistry
K_A	: Denge Sabiti
K_d	: Dağılma Katsayısı
k_1	: Yalancı birinci mertebeden hız sabiti (min^{-1})
k_2	: Yalancı ikinci mertebeden hız sabiti ($\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$)
K_d	: Adsorpsiyon denge sabiti
K_f	: Adsorpsiyon kapasitesi ile ilgili Freundlich sabiti (mg g^{-1})
L	: Litre
<i>m</i>	: Madde miktarı
M_A	: Atom ya da mol kütlesi (g mol^{-1})
mg	: Miligram
nm	: Nanometre
<i>n</i>	: Adsorpsiyon yoğunluğu ile ilişkili Freundlich sabiti

$^{\circ}\text{C}$: Santigrat Derece
P	: Basınç
PAH	: Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlardan
PCB	: Poliklorlu Bifeniller
pH	: Sulu çözümlerde çözünen türün H^+ iyonları aktivitesinin eksi logaritması
ppm	: Milyonda Kısım
ppb	: Milyarda Kısım
q_e	: Adsorbanın 1 g'ında tutulan madde miktarı (mg g^{-1})
q_{maks}	: Maksimum tek tabaka Langmuir adsorpsiyon kapasitesi (mg g^{-1})
q_t	: t anında adsorplanan madde miktarı (mg g^{-1})
R	: Gaz sabiti ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)
r^2	: Korelasyon katsayısı
R_L	: Ayırma faktörü ya da denge parametresi
SPE	: Katı Faz Ekstraksiyonu (Solid Phase Extraction)
t	: Zaman
μm	: Mikrometre
UV-Vis	: Ultraviyole Görünür Bölge Spektrometrisi
V	: Hacim
λ_{max}	: Maksimum Absorpsiyon Yapılan Dalga Boyu
\$: Dolar
%	: Yüzde kısım
~	: Yaklaşık

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş ve Çalışmanın Amacı

Endüstriyel gelişim, hızlı nüfus artışı, kentleşme ve bunun gibi ilerlemeler gerek enerji gerekse üretimde artışa neden olmuştur. Bu durum canlılar için hayati önem taşıyan hava, su ve toprak kirlenmesine neden olmuştur [1]. Bu sebeple su, toprak ve hava gibi çevresel örneklerin analizi ve eser element analizi analitik kimyanın en önemli araştırma konuları arasına girmiştir [2].

Analitik kimyanın önemli çalışma alanlarından birisi, çevresel örneklerdeki eser element derişimlerinin ve türlerinin belirlenmesi amacıyla pratik ve güvenilir metotlar geliştirmektir. Eser elementin örnekteki dağılımı kadar, kimyasal formları hakkındaki bilgi de sıkça gerekmektedir. Örneğin doğal sulardaki eser ağır metallerin kimyasal formlarının tayini çevre problemleri, jeokimya, eser elementlerin biyolojik etkileri ve sudaki davranışları hakkında bize yararlı bilgi vermektedir [3,4]. “Eser Derişim” olarak kabul edilen derişim aralığı; eser analiz tekniklerindeki gelişmelere paralel olarak zaman içerisinde değişim göstermiştir. 1940’lardan önce, % 10^{-1} – 10^{-2} , seyrek olarak da % 10^{-3} eser derişim olarak kabul edilirken, 1950’lerde % 10^{-3} – 10^{-5} , 1965’lerde ise % 10^{-6} – 10^{-8} eser derişim olarak belirtilmiştir. Bu şekilde ilk adlandırma ve sistematik yaklaşımını Kaiser önermiştir. Kaiser, ppm ve ppb tanımlarını vermiştir. Bugünkü yaygın kullanım ise % 10^{-2} – 10^{-6} derişim aralığı eser, % 10^{-6} ’nın altındaki derişimler de ultra eser olarak bilinmektedir [10]. Başka bir deyişle, organik ya da inorganik numunelerde derişim $100 \mu\text{g g}^{-1}$ (ppm)’in altında bulunan elementler için eser element tabiri kullanılır [5].

Eser element tayini terimi ise büyük miktarlardaki bileşenlerden oluşmuş bir ortam içindeki eser (iz) elementlerin tayini için kullanılmaktadır. Eser elementler, buldukları ortamlarda çok küçük derişimde oldukları için, ancak aletli analiz yöntemleri kullanılarak analiz edilirler. Günümüzde eser elementler pg g^{-1} (10^{-12}g g^{-1}) seviyelerde bile oldukça tatmin edici doğrulukta ve kesinlikte uygun analitik teknikler kullanarak belirlenebilmektedir [6]. Eser elementlerin buldukları ortamın bileşenleri tayin sırasında bozucu etki yapar. Ortam veya matriks, birçok bileşenden oluşabilir. Bunlar metaller, bileşikler, su, sulu çözeltiler, mineraller, çeşitli organik veya serum gibi biyolojik

materyaller olabilir [7]. Ortam, eser element tayinine etki etmiyorsa ve ortamdaki eser element derişimi tayin tekniği için yeterince yüksek ise, tayin için uygun bir ortamdır [8].

Eser elementler hormon ve vitaminlerin yapı taşlarıdır, hatta bazıları bağışıklık sistemi için gereklidir. Vücuda bir eser elementin gereğinden az ya da çok alınması doğrudan veya dolaylı olarak çeşitli hastalıklara neden olabilmektedir. Canlılar için hayati bir öneme sahip olan eser elementler çeşitli nedenlerle yüksek dozda alındıkları takdirde organizma üzerinde zehir etkisi yapmaktadır [9].

Canlı organizmalar üzerindeki önemli etkileri, son yıllardaki hızlı sanayileşmenin ve teknolojik gelişmelerin çevreye etkileri gibi nedenlerle eser element analizleri daha da önemli hale gelmiştir. Özellikle eser derişimde bulunan elementlerin, buldukları ortamın özelliklerine önemli ölçüde etki ettiği anlaşıldıkça eser element analizleri de önem kazanmıştır [10, 11]. Eser element analizleri; tıp, ziraat, elektronik, biyoloji, çevre kirliliği, hammadde ve kalite kontrolünde yoğun araştırma konusudur. Bu alanlarda ki problemlerin niteliğine ve tayin tekniğinin özelliğine bağlı olarak örnek hazırlama ve örneğin geçireceği ön işlemler önemli araştırma alanlarıdır [12].

Eser element tayininde genellikle iki yaklaşım vardır: Birincisi; örneklerin direkt olarak analizine olanak veren UV-Vis. Spektrometrisi, X-Işınları Floresans Spektrometrisi (XRFS), X-Işınları Difraksiyon Spektrometrisi, Gama-Işınları Difraksiyon Spektrometrisi, İndüktif Bağlantılı Plazma Atomik Emisyon Spektrometrisi (ICP-AES), Nötron aktivasyon Analizi (NAA) ve Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi (AAS) gibi hassas ölçüm teknikleri kullanmaktır [13, 14]. İkincisi ise; bir ön-derişirme işlemi ile analit derişimini var olan ölçüm cihazları ile ölçülebilecek bir seviyeye yükseltmektir. Ancak eser elementin içinde bulunduğu ortamın bileşimi iyi bilinmelidir. Aksi takdirde yeterli duyarlılık ve gözlenebilme sınırına ulaşamaz ve yüksek doğrulukta tayin gerçekleştirilemez. Tayin için hazırlanan kalibrasyon standartları mümkün olduğunca örneğin fiziksel ve kimyasal özelliklerine uygun hazırlanmalıdır. Eser ağır metal analizlerinde karşılaşılabilecek bu problemleri çözmek ve daha iyi netice almak için tayin öncesi eser elementin ortamdan ayrılması ve derişiminin artırılması gerekir. Bu amaçla kullanılan ayırma işlemlerine “ayırma yöntemleri“ denir. Eser elementin derişiminin artırılması son çözeltide yapılır. Bu işlemlere de genel olarak “zenginleştirme veya ön derişirme” denir [15, 16, 17].

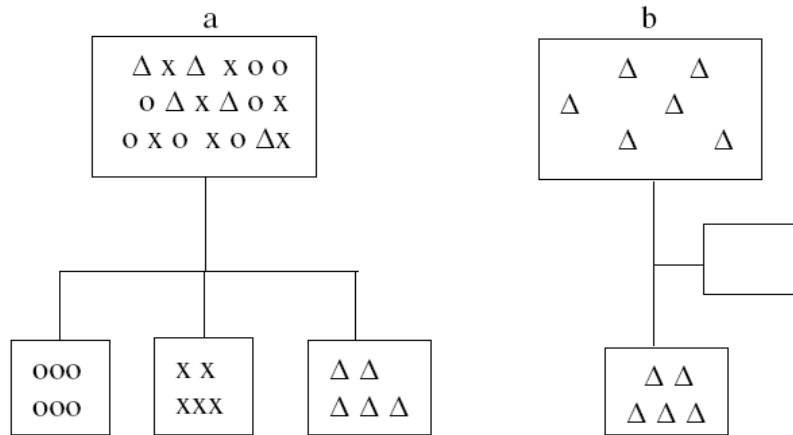
Eser elementlerin, buldukları bozucu ortamlardan kurtarılması ve deriştirilmesi amacıyla birlikte çöktürme [18,19], çözücü ekstraksiyonu [20-23], katı faz ekstraksiyonu [24,25], elektrokimyasal yöntemler [26,27] ve iyon değiştirme ekstraksiyonu [28,29] gibi

zenginleştirme yöntemleri günümüzde başarı ile kullanılmaktadır. Bu yöntemlerden diğerlerine nazaran daha az organik çözücü kullanılması, hızlı olması, büyük hacimli çözeltilerle çalışma olanağı sunması, örnek başına çok az miktarda katı faz gerektirmesi sebebiyle katı faz ekstraksiyon yöntemleri daha yaygın olarak kullanılmaktadır.

Bu çalışmada, 4-fenil-5-[(4-fenil-5-piridin-4-il-4H-1,2,4-triazol-3-il)tiyo]metil}-4H-1,2,4-triazole-3-tiyol (Pd-FEPİTMET) bileşiği ile katı faz ekstraksiyonu metodunu kullanarak palladyumun çeşitli çevresel numunelerden seçimli olarak zenginleştirilmesi ve F-AAS ile tayinine yönelik bir yöntem geliştirilmiştir.

1.2. Zenginleştirme Yöntemleri

Eser element tayininde, anlamlı bir sinyal elde edilebilmesi için eser element derişiminin, tayin sınırının üzerinde olması gerekir. Aksi takdirde anlamlı bir sinyal elde edilemez. Böyle durumlarda analiti gerek uygun ortam içine almak gerekse küçük hacimde toplayarak deriştirmek amacıyla ön deriştirme-ayırma işlemi uygulanır. Bu yöntemlere genel olarak zenginleştirme yöntemleri denir. Ayırma, analitin ortamda bulunan türlerden arındırılmasıdır. Deriştirme ise, analitin daha küçük hacim içerisine alınmasıdır. Şekil 1.'de görüldüğü gibi ayırma işlemi ile her bir bileşen ayrılırken deriştirme işlemi ile bileşenin konsantrasyonu artmıştır [30-32].



Şekil 1. Ayırma (a) ve Deriştirme (b)

Ayırma – deriştirme işlemleriyle aşağıdaki üstünlükler sağlanır [33].

- Büyük örnek miktarıyla çalışılabildiği için örneğin homojen olmamasından kaynaklanacak hatalar önlenir.

- Eser element derişimi artırılarak yöntemin tayin kapasitesi artırılır.
- Ayırma işlemleri ile eser elementler bilinen ortam (matriks) içine alındığından, standartlar ile örnek ortamını benzetmek kolaylaşır.
- Bozucu etki gösteren ortam, uygun ortam ile yer değiştirdiği için zemin girişimi azalır.
- Seçimlilik artar

Eser elementlerin direkt tayininde bazı problemlerle sıkça karşılaşılır. Bunlar şu şekilde sıralanabilir:

- Eser elementlerin bağıl konsantrasyonlarının ya da miktarlarının, doğrudan tayin edilebilecek düzeylerden çok düşük olması,
- Ortamda tayin elementleri ile birlikte girişim yapabilecek matriks elementlerinin bulunması,
- Numunenin hayli toksik, radyoaktif ya da boşa harcanmayacak kadar pahalı olması,
- Tayini istenen elementlerin numune içerisinde homojen bir şekilde dağılmaması,
- Kalibrasyon için gerekli uygun standart numunelerin elde edilemeyişi,
- Numunenin kimyasal ve fiziksel hallerinin direkt tayin için uygun olmaması,

Tayinden önce numunenin ayrıştırılması ve/veya istenen elementlerin zenginleştirilmesi bu zorlukların üstesinden gelebilir. Yeterli duyarlılık ve doğruluk sağlayabilmek için, tayin edilecek element ya da elementlerin buldukları matriksten, daha düşük hacimli bilinen başka bir matrikse alınmasına ön deriştirme ya da zenginleştirme denir.

Zenginleştirme işlemleri;

- Derişimin artması ile bağıl ve mutlak tayin limitini büyütebilir,
- Analitik sonuçların doğruluğunu ve kesinliğini artırabilir,
- Matriks girişimi en aza indirilmiş olur,
- Orijinal numunede homojen dağılmamış eser elementleri bu riskten kurtarmış olur,
- Seçimliliği artırırken zemin girişimini azaltır,
- Tayin tekniklerinin olanaklarını genişletebilir.

Zenginleştirme işlemleri iki şekilde uygulanır; ya numune matriksi ayrılarak ya da eser element ayrılarak zenginleştirilir. Ancak numune matriksi saf ve sadece temiz birkaç elementten (girişim yapmayan) oluşuyorsa, matriksin numune çözeltilisinden ayrılması mümkündür. Ancak numune matriksi karışık ve çoklu bileşenden ve girişim yapan

maddelerden oluşuyorsa eser elementlerin ayrılıp zenginleştirilmesi daha iyi sonuçlar verir. Ayrıca seçilen zenginleştirme yöntemine bağlı olarak da elde edilen sonuçlar farklılık gösterir [34,35].

Eser element analizinde kullanılan zenginleştirme yöntemlerinin değerlendirmesinde iki nokta önemlidir. Bunlardan ilki, istenilen eser elementin bulunduğu ortamdan alınmasının ölçüsü olan geri kazanım verimi (R) aşağıdaki formülle hesaplanır (1);

$$\% R = \frac{Q}{Q_0} \times 100 \quad (1)$$

Burada;

Q_0 = Örnekte bulunan analiz elementinin miktarı

Q = Zenginleştirme sonrası, ikinci ortamdaki analit elementi miktarıdır.

İdeal bir ayırma R, %100 olmalıdır. Fakat uygulamada %95'den daha büyük bir geri kazanım verimi yeterlidir [36].

İkinci kriter ise ayırma faktörüdür ve aşağıdaki formülle hesaplanır (2):

$$F_{T/M} = \frac{(C_T / C_M)}{(Q_T / Q_M)} \quad (2)$$

Burada; M matriksi, T' de söz konusu eser elementi göstermek üzere;

Q_T ve Q_M = Örnekteki T ve M'nin miktarı

C_T ve C_M = Zenginleştirme sonrası, ikinci ortamdaki T ve M'nin miktarı

$F_{T/M}$ = Ayırma faktörü

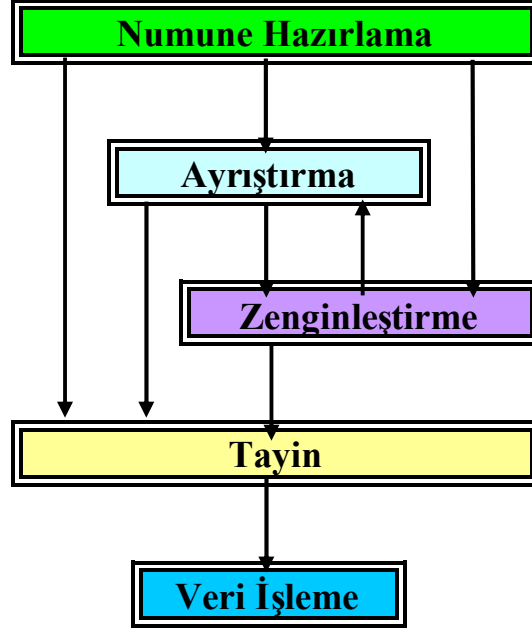
Formülden de anlaşılacağı gibi matriks etkisi ayırma faktörünü etkilemektedir.

Eser element zenginleştirme yöntemleri seçilirken şu ölçütler dikkate alınmalıdır;

- Zenginleştirme yöntemini takip eden tayin yöntemi
- İstenilen eser element sayısı (tek element mi yoksa çok element mi isteniyor)
- Eser elementlerin en düşük derişim sınırları
- Yöntemin geri kazanım değeri ve zenginleştirme faktörü
- Örnek büyüklüğü ve sayısı
- Tekniğin karmaşıklığı

- Zenginleştirme için geçen süre
- Maliyet ve laboratuvar şartları [37].

Eser elementler için analiz basamakları aşağıdaki şemada gösterildiği gibi uygulanabilir(Şekil 2):



Şekil 2. Eser elementler için analiz basamakları

Numune hazırlama aşaması, numune toplama, taşıma, depolama, homojenleştirme vs. basamaklarını içerir.

Eser elementleri zenginleştirmek için tarihte ilk kez buharlaştırma işlemi uygulanmıştır. Diğer teknikler zamanla gelişmiştir. Eser elementleri zenginleştirmek için aşağıda sıralanmış yöntemler uygulanabilir:

- 1- Sıvı-sıvı ekstraksiyon
- 2- İyon Değişirme
- 3- Elektrolitik Biriktirme
- 4- Uçurma
- 5- Birlikte Çöktürme
- 6- Katı Faz Ekstraksiyonu

1.2.1. Sıvı–Sıvı Ekstraksiyonu

Ekstraksiyon, birbirleriyle karışmayan iki farklı çözelti arasında analitin ilgisine göre dağılımlarına dayanır. Eser element uygulamalarında ekstraksiyon yönteminin bir fazı genellikle su diğer fazı ise su ile karışmayan uygun bir organik çözücüdür. Ya da bazen biri polar diğeri polar olmayan bir çözücü seçilir. Eser elementin organik faz içerisine ekstrakte edilmesi eser elementin nötral bir yapı içerisine alınmasını esas alır. Bu tip bir ekstraksiyonda kullanılan nötral yapılar; şelat ve iyon çifti yapılardır [38–40].

1.2.1.1. Eser Elementlerin Şelat Ekstraksiyonu

Doğal sular, atık sular, yüzey suları ve yer altı sularında bulunan çeşitli düzeylerdeki eser elementler uygun bir pH'da şelatlarına çevrilerek örneğe göre küçük hacimli bir organik faz içerisine ekstrakte edilir. Organik faz içerisine alınan bu elementler deriştirilmiş olarak doğrudan veya tekrar sulu faza geri ekstrakte edilerek çeşitli tayin teknikleriyle tayin edilirler. Özellikle eser elementlerin daha fazla deriştirilmesi için geri ekstraksiyon yani organik fazdan sulu faza çekme işlemi tercih edilir. Ekstraksiyon sadece sıvı örneklerin değil katı örneklerin de matriksden kurtarılmasında kullanılır. Bunun için ilk basamak katı örneğin çözülmesidir. Şelat ekstraksiyonunda ilk işlem sulu fazdaki örneğin içerdiği elementlere bağlı olarak uygun reaktif seçimidir. Reaktif istenilen eser elementlerle şelat oluşturmalı, istenmeyen bileşenlerle de şelat oluşturmamalıdır. Bu anlamda şelatlar özellikle alkali ve toprak alkali bileşiklerin veya bunları içeren örneklerdeki eser elementlerin ekstraksiyonunda tercih edilir. Çünkü şelat yapıcı ligandlar alkali ve toprak alkalilerle, bazı istisnalar da olsa, genelde şelat oluşturmazlar. Uygulamada ekstraksiyona başlamadan önce ortamın pH'sı ayarlanır, daha sonra ligand eklenir.

1.2.1.2. İyon Çifti Ekstraksiyonu

İyon çifti kompleksleri de nötral yapılar olduğu için organik çözücüler içerisine ekstrakte edilebilirler. İyon çifti komplekslerinin ekstraksiyonunda kantitatif eşitlikler veya formüller üretmek zordur. Çünkü iyon çiftleri aşırı kuvvetli elektrolitler varlığında oluşur. Aynı zamanda çok sayıda denge ile farklı yapıları iyon çiftleri de bulunabilir. İyon

çiftlerinden ekstraksiyonda en çok organik kompleksler kullanılır. İyon çiftleri genellikle inorganik ligandların oluşturduğu anyonik komplekslerle H^+ iyonu arasında gerçekleşir.

Bir çözünenin birbiri ile karışmayan iki çözücü arasında dağılımını ifade etmek için iki terim kullanılır: Dağılma katsayısı ve dağılma oranı.

Dağılma katsayısı, çözünen bir türün birbiri ile karışmayan iki çözücü arasındaki dağılımını ifade eden bir denge sabitidir. Örneğin organik bir çözünenin (A) sulu bir çözeltisi, hekzan gibi herhangi bir organik çözücü ile çalkalandığında hemen aşağıdaki eşitlikle gösterilen bir denge kurulur(3):



Burada gösterilen (suda) ve (org) sulu ve organik fazı gösterir. İdeal olarak iki fazdaki A türünün oranı sabit olup A'nın toplam miktarından bağımsızdır. Yani herhangi bir sıcaklıkta şu ifade yazılabilir (4).

$$K_d = \frac{[A]_{org}}{[A]_{suda}} \quad (4)$$

Burada, denge sabiti K_d dağılma katsayısı adını alır. Köşeli parantez içindeki terimler, gerçek iki çözeltideki A türünün aktivitesidir, ancak çoğu kez ciddi bir hataya sebep olmadığı için molar derişimler de kullanılabilir. K_d , çoğunlukla A'nın iki çözeltideki çözünürlüklerinin oranına yaklaşık olarak eşittir. Bir analitin dağılma oranı "D" ise, analitin birbiri ile karışmayan iki çözücüdeki analitik konsantrasyonunun oranı olarak tanımlanır. Dağılma oranı sadece derişimlerin bir birine olan oranıdır. Eşitlik 5' de belirtildiği gibi basit bir sistem için, dağılma oranı dağılma katsayısıyla aynıdır. Ancak, daha karmaşık sistemler için bu iki büyüklük birbirinden oldukça farklı olabilir.

$$D = \frac{C_{org}}{C_{suda}} \quad (5)$$

Burada C_{org} ve C_{suda} iki fazdaki molar derişimlerdir [41].

1.2.2. İyon Değişirme

İyon değişirme ile yapılan zenginleştirmede, katı maddenin yapısında bulunan iyonlar, çözelti içindeki aynı cinsten yüklü başka iyonlarla yer değiştirirler. İyon değişirme tekniği ile büyük hacimli çözeltiler daha küçük hacimden geçirilirken, eser elementlerin seçimli olarak tutunmaları sağlanır. Tutulan eser elementler küçük hacimli bir elüent ile ikinci bir faza alınarak zenginleştirilir.

İyon değiştiriciler değişebilir anyon ve katyonları taşıyan çözünür olmayan katı maddelerdir. Bu amaçla kullanılan katı maddeler, çözelti ortamında çözünmeyen büyük moleküllü doğal ve yapay maddelerdir. Bunlar organik ve inorganik olarak ikiye ayrılırlar. İnorganik olanlar çok eskiden beri bilinen kil ve zeolitlerdir. Organik iyon değiştiriciler katyonik ve anyonik iyon değiştiriler olmak üzere ikiye ayrılırlar. Sentetik reçineler, yapı olarak iki kısımdan oluşur. Birinci kısmını reçinenin üç boyutlu iyon hidrokarbon ağı oluşturur. Diğer kısmını ise hidrokarbona kimyasal bağlarla bağlanmış asidik ya da bazik, iyonlaşabilen gruplar oluşturur. Organik yapılar kalıcıdır ve kullanılan çözücülerde çözünmezler. Bir iyon değiştirici reçinenin kimyasal etkileri, hidrokarbon iskeletine bağlı olan fonksiyonel grupların dolasıyla belirlenir. Belli başlı iki iyon değiştirici grup vardır. Bunlar fonksiyonel grupları sulu ortamların katyonlarıyla reaksiyona girebilen katyon değiştiriciler ve fonksiyonel grupları sulu ortamların anyonlarıyla reaksiyona girebilen anyon değiştiricilerdir [42]. Bazı maddeler de hem anyon hem katyon değişimi yeteneğine sahip olup amfoterik iyon değiştiriciler adını alır. Katyon değiştiriciler yapılarında $-SO_3H$, $-COOH$ ve $-OH$ gibi fonksiyonel grupları içerir. Anyon değiştiriciler ise $-NR^+$, $-NR_2$, $-NHR$, NH_2 gibi gruplar bulundurur.

İyon değişirme tekniği kullanılarak yapılan zenginleştirme işlemlerinde genelde iyon değiştirici reçine kolona yerleştirilir. Eser elementleri içeren çözelti kolondan geçirilerek, metal iyonlarının kolonda tutunması sağlanır. Çözelti içinde bulunan iyonlar temas ettikleri katı maddenin yapısında bulunan aynı yüklü iyonlarla yer değiştirir. Reçinedeki metaller sıyrılarak eser elementler tayin edilir. İyon değiştirici seçiminde fonksiyonel grupların seçimliliği, değişirme kapasitesi, değişirme hızı, iyon değiştiricinin rejenerasyonu ve uygun elüent kullanılması dikkat edilecek hususlardır [43].

1.2.3. Elektrolitik Biriktirme

Elektroliz, eser miktardaki metallerin, çeşitli çözeltilerden ayrılması için de uygun bir yöntemdir. Elektrot türü ve şekli, elektroliz hücresi, elektrolit ve örneğin bileşimi ve diğer deneysel değişkenler bir elementin elektrolitik biriktirilmesine büyük ölçüde etki eder. Eser elementlerin zenginleştirilmesinde, potansiyel kontrollü elektroliz yönteminin yanısıra en çok kullanılan diğer bir yöntem de, sıyırma yöntemleridir.

Bu yöntemde zenginleştirilmek istenen element çözeltilisine bir elektrot (genelde Pt) daldırılır ve uygun sabit bir potansiyel belirli bir süre uygulanarak element elektrot yüzeyine toplanır. Toplanan element NAA ve AAS gibi yöntemlerle tayin edilir. Analiz Faraday' ın elektroliz kanununa dayanır ve toplam madde miktarı aşağıdaki formülle (6) verilir.

$$m = \frac{E.I.t}{F} \quad (6)$$

m = çözeltiliye geçen veya çözeltiden biriktirilen iyonların gram olarak kütlesi

E = elementin eşdeğer kütlesi

I = uygulanan akım şiddeti (amper)

F = Faraday sabiti (96487 coulomb eşdeğer gr⁻¹)

t = Sistemden geçen akım süresi (saniye)

Katotta toplanma süresi, hazırlanan model çözeltilerden elde edilen süre baz alınarak hesaplanır [44].

1.2.4. Uçurma

Yöntem kolaylıkla uçucu bileşiklerine dönüştürülebilen ve kolay uçucu bazı elementler için son derece uygundur. Metallerin uçurma ile zenginleştirilmeleri inorganik eser analizde yaygın değildir. Bu yöntemde eser element ile matriks arasında uçuculuk farkının büyük olması gerekir. AAS, AES ve AFS'de kullanılan hidrürüne çevirme (As, Se, Sb, Te için), ark AES'de kullanılan taşıyıcı destilasyonu uçuculuk farkından yararlanılarak yapılan ayırma yöntemlerindedir.

1.2.5. Birlikte Çöktürme

Bu yöntemde büyük yüzey alanına sahip olan organik ve inorganik karakterli çökelek oluşturarak, eser elementlerin bu çökeleklerin üzerine adsorplanması sağlanır. Çöktürme yönteminde eser bileşenler tek başına ayrılabilirdiği gibi ana bileşenler de ayrılabilir. Çökeltme pH'sı denetlenerek seçicilik artırılır.

Birlikte çöktürme ile eser elementlerin ayrılmasında kollektör adı verilen taşıyıcılar kullanılır. Örnek çözeltiye yeterli miktarda çökelek oluşumu için gerekli olan taşıyıcı ilave edilmelidir. Çökeleğin oluşumu sırasında istenilen eser elementler çökelek üzerine adsorplanır.

Taşıyıcının adsorplayıcı özelliğinden yararlanılarak eser metal iyonlarının hem ortam bileşenlerinden ayrılması hem de deriştirilmesi sağlanır [45]. Girişim yapabilecek iyonların adsorpsiyonunu engellemek için taşıyıcı miktarının fazla olmaması gerekmektedir. 50–200 mL örnek için 5–10 mg taşıyıcı kullanılır. Çöktürme işleminden sonra çökelek ve çözelti süzme ile birbirinden ayrılır. Uygun bir analiz tekniği ile elementlerin tayini yapılır.

Bu yöntemin temelini oluşturan birlikte çöktürme olayı, çökeleğin çok saf elde edilmesi istendiği zaman istenmeyen bir durumken, eser elementlerin zenginleştirilmesinde tercih edilen bir olaydır. Ortamdaki bileşenlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlı olarak bir toplayıcı üzerinde eser elementlerin birikmesi;

- adsorpsiyon,
- izomorfik karışık kristal oluşumu,
- karışık kimyasal bileşiklerin oluşumu,
- mekaniksel katılım

şeklinde olabilir. Bazen hepsi beraber de olabilir.

Her ne kadar birlikte çöktürme tekniği zenginleştirmede uygun bir yöntem olarak görülse de ne yazık ki mekanizması sanıldığı kadar basit yürümektedir. Çünkü analit taşıyıcı ile sadece adsorpsiyon ile tutunmaz çünkü bunun yanında hapsolme, mekanik sürüklenme, gibi olaylarda gerçekleşmektedir [46,47].

1.2.6. Katı Faz Ekstraksiyonu

Günümüze kadar AAS, AES, NAA ve spektrofotometrik aletlerle kombine olmuş aktif karbon ile zenginleştirme yöntemi başarı ile uygulanmaktadır. Ancak bu yöntemin iki

dezavantajı vardır. Birincisi; eluasyon tekniğine daha az uygun olması, ikincisi çok saf aktif karbon elde etme güçlüğüdür. Bu sebeple son yıllarda, aktif karbona alternatif olarak, çeşitli reçineler adsorban olarak kullanılmaktadır. Kullanılan adsorbanların en önemlisi ve yaygın kullanılanı Amberlit türü reçinelerdir. Bunlar gözenekli ve geniş yüzey alanına sahip polimerik reçinelerdir. Bu adsorbanlar ile kolon tekniği daha yaygın kullanılmaktadır. Yöntemin temeli kısaca şu şekildedir: Bir kolona yerleştirilmiş ve pH gibi ortam şartları ayarlanmış katı faz üzerinden belli akış hızında geçirilen örnekte bulunan analit ve matriks bileşenleri, analitin kolonda tutunup matriks iyonu ya da moleküllerinin tutunmaması ile birbirinden ayrılmış olur. Kolonda kalabilecek matriks bileşenleri, kolonun yıkanmasıyla uzaklaştırılır. Analit ise belli hacimde elüent çözeltisi (genellikle seyreltik asitlerin sulu veya organik çözücülü çözeltileri) kullanılarak bir kaba elüe edilir. Elüat (elüe edilmiş analit çözeltisi) hacmi örnek hacminden az ise bu durumda zenginleştirme de yapılmış olur [48].

Bu çalışmada katı faz ekstraksiyonu ile zenginleştirme yöntemi kullanılmış ve detaylı anlatımı bölüm 1.4. 'de verilmiştir.

1.3. Zenginleştirme Yöntemlerindeki Sınırlamalar

Küçük derişimlerdeki eser elementlerin deriştirilmesinde karşılaşılan bazı sınırlamalar vardır. Bunlardan bazıları şöyle sıralanabilir:

1.3.1. Kirlilik

Ayırma işlemleri sırasında tayini yapılacak örneğe farklı kaynaklardan analit içeren yabancı maddeler girebilir. Kontaminasyon adı verilen bu olay, eser analizde karşılaşılan önemli problemlerden birisidir. Kullanılan kaplar, reaktifler, ayırma için kullanılan diğer cihazlar hatta laboratuvar atmosferi bu tür kirlenmeye neden olabilir. Kirliliği belirleyebilmek için örnek kullanılmadan ayırmanın bütün adımları gerçekleştirilerek kör denemeler yapılır.

1.3.2. Örnek Miktarı

Tayini yapılacak örnek miktarı, örnekleme ve işlem güçlükleri nedeni ile sınırlıdır. Örneğin büyüklüğü, kullanılan yöntem kadar istenilen eser elementlerin derişimlerine de

bağlıdır. ppm veya ppb düzeyindeki eser elementlerin tayininde kullanılan örnek miktarı 0,1–10 gramdır. Bu sıvı örnek için genelde 10–1000 mL'dir.

1.3.3. Eser Element Kaybı

Zenginleştirme esnasında elementlerin bir kısmı kayba uğrayabilir. Bu kayıplar zenginleştirme yöntemleri sırasında meydana gelebilen buharlaşma, dikkatsiz çalışma, tam olmayan ayırma, çalışmada kullanılan malzemenin çeperlerinde kuvvetli adsorpsiyon sonucu oluşabilir. Bu faktörler bağıl hatanın yüksek olmasına neden olurlar.

1.3.4. İşlem Karmaşıklığı ve Hız

Analit derişimi düştükçe, ön işlemlerin uygulanması sırasında çeşitli problemlerle karşılaşılır. Ayrıca, yapılan işlemlerin sayısının artması tekniği daha da karmaşık hale getirebilir. Bu durumda hem zaman kaybına hem de fazla reaktife ihtiyaç duyulmasına neden olur. Fazla reaktifin kullanılması ise kirlilik riskini arttırır. Bu nedenle analiz sırasında işlem basamakları amaca yönelik olarak mümkün olduğunca az tutulmalı ve hızlı olunmalıdır [49, 50].

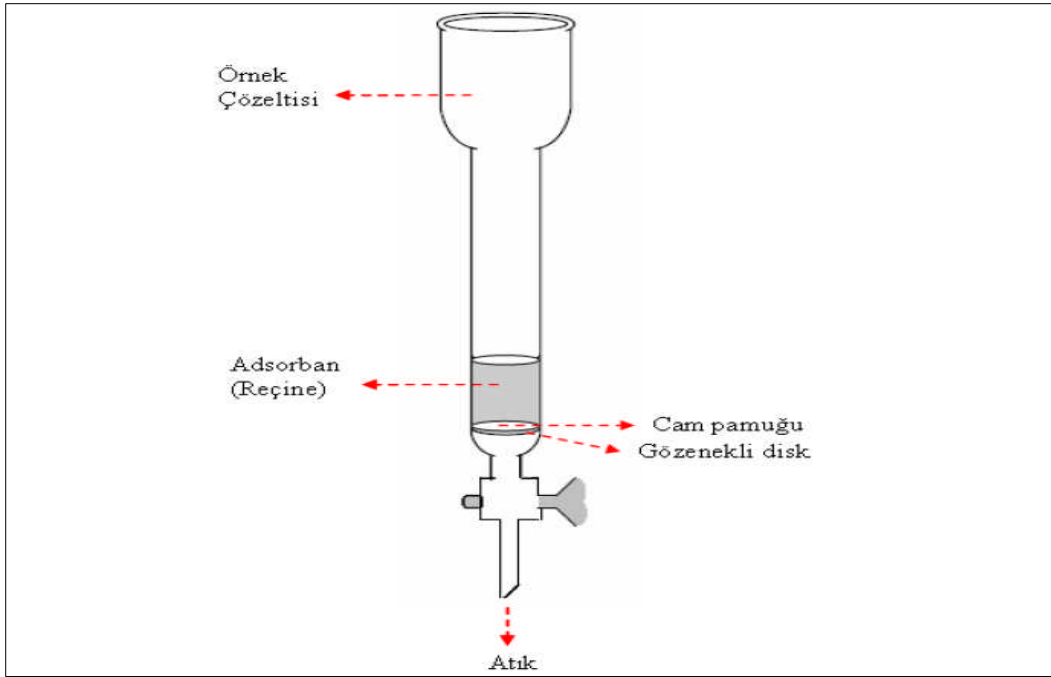
1.4. Katı Faz Ekstraksiyonu

Kimyasal analizi yapılacak olan plazma, serum, idrar gibi biyolojik; su, toprak, hava gibi çevresel ve gıda, farmasotik ürünler gibi çeşitli numuneler, genellikle aranan maddenin dışında birçok bileşenin yer aldığı karışık bir matriks içerirler. Bu nedenle kompleks matrikslerdeki eser elementlerin bu ortamlardan ayrılması ve deriştirilmesi çok önemli bir basamaktır. Ayırma işlemi ile analitin analizine bozucu etki yapabilecek veya analiz cihazlarının kirlenmesine neden olabilecek kirliliklerin uzaklaştırılması sağlanır [51]. İşte bu sebeple çeşitli kimyasal yöntemler geliştirilmiştir. Bunlar arasında adsorpsiyona dayalı katı faz ekstraksiyonu metodu en çok tercih edilen zenginleştirme metodlarından biridir [52,53].

Sıvı-sıvı ekstraksiyon uygulamaları, fazla miktarda çözücü harcanması, çok zaman alması ve maliyetinin yüksek maliyetli olması gibi dezavantajları bulunmaktadır. Ayrıca bu uygulama da çözücünün yeterince uzaklaştırılmaması ve duyarlı kantitatif sonuçlar elde edilememesi gibi istenmeyen durumlarda olabilmektedir. Bu metoda alternatif olarak,

1970'li yıllarda katı faz ekstraksiyon yöntemi (SPE) geliştirilmiştir [54,55]. Bu yöntem günümüzde de yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu yöntem, sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemine göre daha az çözücü ile daha hızlı ve kolay bir şekilde yapılabilir. Bunun yanında daha yüksek geri kazanım oranları elde edilebilmektedir.

Katı faz ekstraksiyon tekniği aynı zamanda katı-sıvı ekstraksiyon tekniği olarak da adlandırılır. Bu yöntem düşük derişimli analitlerin zenginleştirilmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. SPE'nin temel prensibi, sulu fazdaki metallerin katı fazın aktif tarafına alınmasıdır. Transfer işleminin yapılabilmesi için uygun optimum şartların belirlenebilmesi gerekir. Sistem; su (sıvı faz) metal iyonu ve adsorban olmak üzere üç önemli bileşenden oluşmaktadır. Metal iyonları adsorban üzerine tutunduktan sonra, uygun bir elüent kullanılarak elüe edilirler. Kısaca katı faz ekstraksiyonu (SPE), ekstraksiyon kolon veya disklerine çeşitli tutucu maddelerin doldurulması ve sıvı örneklerini istenmeyen bileşenlerden ayırma (temizleme), yoğunlaştırma ve ileriki analiz aşamaları için örnek matriks yapısının değiştirilmesi amaçlarıyla hazırlanmış olan kolon (Şekil 3.) ve disklerden geçirilmesi esasına dayanmaktadır.



Şekil 3. Katı faz ekstraksiyonu (SPE) kolonu

Sıvı örneğin kolondan geçirilmesi, yerçekimi vasıtasıyla (manual) gerçekleştirilebildiği gibi, zaman kaybının önüne geçmek amacıyla vakum manifoldları

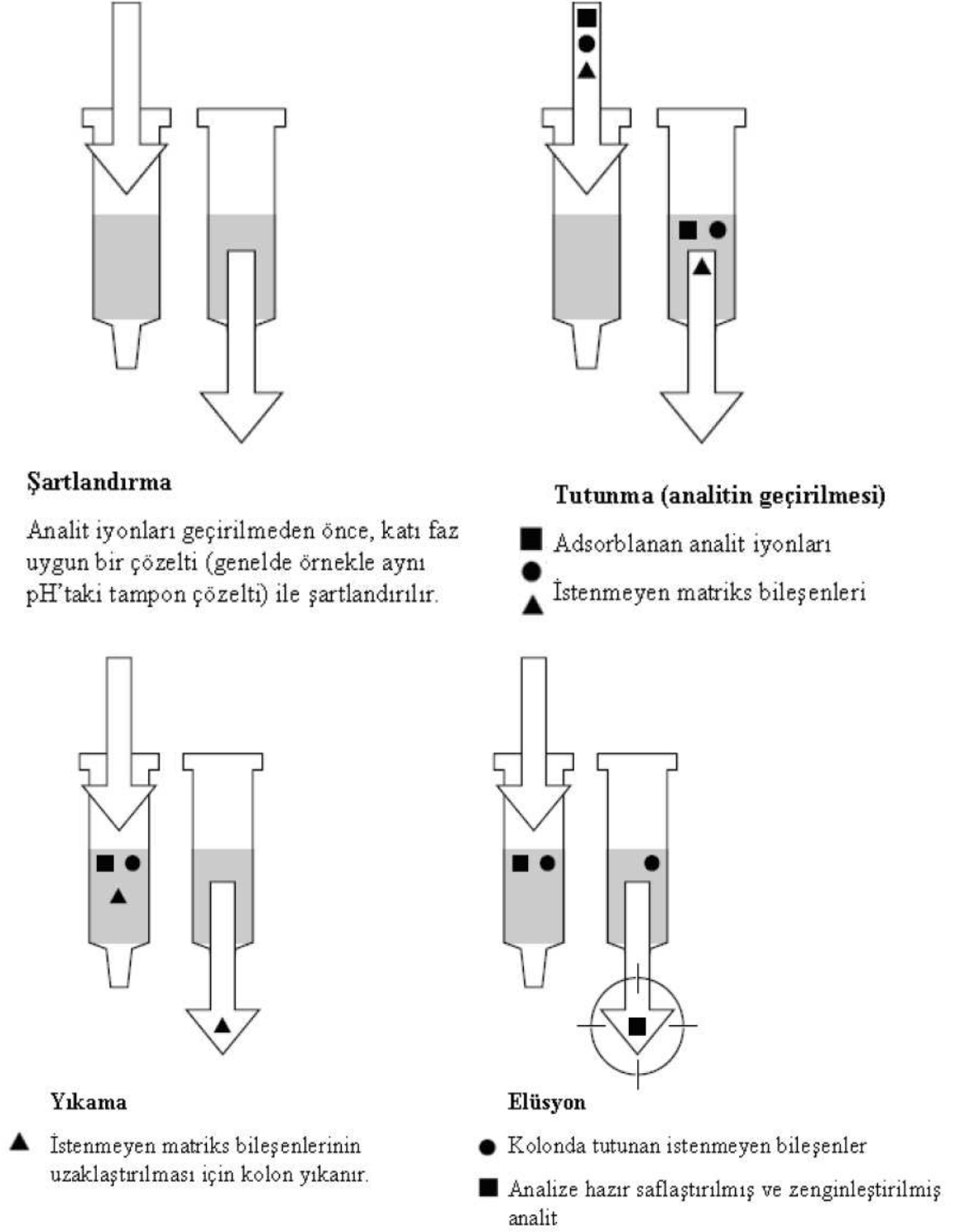
yardımıyla da yapılabilir. Son yıllarda aynı prensiple çok daha düşük miktarda örneğin uygulandığı çok sayıda kuyucuk içeren SPE plakaları da kullanılmaktadır [56–58]. Şekil 3’de klasik bir SPE kolonunun yapısı, disk ve plakaları görülmektedir.

SPE metodunda kolondan geçirilme sırasında örnek molekülleri ile tutucu madde arasında kimyasal bir etkileşim meydana gelir. Katı faz özütleme metodunda, analit iyonları kolondan geçerken adsorban ile arasında kimyasal bir etkileşim meydana gelir. Bu etkileşim iki şekilde gerçekleşebilir. Birinci yöntemde analiz edilecek bileşen adsorbana bağlanarak kolon içinde tutunurken, çözelti ve istenmeyen bileşenler bu madde ile herhangi bir etkileşime girmezler. Daha sonra istenmeyen bileşenler uygun yıkama çözeltisi ile yıkanarak uzaklaştırılırken, adsorbana tutunmuş analit iyonları uygun bir çözelti yardımıyla çözülerek alınır. Böylece analit iyonları uygun bir elüent ile elüe edilerek, hem daha uygun bir ortam içine alınmış, hem de deriştirilmiş olurlar. Daha az tercih edilen ikinci yöntemde ise, istenmeyen madde adsorban ile etkileşerek kolonda tutunur. Özellikle atık yağlar gibi matriksten ayrılması zor olan maddelerin analizinde kullanılan bu yöntemde, matriksteki istenmeyen bileşenler adsorban tarafından tutulur. Asıl aranan madde ise adsorban ile herhangi bir etkileşime girmez. Daha sonra uygun bir çözelti yardımıyla çözülerek toplanır. Burada adsorban filtre görevi görür.

Katı faz ekstraksiyon yöntemi dört basamaktan oluşmaktadır. İlk basamakta; katı faz uygun bir çözücü (şartlandırıcı) ile yıkanarak hem istenmeyen safsızlıklar giderilmiş olur, hem de dolgu maddesinin ıslanması sağlanır. Şartlandırma işlemi, kolondan uygun madde geçirilerek tutucu maddenin aktif hale getirilmesi ve matriksteki maddeler ile tekrarlanabilir etkileşim için gerekli ortamın sağlanabilmesi amacıyla yapılmaktadır. Polar olmayan tutucu maddeler, kolon hacminin 2–3 katı miktarda suyla karışabilen metanol, tetrahidrofuran, izopropanol gibi polar çözücüler ile; polar tutucu maddeler ise polar olmayan çözücülerle şartlandırılmaktadır [59]. Bu amaçla genel olarak metil alkol, su ve ardından örnekle aynı pH’daki tampon çözeltiler kullanılır. İkinci basamakta; örnek yer çekimi kuvvetiyle ya da pompa vasıtasıyla kolondan geçirilir. Örneğin kolondan akış hızının, analitlerin etkin olarak tutunmasını sağlayacak kadar yavaş, zaman kaybına neden olmayacak kadar hızlı olmalıdır [60].

Üçüncü basamakta, zayıf bir elüsyon özelliği gösteren uygun bir çözücü ile katı faz yıkanarak, katı faz üzerinde olabilecek matriks iyonları uzaklaştırılmış olur. Dördüncü basamakta; kolondan uygun bir elüent ile geçirilerek, analit iyonları elüe edilir. Elüsyon için genelde şelatın yapısını bozan ve eser elementi serbest hale getiren bir asit

kullanılmaktadır [61]. Eğer ortamda, katı faz üzerinde analitten daha kuvvetli bir şekilde tutunabilecek türler varsa, elüsyondan önce uygun bir çözücü ile yıkanarak uzaklaştırılır (Şekil 4).



Şekil 4. Katı faz ekstraksiyon (SPE) yöntemi

En önemli inorganik bazlı adsorbanlar; silika jel, gözenekli cam, C₁₈ başlı silikajel, floorisil alumina ve diğer inorganik oksitlerdir. İnorganik bazlı adsorbanlarda istenmeyen yapılar oluşabildiği için organik bazlı adsorbanlar daha yaygın olarak kullanılır. Organik bazlı olanlar polimerik olan ve polimerik olmayan adsorbanlar olmak üzere ikiye ayrılırlar. Polimerik olanlar eser element çalışmalarında daha çok kullanılmaktadır. Polimerik olmayan organik bazlı adsorbanlara örnek olarak, aktif karbon, naftalin ve grafit örnek olarak verilebilir. Polimerik olan organik esaslı adsorbanlara ise, polistiren divinilbenzen, polimetilmetakrilat divinilbenzenvinil, prolidin ve poliüretan polimerleri örnek olarak verilebilir. Bunlar eser analizlerde yaygın olarak kullanılan polimerik adsorbanlardandır.

SPE metodunda ayrılma işleminin gerçekleşmesi için tutucu madde ve çözücüler büyük önem taşımaktadır. Tablo 1.'de SPE için tutucu kimyasal maddeler (adsorbanlar) ve kapalı formülleri, Tablo 2.'de ise SPE metodunda sıklıkla kullanılan çözücüler ve su ile karışabilme özellikleri görülmektedir [62, 63].

Tablo 1. Katı faz ekstraksiyonu adsorbanları

Adsorban	Formülü
Silika jel	SiOH
Alumina	Al ₂ O ₃
Florisil	MgSiO ₃
Oktadesil	(CH ₂) ₁₇ CH ₃
Oktil	(CH ₂) ₇ CH ₃
Etil	CH ₂ CH ₃
Siyano	CN
Fenil	C ₆ H ₅
Sikloheksil	C ₆ H ₁₁
Amino	NH ₂
Diol	COHCOH
Aromatik sülfonilik asit	C ₆ HSO ₃ H
Karboksilik asit	R-COOH

Tablo 2. Katı faz ekstraksiyonunda sıklıkla kullanılan çözücüler

Polarite	Çözücü	Suyla karışabilme
A polar	Hekzan	Hayır
↓	İzooktan	Hayır
↓	Petrol eteri	Hayır
↓	Siklohekzan	Hayır
↓	Karbon tetraklorür	Hayır
↓	Kloroform	Hayır
↓	Metilen klorür	Hayır
↓	Tetrahidrofuran	Evet
↓	Dietil eter	Hayır
↓	Etil asetat	Zayıf
↓	Aseton	Evet
↓	Asetonitril	Evet
↓	İzopropanol	Evet
↓	Metanol	Evet
↓	Su	Evet
Polar	Asetik asit	Evet

Eser elementlerin bu adsorbanlara tutunabilmesi için örnek çözeltisine ligand ilave edilip metal şelatları oluşturulur ve bu metal şelatları adsorbandan geçirilir. Ayrıca adsorbanın yüzeyi ligantlarla etkileştirilerek metallerin bu adsorban üzerinde tutunması sağlanır. Bunlar; kimyasal immobilizasyon ve fiziksel adsorpsiyonla (dozurma) olur.

Kimyasal immobilizasyonda adsorbanın yüzeyindeki gruplarla organik bileşikler arasında kimyasal bağ oluşur. Fiziksel adsorpsiyonda organik bileşik doğrudan adsorbanın yüzeyindeki gruplara adsorbe olur. Bu teknikte, öncelikle şelat yapıcı, reçine ile etkileştirilerek reçine üzerinde tutunması sağlanır. Daha sonra metal çözeltisi bu adsorbandan geçirilerek, metallerin reçine üzerinde toplanması sağlanır. Uygun eluasyon vasıtaları kullanılarak reçine üzerinde tutunan metal şelatları elüe edilir.

Metallerin ekstrakte edilebilir türlerinin oluşabilmesi için, kompleksleştirici reaktiflerle (ligant) metal şelatları oluşturulur. Kompleks oluşumunda, ligantlar metalin boş orbitallerine elektronlarını verir. Böylece metal iyonu lewis asiti, ligant ise lewis bazı

olarak davranır. Kompleks oluşurken, metal iyonu inert veya soy gazın kararlılığına ulaşmaya çalışır. Metal ile ligant arasında oluşan bağın sayısına koordinasyon sayısı denir. Metalin koordinasyon sayısı katyonun elektronik yapısına ve merkez atom ile ligant arasındaki bağlanmanın doğasına bağlıdır.

Şelat bileşikleri, organik bileşiklerle metal iyonları arasında olur. Oluşan kompleks nötr olabildiği gibi yüklü de olabilir. Organik bileşiklerde bulunan fonksiyonel gruplar asidik, bazik ya da yüksüz olabilir. Şelatlar, renkli olmaları nedeniyle fotometrik tayinlerde de kullanılmaktadır.

Adsorblanan madde miktarı, katı maddenin yüzey büyüklüğüne ve gözenek çapına bağlı olarak değişir. Adsorbsiyon olaylarında adsorban maddenin özelliği önemli olduğu kadar adsorblanan maddenin elektriksel yükü, polaritesi, iyon ve molekül çapları, kullanılan çözücünün özelliği, çözücü ve adsorban arasındaki etkileşimler de önemli diğer faktörlerdendir [64–66].

1.4.1. Katı Faz Ekstraksiyon Teknikleri

Katı faz ekstraksiyonu yönteminde adsorbsiyon işlemi, batch (statik metod) ve kolon yöntemi (dinamik metod) olmak üzere iki farklı şekilde uygulanır.

1.4.1.1. Batch Tekniği

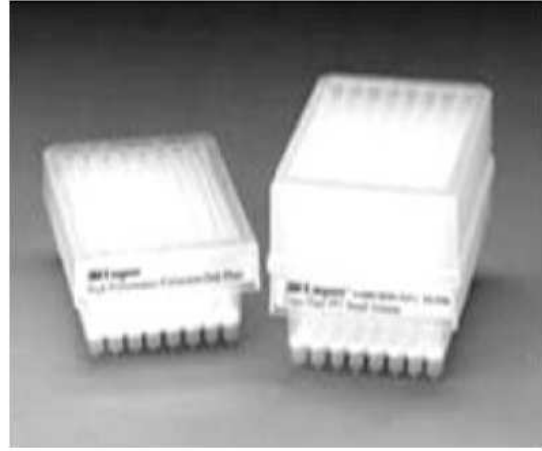
Bu yöntemde, içinde analit bulunan çözeltiliye adsorban ilave edilerek mekanik veya ultrasonik olarak karıştırma yapılır. Tutunma olayı gerçekleştirildikten sonra katı faz, dekantasyon ya da filtrasyon ile ayrılır. Katı madde üzerinde tutunmuş eser elementler uygun bir çözücü ile desorbe edilerek tayinleri yapılabildiği gibi, süzme işleminden sonra katıda tutunan analitlerin analizleri X–Işınları difraksiyonu, nötron aktivasyonu ve AAS gibi yöntemlerle doğrudan yapılabilir. Batch yöntemi dağılma katsayıları büyük olan eser elementlerin zenginleştirilmesinde daha yaygın olarak kullanılır. Bu tekniğin kullanılabilmesi için analitin dağılma katsayısı çok büyük olmalıdır.

1.4.1.2. Kolon Tekniği

Katı faz ekstraksiyon yöntemlerinden kolon yöntemi, batch yöntemine göre daha yaygın olarak kullanılır. Bu yöntemde genellikle 0.5–1 cm çapında, 10–15 cm uzunluğunda musluklu mini kolonlar kullanılır. Eser metalleri tutacak olan adsorban kromatografik kolona doldurulur. Örnek çözeltisi kolondan geçirilmeden önce, yaklaşık 5–10 mL örnek çözücüsüne benzer bir çözeltinin geçirilmesi ile şartlandırılır. Hazırlanan kolondan örnek çözeltisi geçirilerek eser elementlerin kolonda tutunması sağlanır. Eser elementi içeren çözeltinin pH ayarlaması, uygun şelatlaştırıcının eklemesi vb. gibi gerekli ön işlemleri yapıldıktan sonra kolondan geçirilerek metal iyonlarının adsorban üzerinde tutunmaları sağlanır. Adsorban üzerinde tutunmuş istenmeyen maddeler varsa uygun bir çözelti kullanılarak yıkanarak uzaklaştırılır. Burada kullanılan çözücü, analiti etkilemeden sadece matriks bileşenlerini önemli ölçüde desorbe edebilmelidir. Katı faz üzerinde adsorblanan analit iyonları, kolondan elüent denilen uygun bir çözücünün geçirilmesi ile daha küçük bir hacme alındıktan sonra analit derişimi tayin edilir.



a) Çeşitli ticari SPE şırınga ve diskleri



b) SPE mikroplakaları

Şekil 5. Katı faz ekstraksiyon tekniklerinde kullanılan şırınga disk ve mikroplakalar

Adsorbanlar farklı şekillerde paketlenir. Bunlar adsorban dolgulu mini kolonlar, kartuşlar, şırınga, diskler ve mikroplakalardır (Şekil 5.). Kolon yöntemi, temel olarak bunlar çeşitli adsorban maddelerin doldurulması ile gerçekleştirilir. Mini kolonlar çeşitli örneklerde bulunan eser elementlerin ekstraksiyonu için yaygın olarak kullanılır. İstenilen adsorbannın kullanılmasını sağladığı için avantajlıdır. Şırıngalar, polipropilen veya polietilen malzemeden yapılmış ve farklı fonksiyonel gruplar içeren adsorbanlarla

doldurulmuştur. Tek kullanımlık olmaları kontaminasyon riskini ortadan kaldırır. Şırıngalar 1 mL–25 mL arasında 50 mg ile 10 g aralığında olabilmektedir. Toplam hacmi artırmak için şırıngaların üzerine rezervuar konmalıdır. Bu sistemlerin en büyük dezavantajı örnek geçiş oranı ve adsorbe olan matriksi bloke edememeleridir.

1.4.2. Katı Faz Ekstraksiyonunda Maddelerin Ayrılma Prensipleri

SPE metodunda maddelerin birbirinden ayrılması, analizi yapılacak maddenin molekülleri ile tutucu maddedeki etkin gruplar arasındaki moleküller arası etkileşimler sayesinde açıklanır. Analizi yapılacak madde molekülleri tutucu maddelerdeki etkin gruplara iyonik, hidrojen, dipol–dipol, dipol–indüklenmiş dipol ve indüklenmiş dipol–indüklenmiş dipol (van der Waals) bağları ile bağlanır. Bu şekilde aranan madde, matriksteki istenmeyen bileşikler ve çözücüler birbirinden ayrılmış olur.

SPE metodunda kromatografik yöntemlere benzer şekilde, analiz edilecek madde, çözücü ve tutucu maddelerin özelliklerine göre çeşitli ayırma mekanizmaları rol oynar. Belli başlı ayırma mekanizmaları olarak normal faz, ters faz, iyon değişim (katyonik ve anyonik değişim) ve moleküler eleme (size exclusion) sayılabilir.

Normal faz; polar bileşiklerin polar olmayan matrikslerden ayrılması işlemidir. Şartlandırma aşaması polar olmayan çözücüler, toplama aşaması ise daha polar çözücüler yardımıyla gerçekleştirilir. Bu yöntemde en fazla kullanılan tutucu madde silikadır. Florosil ise pestisitler için en uygun tutucu maddedir. Karbonhidratça zengin bazı aşırı polar örnekler için ise silika, alumina gibi tutucu maddelere çeşitli grupların eklenmesi ile elde edilen siyano, diol ve amino grubu tutucu maddeler tercih edilmektedir. Bu maddelerdeki polar gruplar, polar olmayan organik çözücüler (hekzan/dietileter gibi) içerisindeki orta derecede polar olan örnek moleküllerini tutarlar.

Ters faz, tutucu madde polaritesinin örnek çözücüsünden daha düşük olduğu sistemdir. Oktadesil (C₁₈) bu teknik için en fazla kullanılan madde olmakla birlikte, oktil (C₈), sikloheksil, bütül, fenil ve siyano da çeşitli örnekler için seçici olmaları nedeniyle tercih edilirler. Ters faz, klinik ve çevresel örneklerdeki organik kalıntıların analizinde çok yaygın şekilde kullanılan bir ayırma tekniğidir.

İyon değişim, özellikle asit ve bazların matriksten elde edilmesi amacıyla kullanılan ve iki molekül arasındaki iyonların karşılıklı değişimi esasına dayanan bir tekniktir. SO₃⁻ ve –NH(CH₃)₃ gibi etkin gruplar bağlanmış aşırı polar silika benzeri tutucu maddeler iyon

değişim için uygundur. SO_3^- grubu, örnek çözeltisinden aranan temel maddelerin ayrılması için kuvvetli katyonik değişimi (SCX, strong cation exchanger), $-\text{NH}(\text{CH}_3)_3$ grubu ise asitlerin bağlanması için kuvvetli anyonik değişimi (SAX, strong anion exchanger) sağlamaktadır. İyon değişim tekniğinde pH, zıt yüklü olma, iyonik kuvvet, organik çözücünün özelliği ve örneğin kolondan geçiş hızı gibi faktörler önem taşımaktadır. Başarılı bir iyon değişiminin sağlanabilmesi için, tutucu madde ile analiz edilecek maddenin zıt yüklerde olması ve örnek çözeltisindeki zıt iyon yoğunluğunun düşük olması gerekmektedir.

Moleküler eleme tekniğinde ise dekstran jel gibi maddeler, içerdikleri gözenekler (porlar) sayesinde örnek çözeltisi içerisindeki maddelerin molekül büyüklüklerine göre ayrılmasını sağlar. Böylece büyük maddeler ayrılırken, küçük molekül kütleli maddeler kolonda kalmakta ve bu şekilde ayırım gerçekleşmektedir. Bu teknikte, ideal olarak maddelerin tutulması ya da diğer moleküler etkileşimlerin olmaması istenir. Moleküler eleme, genellikle bağlı olmayan radyoizotopların ve protein çözeltilerinden tuzların ayrılmasında kullanılan bir tekniktir.

Karışık matrislerden analizi yapılacak maddelerin istenilen düzeyde ayrılarak, ideal bir zenginleştirme işlemi gerçekleştirilmesi için doğru ayırım tekniğinin kullanılması çok önemlidir.

1.4.3. Katı Faz Ekstraksiyonunun Avantajları

SPE metodunun diğer örnek hazırlama yöntemlerine, özellikle sıvı-sıvı ekstraksiyona kıyasla daha fazla tercih edilmesinin nedenleri ve önemli avantajlı yönleri şu şekilde özetlenebilir:

- SPE metodu klasik sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemine göre 2/3 kat daha hızlı sonuç verir ve örnek hazırlama süresinin oldukça kısılmasını sağlar.
- Zenginleştirme faktörü daha yüksektir (Zenginleştirme faktörü, bir analitin orijinal örneğe göre kaç kez daha derişik hale getirildiğinin ölçüsüdür).
- SPE, çok pratik ve bütün laboratuarlarda kolaylıkla uygulanabilir bir metottur.
- Bu yöntemde daha az çözücü ve ayıraç madde kullanıldığından daha ekonomik bir örnek hazırlama yapılabilir.

- Geri kazanım (recovery) oranı yüksektir ve istenilen yoğunlukta örnekler elde edilebilir. En az düzeyde örnek transferi yapıldığından yüksek geri kazanımlar ile yüksek yoğunluk ve saflıkta örnekler elde edilebilmektedir.
- Örnek, tutucu madde ve çözücüler arasında çapraz bulaşma riski düşük olduğundan yüksek doğrulukta sonuçlar alınabilir.
- Düşük miktarda örnek işlendiğinden sıvı-sıvı ekstraksiyondaki gibi emülsiyon oluşma problemi yoktur.
- SPE metodunda en az düzeyde evaporasyona ihtiyaç duyulduğundan kararsız örnek oluşumu nadirdir.
- Çok sayıda örneğin aynı anda ve tekrarlanabilir şekilde işlenebilmesine olanak sağlayacak şekilde çok kolay otomasyon sağlanabilir.
- Çözücü ve örneklerin az miktarlarda kullanılmasından dolayı zehirli maddelerle temas daha azdır ve ayrıca daha az cam malzeme kullanılması nedeniyle analizi yapanlar için oldukça güvenli bir metottur.
- En önemlisi de çevreye zarar vermemesidir. Sıvı-sıvı ekstraksiyon tekniklerinde kullanılan organik çözücü miktarı daha da fazladır. Büyük miktarda organik çözücülerin kullanılması önemli çevresel sorunlar doğurabilir. Organik çözücünün buharlaşması sonucunda oluşan organik buharlar çevre kirliliğine neden olabilir. Katı faz ekstraksiyon tekniğinde kullanılan çözücü miktarı çok az olduğundan çevreyi kirlileme riski daha düşüktür.

1.4.4. Katı faz Ekstraksiyonunun Başlıca Kullanım Alanları

Katı faz ekstraksiyon metodu, özellikle çevre ve gıda, analitik biyokimya, farmasotik biyoanaliz, toksikoloji ve adli tıp, kozmetik, organik sentez vb. alanlarında yaygın olarak kullanılan metodlardan birisi haline gelmiştir. Farmakoloji ve toksikoloji bilimleri kapsamında gıda numuneleri; su, toprak gibi çevresel; kan, serum, idrar gibi biyolojik örneklerdeki kirleticiler ile ilaç ve zehir analizleri katı faz ekstraksiyon tekniğinin en önemli kullanım alanlarıdır. Bunların yanı sıra, içerdikleri kimyasal ve biyolojik kirleticilerin tespit edilmesinde de kullanılan önemli bir metottur.

SPE çevresel örneklerden en çok sudaki organik kirleticilerin analizinde kullanılmaktadır. Su içerisinde $\mu\text{g L}^{-1}$ ve daha alt düzeylerde birçok organik kirletici bulunmaktadır ve bu maddelerin saptanabilmesi için çok düşük tayin sınırlarına ulaşılması

gerekmektedir. SPE metodu, sudaki kirleticilerin analizinde diğer zenginleştirme yöntemlerine göre daha yoğun ve daha saf süzüntü oluşturabilmesi ve yüksek geri kazanım oranlarına sahip olması nedeniyle tercih edilmektedir. SPE'nin zenginleştirme amacıyla kullanıldığı su kirleticileri arasında organik klorlu ve organik fosforlu pestisitler, PCB'ler, anilinler, fenolik bileşikler, organik azot ve nitro-aromatik maddeler sayılabilir [67–70].

Günümüzde en etkili zenginleştirme yöntemlerinden biri olan katı faz ekstraksiyon tekniği özellikle ilaç ve diğer farmasotik maddelerin analizlerinde en fazla kullanılan yöntemlerin başında gelmektedir. Bilindiği gibi ilaç geliştirme aşamalarının önemli bir basamağı; ilaç ve metabolitlerinin vücut sıvılarındaki seviyelerinin tespit edilmesidir. Bunun yanında tedavi etkinliğinin takibi amacıyla da biyolojik örneklerde ilaç miktarının analizi önem taşımaktadır. Özellikle yüksek geri kazanımlara sahip olması, daha saf süzüntüler elde edilebilmesi ve çok sayıda örneğin kısa zamanda işlenmesine olanak verecek şekilde otomasyon sağlayabilmesi nedeniyle hemen hemen bütün ilaç ve benzeri maddelerin analizinde SPE yaygın olarak kullanılmaktadır.

İdrar, kan, serum, safra, mide, karaciğer, beyin gibi biyolojik örneklerde ilaç düzeylerinin tespiti günümüzde katı faz ekstraksiyon tekniğinin en önemli kullanım alanlarından birisidir. Bunun yanı sıra son yıllarda pek çok tıbbi bitkinin ekstraksiyonunda da yaygın olarak kullanılan bir yöntem haline gelmiştir. Tablo 3–4'de belli başlı SPE tutucu maddelerin hangi bileşiklerin analizinde kullanıldığı özetlenmiştir.

Katı faz ekstraksiyon metodu, diğer yöntemlere göre sahip olduğu avantajların yanında özellikle polar, polar olmayan yapıda ve asidik, bazik veya nötral özellikte hemen her tür maddeye uygun adsorban bulunması nedeniyle toksikolojik analizlerde de tercih edilen yöntemdir.

Tablo 3. Önemli SPE adsorbanlarının kullanıldığı analiz uygulamaları

Adsorban	Formülü
Oktadesil(C ₁₈)	Polar olmayan bileşiklerin ters faz ekstraksiyonu: Asetaminofen, aminler, analjezikler, antiaritmikler, antikonvülzanlar, antiepileptikler, antibiyotikler, aromatikler, barbitüratlar, benzodiazepinler, kafein, karbonhidratlar, karboksilik asit, karotenoidler, kolesterol esterleri, esansiyel yağlar, yağ asitleri, gıda koruyucuları, fungusitler, hidrokarbonlar, hipnotikler, lidokain, yağlar, suda eriyen vitaminler, fenoller, fatelat esterleri, öncelikli öneme sahip kirleticiler (pestisitler, PAH'lar, PCB'ler), sedatifler, steroidler, sülfonamidler, yüzey gerilim düşürücüler, tetrasiklinler, teofilin, trisiklik antidepresanlar, trigliseridler
Oktil(C ₈)	Orta derecede polar bileşiklerin ters faz ekstraksiyonu: Öncelikli öneme sahip kirleticiler (pestisitler, PAH'lar, PCB'ler) ve oktildesil (C ₁₈) tarafından güçlü şekilde tutulan bileşikler
Fenil(C ₆ H ₅)	Polar olmayan bileşiklerin ters faz ekstraksiyonu: Az bulunan hidrofobik bileşikler
Siyano(CN)	Polar bileşiklerin normal faz ekstraksiyonu: Aminler, benzil alkol, suda eriyen vitaminler, PAH'lar, PCB'ler, pestisitler, fenoller, şeker alkolleri
Silika jel	Polar bileşiklerin adsorbsiyonu: Aflatoksinler, alkoller, aldehydler, alkaloidler, aminler, amino asitler, amfetaminler, antibiyotikler, antioksidanlar, aromatikler, barbitüratlar, karbonhidratlar, flavinoidler, herbisitler, heterosiklik bileşikler, hidrokarbonlar, hidrokortizon, indoller, insektisitler ve diğer pestisitler, ketonlar, yağlar, nitro-bileşikler, oligofeniller, organik asitler, peroksitler, fenoller, polipeptidler, porfirinler, steroidler, terpenler, doymamış bileşikler, vitaminler
Diol (COHCOH)	Polar bileşiklerin normal faz ekstraksiyonu (silika jel'e benzer şekilde): Proteinler, peptidler, sıvı yüzey gerilim düşürücüler

Tablo 4. Katı faz ekstraksiyonu adsorbanları ve kullanıldığı analiz uygulamaları

Amino (NH ₂)	Zayıf anyon değişim ekstraksiyonu: Karbonhidratlar, gıda koruyucuları, metaller, nükleotidler, peptidler, sakkaridler, steroidler, şekerler, vitaminler
Diamino	Zayıf anyon değişim ekstraksiyonu: Amino asitler, metaller
Aromatik sülfonik asit (C ₆ H ₅ SO ₃ H)	Güçlü kation değişim ekstraksiyonu: Amino asitler, katekolaminler, hormonlar, nükleik asit bazları, nükleosidler, pürinler, piramidinler, suda eriyen vitaminler

Gıdaların besin madde analizlerinin yanı sıra, içerdikleri kimyasal ve biyolojik kirlenmelerin tespit edilmesinde SPE önemli bir zenginleştirme metodudur. Özellikle fındık gibi mikotoksin kirliliği açısından önem taşıyan gıdalarda başta aflatoksinler ve diğer mikotoksinlerin, hemen hemen bütün bitkisel ve bal, süt, peynir gibi hayvansal gıdalarda ve bebek mamalarında pestisit ve PCB'lerin, et ve et ürünlerinde steroid hormon ve PAH'ların tespit edilmesi, bu alanda SPE metodunun kullanılmasına verilebilecek en önemli örneklerdir.

Zehirlenmelerde zehirleyici madde ile amaç dışı kullanılan opiat, kokain, amfetamin gibi ilaç ve diğer maddelerin belirlenebilmesi için bunların vücut sıvılarında tespit edilmesi gerekmektedir. Bu tip analizler, tam olarak ne arandığının bilinmemesi ve aranan maddelerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin aşırı değişkenlik göstermesi nedeniyle oldukça zahmetli ve zaman alıcıdır. SPE metodu, diğer örnek hazırlama yöntemlerine göre sahip olduğu avantajların yanında özellikle polar, polar olmayan yapıda ve asidik, bazik veya nötral özellikte hemen her tür maddeye uygun tutucu maddeler bulunması nedeniyle toksikolojik analizlerde en fazla tercih edilen örnek hazırlama yöntemidir.

1.4.5. Katı Faz Ekstraksiyonunda Yeni Eğilimler

İdeal bir SPE metodunun, asidik, bazik ve nötral maddeler için yüksek geri kazanım oranlarına sahip olması, ilaç ve metabolitlerinin biyolojik sıvılarda pg/mL düzeyinde izole edilebilmesine olanak vermesi, büyük hacimli örnekler için kolay otomasyon sağlayabilmesi, hızlı ve düşük maliyetli olması istenir. Bu ideal koşulların elde

edilebilmesi amacıyla; SPE materyal şekilleri, tutucu madde, otomasyon teknikleri ve yeni SPE prosedür yaklaşımları sürekli geliştirilmektedir.

SPE metodu kullanılmaya başlandıktan kısa bir süre sonra, 1978 yılında tek kullanımlık kartuşlara geçilmiş; bugünkü şırınga tipi kolonlar ise ilk olarak 1979 yılında kullanılmıştır. Bu tip kolonlar günümüzde de en popüler SPE ekipmanıdır ve son yıllarda yoğun olarak otomatik kontrol edilebilir hale getirilmeye çalışılmaktadır. Genel bir kural olarak, SPE kolonları daha temiz bir süzüntü elde edilebilmesi için medikal özellikte polipropilen ve polietilen materyalden imal edilmektedir. Kolonların en önemli dezavantajı örnek akış hızının düşük olması ve özellikle yüzey ve atık su analizlerinde bir ön filtrasyon işlemine ihtiyaç duyulmasıdır. Bu dezavantajların ortadan kaldırılması amacıyla son yıllarda diatoma toprağı (diatomaceous earth) içeren derin filtreler bir hücre şeklinde kolonlara entegre edilmektedir. Bu maddenin özel seçici geçirgenliği sayesinde hem ön filtrasyona gerek kalmamakta hem de akış hızı yükselmektedir.

İkinci en popüler şekil ise SPE diskleridir. SPE diskleri geniş süzülme alanları ve ince yapıları sayesinde yüksek örnek akış hızlarına sahiptir. Ancak örnekteki süspansiyon haldeki maddelerin geçmesi çok zor olduğundan klasik disklerde iyi bir ayırım her zaman sağlanamayabilir. Bu nedenle mikrofiber yapıda tutucu madde eklenmiş özel diskler imal edilmiştir. Bunun yanında kolonlardakilere benzer şekilde çok ince derin filtre içeren yeni diskler de mevcuttur ve bu disklerle 1 L yüzey suyu örneği, 5 dakikadan daha az sürede filtre edilebilmektedir.

Ayrıca 1990'lı yılların sonlarına doğru özellikle ilaç ve metabolitlerinin analizlerinde olduğu gibi az miktarda numune kullanılarak çok miktarda örnek işlenmesinin gerektiği durumlarda son derece faydalı olan, yeni bir disk şekli kullanıma girmiş ve giderek yaygınlaşmıştır. Bu teknoloji ilk olarak 1997 yılında 96 kuyucuklu SPE plakalarının kullanılmaya başlanması ile ortaya çıkmıştır. Bu plakalar sayesinde 100–200 µL örnek çözeltisi toplanabilmektedir. Daha sonraki yıllarda bu plakalarda bulunan kuyucuklara SPE pipetlerinin eklenmesi ile kolaylıkla otomatize edilme imkânı da sağlanmıştır.

Bir diğer düşük hacimli SPE formatı ise gaz veya sıvı kromatografi sistemlerine doğrudan monte edilebilen mikrofiberlerdir. Bu teknoloji Pawliszyn ve arkadaşları tarafından 1980'li yılların sonunda geliştirilmiş ve 1992 yılında ticari olarak piyasaya sunulmuştur [71–75]. “Katı Faz Mikro Ekstraksiyonu (Solid Phase Microextraction–SPME)” adı verilen bu yöntem son birkaç yılda oldukça popüler hale gelmiştir. SPME, gaz veya sıvı kromatografi sistemlerine monte haldeki kapalı vial veya headspace ünitelerine

doğrudan konulmuş sıvı veya gaz örneklerden, aranan maddelerin çok küçük partiküllü silika elyaf yardımıyla ayrılması tekniğidir. Aslında çevresel örneklerdeki uçucu maddelerin ekstraksiyonu için geliştirilmiş olan bu yöntem, çözücüye ihtiyaç duyulmaması, bütün örnek hazırlama aşamalarının bir arada yapılabilmesi ve çok daha hassas ayırım yapılabilmesi nedeniyle son derece kullanışlı ve güvenilirdir. Bu nedenle önümüzdeki yıllarda da klasik SPE kadar yaygın olacağı öngörülmektedir.

Otomasyonun SPE metodunda ilk olarak kullanıldığı 1989'dan günümüze kadar özellikle çevre ve gıda bilimleri, klinik ve analitik biyokimya, farmasotik biyoanaliz ve adli tıp alanlarında otomatik (on-line) SPE sistemleri yaygın şekilde kullanılmaktadır. Klasik olarak 24 numunenin ekstraksiyonu aynı anda negatif veya pozitif basınç altında SPE'nin tipik aşamaları ile gerçekleştirilebilirken, bugün bütün aşamaların otomatik şekilde programlanarak yapılabildiği sistemler de mevcuttur.

SPE metodunda tutucu maddelerdeki gelişmeler sayesinde çok geniş bir polarite spektrumundaki maddelerin ayrımı kolaylıkla yapılabilmektedir. Yeni tutucu maddeler arasında bulunan monofonksiyonel C₁₈ silika ve buna benzer maddelerde, silika yüzeyindeki modifiye olmamış silanol grupları artırılmış, böylece analiz edilecek madde çözeltisi ile meydana gelebilecek ikincil etkileşimlerin azaltılması sağlanarak daha iyi bir ayırım gerçekleşmesi temin edilmiştir. Çevresel su analizlerinde karşılaşılan polar maddelerin ekstraksiyon problemleri ise karbon bazlı ve sitren-divinilbenzen gibi yeni tutucu maddeler kullanılarak azaltılmıştır. Bu maddelerle ilgili önemli bir problem de, ekstraksiyondan önce şartlandırma gerekmesi ve tutucu maddenin bazen yeterince şartlandırma çözeltisiyle temas edememesidir. Bunu önlemek için geliştirilmiş yeni kuşak polimer tutucu maddelerin şartlandırılmasına gerek yoktur ve bunlar lipofilik, hidrofilik, asidik, bazik ve nötral özellikteki birçok maddenin aynı tip kolon yardımıyla ekstraksiyonuna olanak tanımaktadır.

SPE metodunda, zaman zaman tutucu maddelerin analiz edilecek bileşik için yeterli seçiciliğe sahip olmaması sorunu yaşanabilmektedir. Özellikle C₁₈ ile iyon değişim ve moleküler eleme tekniklerinde kullanılan diğer geleneksel SPE tutucu madde ve ortamları, çok düşük düzeyde kalıntı analizlerinde aranan maddeler için yeterli seçiciliğe sahip değildir. Bu yüzden matriksteki istenmeyen bileşikler analiz edilecek madde çözeltisine karışmakta ve istenilen saflıkta bir süzüntü elde edilememektedir. Bu sakıncanın ortadan kaldırılması amacıyla, bir çok SPE tutucularına hedef maddeye spesifik bileşenler eklenmiş ve seçicilikleri artırılmıştır. Tutucu maddelere eklenen bu özel maddeler

arasında boronat, lektin, protein A ve G, sabit metal iyonları, peptidler ve antikorlar sayılabilir. Özellikle antikorlar, bileşik ya da grup spesifik adsorbanlar (immunosorbanlar) elde edilmesine olanak sağlamakta ve dayanıklı olmayan biyolojik örneklerde başarılı sonuçlar alınmaktadır. Aynı zamanda bu tutucu maddeler sayesinde ekstraksiyon, yoğunlaştırma ve izolasyon tek basamakta gerçekleştirilebilmektedir.

Örnek hazırlama prosedürlerinin gelişiminde ise örnek hazırlama basamağını mümkün olduğunca basitleştiren, ekstraksiyon ve temizleme basamaklarının bir arada yapılabilmesine olanak sağlayan, bunun yanında özellikle çevresel örnek analizlerinde bir çok madde kalıntısını aynı anda ekstrakte ve analiz etmeye (çoklu kalıntı metodu) yönelik prosedür geliştirme çalışmaları dikkat çekmektedir.

Günümüzde örnek hazırlama birçok alanda instrumental analiz öncesi en önemli basamağı oluşturmaktadır. Kullanılan örnek hazırlama yönteminin istenilen saflıkta süzüntüler elde edilebilmesine olanak sağlamanın yanı sıra, mümkün olduğunca hızlı ve ekonomik olması istenir. SPE metodu bu yönde sahip olduğu önemli avantajlar sayesinde özellikle farmakoloji ve toksikoloji alanında en çok kullanılan örnek hazırlama yöntemi haline gelmiştir.

SPE metodunun ilerleyen zamanla çok daha gelişeceği açıktır. Çünkü birçok laboratuarda bir taraftan SPE şekil ve tutucu maddelerinde yenilikler yapılırken, bir taraftan da birçok maddenin basit şekilde ekstrakte edilebileceği yöntemler araştırılmaktadır. Bu amaçla SPE sistemlerinde otomasyonun önümüzdeki yıllarda özellikle biyolojik ve çevresel örneklerin analizi için çok daha önemli hale gelmesi beklenmektedir[76–78].

1.4.6. SPE Yöntemiyle Yapılan Zenginleştirme Çalışmalarına Örnekler

Soylak ve ark. [79], molibdenin tiyosiyanat kompleksi şeklinde Amberlit XAD–8 dolgulu kolonda zenginleştirilmesi ve spektrofotometrik tayinini esas alan bir katı faz ekstraksiyon yöntemi geliştirmişlerdir. Kolonda tutunan metal kompleksini asetonla elüe ettikten sonra, spektrofotometrede tayin etmişlerdir. Geliştirilen bu yöntem, çeşitli çelik örneklerinde bulunan molibdenin tayine uygulanmıştır.

Saraçoğlu ve Elçi [80], katı faz olarak Chromosorb-102 reçinesi kullanarak, bu reçine üzerinde Bi, Cd, Co, Cu, Fe, Ni ve Pb metal iyonlarının pirolidinditiyokarbamat şelatları

şeklinde zenginleştirilmesini sağlamışlardır. Yöntemi çeşitli su ve sediment örneklerine uygulamışlardır.

Cd^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} ve Zn^{2+} metal iyonlarının ditizon şelatları şeklinde katı faz ekstraksiyon metodu ile zenginleştirilmesi ve FAAS'de tayinleri Tüzen ve Soylak [81] tarafından yapılmıştır. Adsorban olarak Diaion HP 2MG kullanmışlardır. Geliştirdikleri bu metodu, deniz suyu, nehir suyu ve çeşme suyu gibi doğal sulara ve süt, kırmızı şarap ve pirinç gibi gerçek örneklere uygulamışlardır.

Çekiç ve ark. [82], katı faz ekstraksiyon yönteminde katı faz olarak o-aminobenzoik asit immobilize edilmiş Amberlit XAD-4 reçinesinin kullanılabilirliğini incelemişlerdir. Bu sentezlenen yeni reçinenin, zayıf asidik ya da nötr sulu çözeltilerde eser düzeylerde bulunan Pb^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} ve Zn^{2+} metallerinin zenginleştirilmesinde ve FAAS ile tayinlerinde uygulanabileceğini bulmuşlardır. Adsorban üzerinde tutunan metallerin 1 M HNO_3 kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Yöntem sentetik metal karışımlarının analizlerine, sertifikalı kömür ve göl suyu örneklerine başarıyla uygulanmıştır.

Narin ve Soylak [83], 1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN) emdirilmiş Amborsorb 563 reçinesini, Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{2+} , Pb^{2+} ve Co^{2+} metal iyonlarının katı faz ekstraksiyon tekniği ile zenginleştirilmesinde katı faz olarak kullanmışlardır. FAAS kullanarak metallerin tayinlerini gerçekleştirmişlerdir. Geliştirilen bu yöntemi, çeşme ve maden suyu gibi doğal su örneklerine uygulamışlardır.

1-(2-piridilazo)-2-naftol ile doyurulmuş Amberlit XAD-2 reçinesinin, yemek tuzlarında bulunan Ni^{2+} 'nin katı faz ekstraksiyon metodunda kullanılması, Ferreira ve ark.[84] tarafından gerçekleştirilmiştir. Doyurulmuş bu reçineyi kolon tekniğinde kullanarak nikeli toplamışlardır. Kolonda tutunan metal iyonunun elüsyonunu 1 M HCl kullanarak gerçekleştirmişler ve tayinleri ICP-AES kullanarak gerçekleştirilmişlerdir.

Ren ve ark [85], fenilfloron'un türevlerinden biri olan trimetoksifenilfloronu (TMPF) doğal sularda bulunan Al^{3+} 'ün tayininde kullanmışlardır. Bu çalışmada pH 10.98'de alüminyumü ketiltrimetilamonyum bromür ve aseton ile $Al(TMPF)_2$ kompleksine dönüştürmüşler ve spektrofotometrik olarak tayin etmişlerdir. Geliştirilen bu yöntem, göl, yeraltı ve nehir sularına başarıyla uygulanmıştır.

Winkler ve ark. [86], spektrofotometre ile Mn^{2+} 'nin tayin edilmesinde Triton X-100 ve setilpiridinyum klorür kullanmışlardır. Triton X-100 ve ketilpiridinyum klorür varlığında Mn^{2+} ile 9-fenil-2,3,7-trihidroksi-6-floron'u mavi renkli kompleksine

dönüştürdükten sonra spektrofotometrede tayin etmişlerdir. Geliştirdikleri bu yöntemi çeşitli farmakolojik ürünlere ve sebze gübrelere uygulamışlardır.

Çeşitli gıda örneklerinde eser düzeyde bulunan molibdenin spektrofotometrik tayininde p-karboksifenilfloron (p-CPF)'un kullanımı, Zaijun ve ark. [87] tarafından incelenmiştir. Fosforik asitli ortamda p-CPF'u Mo^{6+} ile reaksiyona girdirdikten sonra, spektrofotometrede tayin etmişlerdir. Geliştirdikleri bu yöntemi un, soya fasülyesi, kahve yaprağı gibi gerçek örneklere uygulamışlardır. Örneklerde bulunan tüm molibdeni Mo^{2+} 'ya dönüştürmek için, nitrik asitli ortamda % 0.1'lik potasyum permanganat çözeltisi eklemişlerdir.

Germanyum'un spektrofotometrik olarak tayin edilebilmesi için, renkli organik reaktif olan trimetoksifenilfloron (TMPF)'un kullanımı Zaijuni, Jiaomai ve Jan [88] tarafından denenmiştir. Triton X-100 varlığında germanyum ile TMPF'un reaksiyonu sonucu elde edilen renkli reaktif spektrofotometrede okumuşlardır. Bu metodu, gıda ürünlerinde bulunan germanyum'un tayin edilmesi için uygulamışlardır.

Deniz sularında eser düzeyde bulunan Mo^{2+} 'nin zefiramin varlığında, 2,3,7-trihidroksi-9-fenil-6-floron (fenilfloron) ile birlikte Mo^{2+} -fenilfloron kompleksi şeklinde membran filtre üzerinde biriktirilerek tayin edilmesi, Nukatsuka ve ark. [89] tarafından gerçekleştirilmiştir.

Bitkilerde patojenik mantarların oluşumunu engellemek için kullanılan ve ditiyokarbamatlı pestisitlerden olan Ziram, Zineb ve Ferbam fungusitlerinin tayini için yeni bir yöntem, Malik ve ark. [90] tarafından gerçekleştirilmiştir. Ziram ve Zineb Znfenilfloron ile, Ferbam ise Fe-fenilfloron ile komplekslerine dönüştürülmüş ve daha sonra ketilpiridinyum bromür ve piridin eklendikten sonra 570 nm'de Ziram ve Zineb, 600 nm'de ise Ferbam'ın spektrofotometrik olarak tayin edilmiştir. Geliştirilen bu yöntem kullanılarak, balkabağı ve patatete Ziram ve Zineb, elmada ise Ferbam pestisitlerinin tayinlerine uygulanmıştır.

Duran yaptığı doktora çalışmasında [91], Cr, Co, Cu, Fe, Ni, Mn, Cd ve Pb elementlerinin Amberlit XAD-2000 reçinesi kullanarak zenginleştirilme ve geri kazanım şartlarını (pH, elüent cinsi, elüent hacmi ve derişimi, reçine miktarı ve boyutu, kompleksleştirici derişimi, çözelti hacmi, matriks etkisi, reçine kapasitesi ve çözeltinin kolondan geçiş hızı) incelemiş, yöntemi Doğu Karadeniz Bölgesi'ndeki akarsulara ve bazı mangan tuzlarına uygulanmıştır. Reçine üzerine toplanan iyonlar 1 M HNO_3 ile elüe edilmiş ve FAAS ile tayin edilmiştir.

Doğal su örneklerinde eser düzeyde bulunan bakırın, aktif karbon dolgulu mini kolonda zenginleştirilmesi Soylak ve Doğan [92] tarafından yapılmıştır. Bakır metal iyonlarını komplekslerine dönüştürmek için kompleksleştirici olarak 1-nitrozo-2-naftol ve hekza metilen ditiyokarbamat (HMDC) ligantlarını denemişlerdir. Zenginleştirme faktörü daha yüksek elde edildisi için, kompleksleştirici olarak HMDC seçilmiştir.

Middleton ve Stuckey [93], Kobalt'ın alumina dolgulu kolonda zenginleştirilmesinde 1-nitrozo-2-naftol reaktifini kompleks yapıcı reaktif olarak kullanmışlardır. Ali ve ark. [94] bakırın içinde RP-C-18 adsorbantı bulunan kolonda on line olarak zenginleştirilebilmesi için şelatlaştırıcı olarak 1-nitrozo-2-naftol kullanmışlardır. Bakır tayinini, akış enjeksiyonu ile kombine edilmiş alevli AAS'de gerçekleştirmişlerdir. Geliştirilen yöntem, referans deniz suyuna, kas örneğine ve çelik alaşımlarına uygulanmıştır.

Heyn ve Brauner [95], nitroz asiti ile 1-nitroso-2-naftol'ün reaksiyonu sonucunda elde ettikleri 1-nitrozo-2-naftolatı, Co'ın çöktürülerek tayin edilmesinde kullanmışlardır. Conitroso naftolat şeklinde kobaltı çöktürdükten sonra filtreleyip 115 °C'de kurutmuşlar ve elde ettikleri $\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_2\text{N})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ çökelesi tartıp gravimetrik olarak kobalt derişimini hesaplamışlardır.

Ambersorb 563 dolgulu mini kromatografi kolonunda, Fe^{3+} , Co^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} ve Cr^{3+} metal iyonlarının herhangi bir şelatlaştırıcı eklemeyen, amonyak/amonyum klorür tamponu kullanılarak pH 9'da zenginleştirilmesi, Saraçoğlu ve ark. [96] tarafından gerçekleştirilmiştir. Örnek ve elüent akış hızı peristaltik pompa ile ayarlanmıştır. Elüent olarak 0.25 M HNO_3 çözeltisi kullanılmıştır. Geliştirilen yöntem, marketlerde satılan çeşitli içme sularına ve deniz suyuna uygulanmıştır.

Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} ve Mn^{2+} metal iyonlarının 1-(2-pridilazo)-2-naftol(PAN) kompleksleri şeklinde pH 9'da Amberlit XAD dolgulu kolonda tutunmaları ve FAAS'de tayin edilmeleri ile ilgili yöntem, Tüzen ve ark. [97] tarafından yapılmıştır. Bu yöntem çeşitli su örneklerine, mantar, sigara tabakası ve siyah çay gibi örneklere uygulanmıştır.

Palladyumun iyodür kompleksleri şeklinde Amberlit XAD-16 reçinesi üzerinde zenginleştirilmesi, Tunçeli ve Türker [98] tarafından çalışılmıştır. 5 mL 1 M KCN ve 5 mL %10'luk (v/v) HCl kullanarak metal iyonunu elüe ettikten sonra, alevli AAS ile tayin etmişlerdir. Maskeleyici reaktif olarak EDTA çözeltisi kullanmışlardır. Geliştirdikleri bu yöntemi çeşitli alaşım örneklerinde bulunan Pd'un tayinine uygulamışlardır.

Türker ve Tunçeli [99], şelatlaştırıcı olarak 1-(2-piridilizo)-2-naftol kullanarak içme sularında bulunan Cu^{2+} , Zn^{2+} ve Ni^{2+} metal iyonlarının komplekslerini oluşturmuşlar ve oluşturulan bu metal komplekslerini Amberlit XAD-16 dolgulu kolonda zenginleştirilerek tayin etmişlerdir. Geliştirilen bu yöntemi içme suyu örneğine uygulamışlardır.

Özdemir [61] yapmış olduğu yüksek lisans tez çalışmasında, Sb türlemesi ile ilgili yeni bir yöntem geliştirmiştir. Bu yöntemde, Sb^{3+} 'ün amonyum pirolidin ditiyokarbamat komplekleri şeklinde Amberlit XAD-8 dolgulu kolonda tutunması sağlanmıştır. Yöntem yapay deniz ve atık su örneklerine başarıyla uygulanmıştır.

Kendüzler ve Türker [100], çeşitli su örneklerinde, alüminyum folyo ve çay yapraklarında bulunan bakırı, pH 1'de bakır-1-nitrozo-2-naftol-3,6-disülfonik kompleksine dönüştürmüşler ve Ambersorb 572 reçinesi üzerinde biriktirerek zenginleştirmişlerdir. 0,1 M KCN çözeltisi ile elüe edip alevli AAS ile bakırı tayin etmişlerdir.

Pirekatekol ligandı ile immobilize edilmiş Amberlit XAD-1180 reçinesi üzerinde Alüminyum'un tayini, Narin, Tüzen ve Soylak [101] tarafından gerçekleştirilmiştir. Optimum pH olarak pH 8-9 belirlenmiştir. Yöntemi çeşitli doğal sular, hemodiyaliz çözeltileri ve şarap örneklerine uygulayarak, analizleri alevli AAS kullanarak gerçekleştirmişlerdir.

Demirel ve çalışma ark [102], Amberlit XAD-4 reçinesine oktakarboximetil-C-metilsalik[4]rezorsinaren emdirerek, bu reçineyi sulu çözeltilerde eser düzeylerde bulunan U^{6+} ve Th^{4+} 'ün kolon yöntemi ile ayrılması ve zenginleştirilmesinde ve spektrofotometrik tayinlerinde uygulamışlardır. Kolon üzerinde U^{6+} pH 3'te, Th^{4+} ise pH 6'da tutunmuştur. Uranyum ve toryum'u sırasıyla 2 M HCl ve 0.4 M HCl ile elüe ettikten sonra Arsenazo(III) kullanılarak spektrofotometrede tayinlerini gerçekleştirmişlerdir. Daha sonra sentetik uranyum ve toryum karışımları hazırlayarak, metodun doğruluğu ile ilgili çalışmalar yapmışlardır.

Murakami ve Furuta [103] yaptıkları çalışmada, absorban olarak bis(2-etilhekzil)hidrojen fosfat ile doyurulmuş politetrafloroetilen (PTFE) filtre içeren tüpü, deniz suyunda eser düzeyde bulunan In^{2+} 'ün zenginleştirilmesi için kullanmışlardır. In^{3+} , doyurulmuş reçine üzerinde tutunduktan sonra hidroklorik asit ile elüe ettikten sonra, akış enjeksiyon tekniği ile ICP-MS'de tayinini gerçekleştirmişlerdir.

Maden filizlerinde bulunan indiyum ve galyumun ayrılması ve zenginleştirilmesinde, 1-(2-piridilazo)-2-naftol ile doyurulmuş Amberlit XAD-2 reçinesinin kullanımı, Bermejo Barrea ve ark. [104] tarafından yapılmıştır.

Muraviev ve ark. [105], yaptıkları çalışmada, Polistiren divinil benzen esaslı Amberlit XAD-2 reçinesini, di-3-propilfenilditiyofosforik asit, di-2-etilhekzilditiyofosforik asit ve di-2-etilhekzilfosforik asit gibi farklı organik solventler ile doydurmuşlar ve bu doydurulmuş reçinelerin iyon değiştirici özelliklerini ve çalışma kararlılıklarını incelemişlerdir.

Amberlit XAD-2 reçinesinin 1-(2-pridilazo)-2-naftol ile doydurulması ve doydurulan bu reçinenin indiyum ve galyumun zenginleştirilmesinde kullanılması, Barrera ve ark. [106] tarafından yapılmıştır. Geliştirilen bu yöntem, değişik maden filizlerine uygulanmıştır.

Saraçoğlu ve ark. [107], Chromotrop emdirilmiş Amberlit XAD-1180 reçinesi ile kadmiyum tuzlarında bulunan bazı eser metal iyonlarının zenginleştirilmesinde bu tekniği kullanmışlardır. Metal tayinini akış enjeksiyon-alevli AAS tekniğini kullanarak gerçekleştirmişlerdir.

Taher ve ark. [108], disodyum-1-nitrozo-2-naftol-3,6-disülfonat (nitroso R tuzu) ile doydurulmuş Amberlit XAD-2 reçinesini, eser düzeyde bulunan bakır metalinin katı faz ekstraksiyonu ile zenginleştirilmesi için yeni bir yöntem geliştirmişlerdir. Kolonda tutunan bakırı, dimetil formamit (DMF) ile elüe edip FAAS ile tayin etmişlerdir. Geliştirilen yöntem, çeşitli doğal sulara, saç örneklerine, çeşitli biyolojik örneklere ve çelik örneklerine uygulanmıştır.

Ayırma ve zenginleştirme çalışmalarında şelatlaştırıcı ile doydurulmuş reçinelerin kullanıldığı diğer bir çalışmada, Ferreira ve ark. [109] tarafından gerçekleştirilmiştir. Calmagit reaktifi ile doydurulmuş Amberlit XAD-2 reçinesi bulunan kolonda, doğal sularda bulunan bakırı zenginleştirerek AAS ile tayin etmişlerdir.

Praveen ve ark. [110], 5,7-diklorokinon-8-ol ligantı ile doydurulmuş stiren etilen glikol dimetakrilat polimerini, Co^{2+} ve Ni^{2+} iyonlarının zenginleştirilmesinde kullanmışlardır. Metal iyonlarının tayinlerinde, alevli atomik absorpsiyon spektrometresi cihazını kullanmışlardır.

1.5. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi

Atomik absorpsiyon spektroskopisi, ışının gaz halindeki atomlar tarafından absorpsiyonunun ölçülmesi ilkesine dayanır. Işını absorplayan atomlar, temel enerji düzeyinden kararsız uyarılmış enerji düzeylerine geçerler ve absorpsiyon miktarı, temel düzeydeki atom sayısına bağlıdır. 3000 K den düşük sıcaklıklarda uyarılmış düzeydeki atom sayısı, temel düzeydeki atom sayısı yanında ihmal edilebilir değerlerdedir. Absorpsiyon işleminde atom düşük bir enerji düzeyinden daha yüksek bir enerji düzeyine uyarılır. Atomların dönme ve titreşim düzeyleri olmadığı için ve bütün elektronik geçişleri temel düzeyde olduğu için atomik absorpsiyon spektrumları sadece bir kaç dar çizgiden (Hat spektrumu) ibarettir.

Atomik absorpsiyon spektroskopisi özellikle metallerin eser analizinde kullanılan bir yöntemdir. Örnekteki toplam metal miktarı ile ilgilenir. Fakat metalin örnekteki molekül şekli ile ilgilenmez. Yöntem çok duyarlıdır. Bu nedenle elementlerin derişimlerini mümkün olduğu kadar düşük düzeylerde, genellikle 1 ppm'in altında tayin edebiliriz.

Yöntemin en önemli avantajlarından birisi tayinlerin diğer elementlerin varlığında da yapılabilmesidir. Bu serbestlik, örnekteki analiz elementini diğer elementlerden ayırmayı gereksiz kılmaktadır. Analiz elementini ayırma zorunluluğunun olmaması büyük zaman kazandırmaktadır ve yöntem birçok hata kaynağını gidermektedir.

Atomik absorpsiyon spektroskopisi ile nicel analiz Beer–Lambert yasasına dayanır, yani ortama gelen ışımaya şiddetinin, I_0 , ortamdan çıkan ışımaya şiddetine, I , oranının logaritması olarak tanımlanan absorpsiyon, A , ilgilenilen elementin derişimiyle doğru orantılıdır ve $A = \log(I_0/I)$ olarak bilinir [111, 112].

1.5.1. Atomik Absorpsiyon Spektrometresi

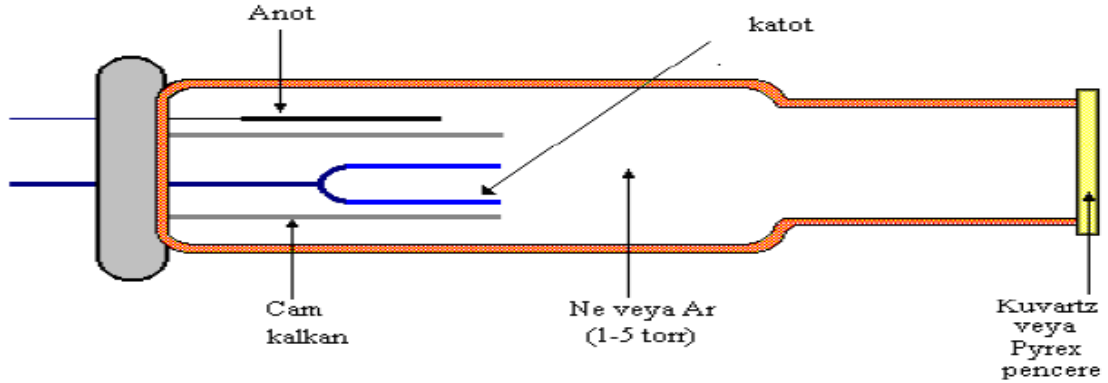
Atomik absorpsiyon spektrometresi ışın kaynağı, absorpsiyon ortamı (atomlaştırıcı), monokromatör ve alıcıdan oluşur. Düzenegın ilkesi diğer spektroskopik absorpsiyon yöntemlerine benzer. Kararlı bir kaynaktan gelen ışın doğrudan doğruya örneğe gönderilir. Bir alıcı (dedektör) örneğe gelen ışının ne kadarını absorpladığını, örnekten çıkan ışını ölçerek alır ve yazıcıya aktarır.

1.5.1.1. Işık Kaynakları

Absorpsiyon çizgileri çok dardır (yaklaşık $0,02 \text{ \AA}$ genişliğinde). Bu hatlar ışık kaynakları için çok dardır ve bu ışık kaynakları kullanılırsa hatların gözlenmesi çok güç olur. Bu nedenle dar emisyon hatları veren ışık kaynakları kullanılır. Atomik absorpsiyon spektroskopisinde kullanılan ışık kaynakları aşağıda anlatılmaktadır.

1.5.1.1.1. Oyuk Katot Lambaları

Atomik absorpsiyonda en yaygın kullanılan ışık kaynağıdır. Oyuk katot lambası düşük basınçta inert bir gazla doldurulmuş bir katot ve anot içeren cam bir silindiridir (Şekil 6). Katot incelenen elementin çok saf metalinden veya o elementi içeren bir alaşımdan yapılmıştır. Anot ise nikel, tungsten gibi metallere yapılmıştır.



Şekil 6. Oyuk katot lamba

Lambadaki katotla anot arasına belirli bir potansiyel uygulandığında, (600 volt kadar) lambadaki gaz atomları iyonlaşır. Pozitif yüklü gaz atomları katoda doğru büyük bir hız kazanırlar ve katoda çarpmaları sonucu katottaki metal atomlarını yerlerinden fırlatırlar. Böylece lambanın içi atomik gazla dolar ve atomlardan bazıları uyarılmış hale, oradan da temel hale geçerler. Bunun sonucu katodun yapılmış veya kaplanmış olduğu elementin karakteristik ışını yayılır. Oyuk katot lambaları uzun silindirik bir yapıda olduklarından, gaz haline geçmiş olan metal atomları genellikle tekrar katot üzerinde toplanırlar. Bunun

sonucu lamba uzun süre kullanılır. Lambada gereğinden yüksek potansiyel kullanılmamalıdır. Yüksek potansiyel gaz halinde çok metal atomu oluşturur. Bunlardan pek çoğu uyarılmamış halde olduklarından, uyarılmış atomların yaydığı ısınları absorbe ederler ve ısı demetinin şiddetini düşürürler. Bundan başka doppler genişlemesini de artırırlar.

1.5.1.1.2. Çok Elementli Lambalar

Atomik absorpsiyon analizlerinde her element için ayrı bir lamba kullanma gereği çok elementli katotların yapılması düşüncesine yol açmıştır. Katot alaşımlardan, metaller arası bileşiklerden veya toz haline getirilmiş metal karışımlarından yapılabilir. Çok elementli lambalarda karşılaşılan sorunlar;

- Bütün elementler kullanışlı bir biçimde birleştirilemezler.
- Üç veya daha fazla element bir lambada birleştirildiğinde, her bir elementin emisyon şiddetinin tek elementli lambaya göre zayıflaması bunun sonucu olarak gözlenebilme sınırının büyümesidir.

1.5.1.1.3. Elektrotsuz Boşalım Lambaları

Elektrotsuz boşalım lambaları atomik hat spektrumlarının yararlı kaynaklarıdır ve oyuk katot lambalarından çok daha büyük ışın şiddeti oluşturur. Tipik bir lamba spektrumu ilgilenilen metalin (veya tuzun) küçük bir miktarını ve birkaç torr basınçta argon gibi inert bir gazı içeren kapalı kuvars tüpten yapılır. Bu lambalar elektrot içermez; onun yerine, şiddetli bir radyo-frekansı veya mikro dalga ısınının sağladığı alanla atomlar uyarılır. Önce argon atomları iyonlaşır; bu iyonlar uygulanan alanın yüksek frekans bileşeni tarafından hızlandırılır; hızlı iyonlar spektrumu istenen atomlara çarpıp onları uyarırlar. Elektrotsuz boşalım lambalarında tayin edilecek element yüksek frekans sarımlarına sıkıca yerleştirilmiş ve yalıtılmış bir ceket içinde bulunan kuvars bir tüp içine doldurulmuştur. Bu lambaların ışık şiddeti yüksek, ısınma süresi kısa ve kararlılığı iyidir. As, Se ve Sb gibi uçucu olan ve kısa dalga boylarında (<200 nm) absorpsiyon ve emisyon yapabilen elementler için geliştirilmişlerdir.

1.5.1.2. Kaynak Modülasyonu

Atomik absorpsiyon aletlerinde alev tarafından yayılan ışının sebep olduğu girişimleri gidermek gerekir. Monokromatörün alev ile alıcı arasına yerleştirilmesiyle bu ışının çoğu giderilir. Fakat alevdeki uyarılmış atomların emisyonu ile oluşan ve monokromatörün ayarlandığı dalga boyuna denk gelen ışınlar, dedektöre ulaşan ışın şiddetini artırır. Alevden gelen ışınların etkisini gidermek için kaynaktan gelen ışını modüle etmek, yani şiddetini sabit frekansta periyodik olarak değiştirmek gerekir. Bu durumda dedektöre iki tip sinyal ulaşır; kaynaktan gelen modüle edilmiş ışınlar ve alevden gelen ışınlar. Bu sinyaller elektrik sinyallerine dönüştürülür.

1.5.1.3. Atomlaştırıcılar

Atomlaştırıcının en önemli görevi örnekteki molekül veya iyonlardan temel haldeki element atomlarını oluşturmaktır. Bir analizin başarılı olup olmaması atomlaşmanın etkinliğine bağlıdır. Tayinin duyarlılığı incelenen elementin atomlaşma derecesi ile doğrudan orantılıdır. Atomlaştırıcılar alevli ve alevsiz olmak üzere ikiye ayrılır.

1.5.1.3.1. Alevli Atomlaştırıcılar

Alevli atomlaştırıcılarda analitin bulunduğu örnek, aleve havalı bir sisleştirici yardımı ile püskürtülür. Çözelti aleve püskürtüldüğü zaman ilk olay, damlacıkların kuruması yani çözücünün buharlaşmasıdır. Buharlaşma hızı, damlacıkların büyüklüğüne çözücü türüne bağlıdır. Buharlaşma sonucu oluşan katı parçacıklar, alev sıcaklığının etkisiyle çeşitli değişikliklere uğrarlar. Organik bileşikler yanarken, inorganik maddeler buharlaşır ve ya birbirleriyle ve alev gazları ile tepkimelere girerler. Çözeltideki taneciklerin buharlaşmasından sonra oluşan gaz moleküller, ısısız ayrışma ile atomlarına ayrılırlar. Atomlaşma alev içinde gerçekleştirilir. Bu amaçla kullanılan sistemlere yakıcı denir.

- Türbülent Yakıcılar: Türbülent yakıcılarda yanıcı ve yakıcı gazlar ayrı ayrı taşınarak yakıcı başlığının hemen altında karışırlar. Örnek çözeltisi yakıcının merkezinden geçen dik bir kapilerden püskürtülerek doğrudan aleve sis şeklinde verilir.

- **Laminer Yakıcılar:** Laminer yakıcılarda ise yakıcı ve yanıcı gazlar karıştırma bölgesinde iyice karıştırılır. Örnek çözeltisi karıştırma bölgesine havalı sisleştirici ile püskürtülür ve gaz karışımı ile bir aerosol oluşur. Aerosol alev girmeden önce belli bir yol alır ve bu sırada daha büyük örnek damlaları dışarı atılır.

En çok kullanılan alev türleri ve bunların maksimum sıcaklıkları Tablo 5.'de verilmiştir. Bakır, kurşun, çinko ve kadmiyum gibi kolay atomlaşan elementler için düşük sıcaklığa sahip alevler, örneğin doğal gaz–hava alevi kullanmak yeterlidir. Toprak alkali metaller gibi kararlı oksitler oluşturan elementler için asetilen hava alevi ile duyarlı sonuçlar alınabilir. Alüminyum, berilyum, silisyum, vanadyum ve nadir toprak elementleri ise çok kararlı oksit oluştururlar. Bunların atomlaşması için ise çok yüksek sıcaklığa sahip asetilen–diazotoksit veya asetilen–oksijen alevlerinin kullanılması gerekir. Atomlaştırıcı olarak alev kullanıldığında, örnek çözeltisi alev sürekli olarak gönderilir ve bir analiz için 0.3–1.0 mL çözelti kullanılır.

Alevli atomlaştırıcılarda tayin boyunca örnek bir kılcal ile yakıcıya taşınır. Alevde önce kuruyan damlacıklar katı bileşiklerine dönüşür. Sonra sıcaklık etkisiyle veya kısmen kimyasal etkiyle atomlarına ayrışır. Sonuçta alev içindeki analit öncelikle temel düzeyde atomlar haline gelir.

Tablo 5. Alev türleri

Yanıcı gaz	Yakıcı gaz	Sıcaklık (°C)
Doğal gaz	Hava	1800
Propan	Hava	1900
Asetilen	Hava	2300
Asetilen	Oksijen	3100
Asetilen	N ₂ O	2800

1.5.1.3.2. Alevsiz Atomlaştırıcılar

Alevsiz atomlaştırıcılara elektrotermal atomlaştırıcılar da denir. Elektrotermal atomlaştırıcılar içinde en popüler olanı grafit fırındır. Grafit yüksek saflıktadır. Örnek 5–10 µL olarak mikropipet yardımı ile enjekte edilir. Sonra akım geçirilir. Geçen akım ayarlanarak istenilen sıcaklığa ulaşılabilir. Sıcaklık programı 4 basamaklıdır.

1. Kurutma: Çözücü uçurulur (100–110 °C)
2. Kül etme: Ortam bileşenleri parçalanır, kül edilir. (200–700 °C)
3. Atomlaşma: Atomlaşma ısı etkisiyle veya grafitle indirgemeyle olur.(1800–2500 °C)
4. Temizleme: Fırın ikinci kullanım için temizlenir. Sıcaklık atomlaşma sıcaklığından 100–200 °C daha fazladır.

Elektrotermal atomlaştırıcıların yapımı daha zor ve pahalıdır. Daha büyük ve gelişmiş güç kaynağı gerekli olduğundan fiziksel olarak daha fazla yer kaplarlar. Buna karşılık alevde göre birçok üstünlük sunarlar. Bunlar;

- Elektrotermal atomlaştırıcılarda küçük örnek hacimleri kullanılır.
- Alevde sisleştirmesi zor olan viskoz sıvılarla kolaylıkla çalışılabilir.
- Elektrotermal atomlaştırıcılarda daha düşük gözlenebilirlik sınırı değerleri elde edilir.
- Atomik buharın kimyasal ve ısısal çevresi daha iyi denetlenebilir.
- Elektrotermal atomlaştırıcılarda buharlaşma ve atomlaşma verimleri alevde göre genellikle daha üstündür.
- Duyarlık daha fazladır.
- Katı örneklerin doğrudan analizi mümkündür.

1.5.1.4. Monokromatör

Atomik absorpsiyon spektroskopisinde, her element için o elemente özgü ışık yayan oyuk katot lambaları kullanılır. Bunun sonucu olarak monokromatörün başlıca görevi incelenen elementin emisyon hattını ışık kaynağının yaydığı öteki hatlardan ayırmaktır. AAS’de monokromatör olarak prizma veya şebeke kullanılır.

1.5.1.5. Alıcı

Atomik absorpsiyon spektrometride ışık sinyalinin elektrik sinyaline dönüştürülmesinde başlıca fotoçoğaltıcılar kullanılır. Fotoçoğaltıcılar ışığa duyarlı bir katot, art arda daha pozitif bir potansiyel gösteren bir seri diyot ve arasında bir anottan ibaret bir vakum fotoseldir.

1.5.2. AAS'de Girişimler

Bir analitin sinyalinde sistematik bir sapmaya, dolayısıyla sonuçların hatalı çıkmasına neden olan etkilere girişim denir. Girişimler negatif veya pozitif hataya yol açabilir. Girişimler kaynaklarına göre kimyasal, fiziksel, iyonlaşma, zemin ve spektral girişimler olarak sınıflandırılır. Fiziksel ve kimyasal girişimler temel haldeki atom sayısını etkilerken, zemin ve spektral girişimler doğrudan sinyale etki eder.

1.5.2.1. Kimyasal Girişimler

Kimyasal girişim, elementin nicel olarak atomlaşmasını önleyen herhangi bir bileşik oluşumu olarak tanımlanır. Bir numunede tayini yapılan elementin dışında kalanlara *matriks* denir. Matriks içinde bulunan bazı elementler veya gruplar tayini yapılacak elementin atomlaşma sıcaklığında atom veya gruplar halinde bulunurlar. Bunlardan birinin atomları veya grupları tayini yapılacak elementin atomlarıyla reaksiyona girerler ve yeni bir madde meydana getirirler. Bu yeni meydana gelen madde çalışma ortamındaki sıcaklıktan daha yüksek sıcaklıklarda atomlarına ayrıldığından, tayini yapılan madde daha düşük derişimde bulunur. Meydana gelen yeni madde metal–metal bileşiği olduğu gibi metal–ametal bileşiği de olabilir. Kimyasal girişimlerin ortaya çıkmasının başlıca iki nedeni vardır; ya zor eriyen veya buharlaşan tuz oluşur ve oluşan moleküller tam olarak ayrılmaz, ya da serbest atomlar ortamda bulunan diğer atom veya radikallerle tepkimeye girerek absorpsiyon için uygunluklarını kaybederler.

Birçok kimyasal girişim alev sıcaklığının yükseltilmesi veya kimyasal çevrenin değiştirilmesi ile uzaklaştırılır. Eğer bu yöntemler pratik değilse ve istenmiyorsa aşağıdaki yöntemler uygulanabilir.

1. Girişim yapan iyon standart çözeltiye eklenir. Yani örnek matriksi ve standart çözeltiler birbirine benzetilir.
2. Girişim yapan anyon örnek çözeltisine aşırı eklenen başka bir katyonla bağlanır.
3. Tayin edilecek element ayırma metotları uygulanarak numune ortamından ayrılır.
4. Standart ekleme yöntemi uygulanır.

Alevsiz atomlaştırıcılarda inert ve indirgen bir ortam bulunduğundan alevin özellikleri sebebiyle ortaya çıkan bazı kimyasal girişimler görülmez.

1.5.2.2. Fiziksel Girişimler

Fiziksel girişimler çözeltilerin viskozite, yüzey gerilimi ve özgül ağırlık gibi fiziksel özelliklerinin örnek ve standart çözeltide farklı olmasından ortaya çıkar. Çünkü bu özellikler sisleşme verimini etkiler. Örneğin bir çözeltinin viskozitesi fazla miktarda tuz eklenmesi ile artarsa daha az örnek emilir ve damlacıklar büyür, aleve ulaşan örnek miktarı azalır. Fiziksel girişimler, örnek ve standart çözeltilerin fiziksel özellikleri birbirine benzetilerek giderilebilir. Bu ya örneğin seyreltilmesi ya da standart çözeltiyi aynı matrikste hazırlayarak sağlanır. Standart ekleme yöntemi bu girişimleri yok etmenin en iyi yollarından biridir. Bu tür fiziksel girişimlerin nedeni sisleştirme işlemine bağlı olduğu için bunlar grafit fırında ortaya çıkmaz. Ancak pipetle enjeksiyon işleminin tekrarlanabilirliğini bir ölçüye kadar etkileyebilirler.

1.5.2.3. İyonlaşma Girişimi

Atomlaştırıcılarda elementler sıcaklığa bağlı olarak iyonlaşabilir. İyonlaşma sonucu temel seviyedeki atom sayısı azalacağından ve de iyonların spektral hatları atomların spektral hatları ile aynı dalga boylarında olmadığından iyonlaşma, ölçülmesi gereken absorbansdan daha küçük değerlerin elde edilmesine neden olur. İyonlaşma genellikle atomlaştırıcı sıcaklığının çok yüksek olduğu durumlarda gerçekleşir. Özellikle IA ve IIA gruplarının elementleri oldukça küçük iyonlaşma enerjilerine sahiptirler ve atomlaştırıcı sıcaklığında iyonlaşırlar. Atomlaştırıcı sıcaklığının düşürülmesi ile iyonlaşma bir ölçüde engellenebilir. Alevli atomlaştırıcılarda, propan–hava alevi kullanılarak iyonlaşmanın analize etkisi azaltılabilir. Atomlaştırıcı sıcaklığının düşürülmesi, birçok elementin tam olarak atomlaşmasını da engelleyebileceği için kesin bir çözüm değildir. İyonlaşma engellemesinin azaltılabilmesi için kullanılan diğer bir yöntem ise, standart ve örnek çözeltilerine, iyonlaşma enerjisi küçük bir başka elementin eklenmesidir. Ortama 500–5000 mg/mL derişiminde, kolay iyonlaşan lityum, sodyum veya potasyum eklenmesiyle, analizi yapılan metale ait,

$Me \rightleftharpoons Me^+ + e^-$ dengesi, eklenen bu alkali metallerin iyonlaşması sonucu oluşan elektron fazlalığı nedeni ile sola kaydırılır ve analizi yapılan metalin iyonlaşması önemli ölçüde engellenir.

1.5.2.4. Spektral Girişimler

Spektral girişim tayin elementinin hattının başka bir elementin hattı ile çakışmasıdır. Zemin girişimleri, dalga boyuna bağlı olmadan geniş bir bant şeklinde ortaya çıkar ve tayinin yapılan maddenin konsantrasyonunun yüksek çıkmasına neden olur. Standart ilave etmekle bu tip girişimin önüne geçilemez. Bu tip girişimlerde standart ilave yöntemindeki doğrunun eğimi sabit kaldığı halde absorpsiyon büyüdüğünden, doğrunun kayması değişir. İki sebepten dolayı spektral girişim görülebilir. Bunlardan birincisi çok elementli oyuk katot lambaları kullanıldığında uygun yarık genişliğinde çalışılmamışsa birden fazla elementin emisyonunun aynı anda dedektöre ulaşmasından kaynaklanır. Bu durumda beklenenden fazla sinyal gözlenir. İkinci sebep ise analiz elementi absorpsiyonunun örnekteki başka bir elementin hattı ile çakışmasıdır.

1.5.2.5. Zemin Girişimi

Atomik absorpsiyon analizlerinde başlıca hata kaynaklarından biri de, ölçüm yapılan dalga boyunda, atomlaşma ortamında bulunan molekül ve radikallerin absorpsiyon yapması ve küçük parçacıkların ışığı saçmasıdır. Zemin girişimi olarak adlandırılan bu girişimler sonucu absorpsiyonda pozitif bir sapma olur.

Zemin girişimlerinin düzeltilmesinde kullanılan yöntemler, çift hat yöntemi, sürekli kaynak kullanılması yöntemi, Zeeman yöntemi ve Smith–Hieftje yöntemidir.

1.5.2.5.1. Çift Hat Yöntemi

Absorbansın iki farklı dalga boyunda iki kez ölçülmesi ilkesine dayanır. Birinci ölçüm analizi yapılan elementin ışığı absorpladığı karakteristik dalga boyunda yapılır. Elde edilen absorbans, analizi yapılan elementin atomlarının absorbansı ile zemin girişimine neden olan diğer türlerin absorbanslarının toplamına eşittir. İkinci ölçüm ise analizi yapılan elementin atomlarının absorpsiyon yapmayacağı fakat birinci dalga boyuna çok yakın bir dalga boyunda yapılır. Bu dalga boyu bir asal gaz veya başka bir elementin oyuk katot lambasında elde edilen bir hat olabilir. İkinci dalga boyunda ölçülen absorbans, sadece zemin girişimine neden olan türlere ait absorbanstır. İki ölçüm arasındaki fark, örneğe ait gerçek absorbans değerini verir.

1.5.2.5.2. Sürekli Işık Kaynağı Yöntemi

Bu yöntemde oyuk katot lambasına ek olarak, döteryum veya hidrojen lambası gibi geniş bir dalga boyu aralığında ısınma yapabilen bir ışık kaynağı yerleştirilir. Bu iki kaynağın yaydığı ışımalar bir ışık bölücü yardımıyla art arda ulaştırılır. Oyuk katot lambasının yaydığı ışık atomlaştırıcıda bulunan analiz elementinin atomları ve zemin girişimlerine neden olan türler tarafından absorplanır. Sürekli ışık kaynağının yaydığı ışığın analiz elementinin atomları tarafından absorplanan kısmı, lambanın yaydığı ışığın şiddetine oranla ihmal edilebilecek kadar azdır. Böylece sürekli ışık kaynağının yaydığı ışımının sadece zemin engellemelerine neden olan moleküller ve diğer türler tarafından absorplandığı kabul edilebilir. İki sinyal arasındaki fark örneğin gerçek absorptans değerini verir.

1.5.2.5.3. Zeeman Yöntemi

Manyetik alan etkisindeki analite ait hatlar 3 bileşene ayrılır. Birinci bileşen π -hattı, manyetik alansız analit hattıyla aynı dalga boyundadır. İkinci bileşenler (σ^+ ve σ^- bileşenleri), bunun iki yanında simetrik (π 'den ~ 0.01 nm farklı) olarak yer alır. π ve σ bileşenlerinin polarizasyon düzlemleri farklı olup, birbirine diktirler. Oyuk katot lambanın önüne ışık biçici yerine bir döner polarizer yerleştirilirse, belirli frekanslarda atomlaştırıcıya ardı ardına polarizasyon düzlemleri dik olan ışınlar gönderilir. Bu durumda gelen ışınlar sırasıyla, bir π -bileşeni, bir σ -bileşeni ile etkileşerek absorptans verir. π -bileşeni ile etkileşimle analit ve zemin absorptansları toplamı, σ -bileşeni ile etkileşim sonucu yalnızca zemin absorptansı ölçülür ve iki ölçüm farkı, düzeltilmiş absorptanstır.

1.5.2.5.4. Smith–Hieftje Yöntemi

Oyuk katot lambası normal akımda çalışırsa, ilgilenilen dalga boyunda tek bir pik verir. Eğer akım yükseltilirse (aşırı) pik yarılr ve ikiye ayrılır. Normal akımda analit absorptansı ve zemin absorptansı toplam olarak ölçülür. Yüksek akımda yalnızca zemin absorptansı ölçülür. Aradaki fark düzeltilmiş analit absorptansıdır [113–115].

1.5.3. AAS'nin Analitik Performansı ile İlgili Terimler

1.5.3.1. Duyarlık

Okunan absorbans değerlerinin standart çözeltilerin derişimlerine karşı grafiğe geçirilmesiyle elde edilen kalibrasyon eğrisinin eğimi duyarlılık olarak tanımlanır. Atomik absorpsiyonda duyarlık özel olarak analiz elementinin net % 1'lik absorpsiyonuna veya 0.0044'lük absorbans değerine karşılık gelen derişim olarak tanımlanmıştır.

1.5.3.2. Doğruluk

Ölçülen bir değer gerçekte bir değere ne kadar yakın olduğunu belirtir ve analitik işlemin çok sayıda tekrarlanmasıyla bulunan ortalama değer gerçekte değere yakınlığı olarak tanımlanır.

1.5.3.3. Kesinlik

Kesinlik, sonucun tekrarlanabilirliğin bir ölçüsüdür. Çalışma şartlarında uygulanan analitik işlemlerin tekrarlanması ile elde edilen sonuçların birbirine yakınlığı kesinliği belirler. Kesinliğin en yaygın kullanılan ölçüsü standart sapmadır.

1.5.3.4. Gözlenebilme Sınırı (LOD)

Bir analitik yöntemin performansı genellikle gözlenebilme sınırı ile ölçülür. Genel olarak % 95 ihtimalle belirlenebilen element derişimi ($\mu\text{g mL}^{-1}$) veya miktarıdır. Tanık ya da buna yakın derişimdeki bir çözelti için bulunan değerlerin standart sapmasının iki veya üç katıdır.

1.5.3.5. Tayin Sınırı (LOQ)

Gözlenebilme sınırında tekrarlanabilirlik çok düşük olduğundan, gerçekte tayinler için sınır LOD değerinin bazen 5 bazen de 10 katı olarak alınır ki, bu değere tayin sınırı (LOQ)

denir. Bu sınır için önemli ölçüt, kabul edilebilir bir RSD değeridir. Sağlıklı tayinler için en az LOQ kadar bir derişim gereklidir.

1.5.3.6. Kalibrasyon Doğrusu ve Analitik Aralık

Derişim–sinyal ilişkisi düşük derişimlerde doğrusallık gösterirken yüksek derişim değerlerinde duyarlılık azalırken çalışma doğrusunda bükülme başlar. Sonuçta kalibrasyon eğrisinin küçük bir bölümü doğrusaldır. Standart ekleme, multi element analizinde eser, minör, majör elementlerin aynı anda tayini gibi faktörler, doğrusal bölgenin belirlenmesinde zorunluluk gerektirmektedir. Ayrıca bu bölge en duyar bölgeyi kapsadığı için de önemlidir. Kalibrasyon eğrilerinin doğrusal bölgesinin bulunmasında artan derişime karşılık bağıl standart sapmanın grafiğe alınmasıyla elde edilen eğrinin incelenmesiyle tespit edilir.

1.5.3.7. Güven Sınırı

Verilen sonucun (ortalama değer) % kaç ihtimalle belirtilen standart sapma değerleri arasında olduğunu gösterir. Güven sınırı;

$$GS = \bar{X} \pm ts / \sqrt{N} \quad (7)$$

eşitliği ile verilir. Burada GS; güven sınırı, t; ölçüm sayısına bağıl olarak belirli güven aralıklarında hesaplanmış değer, N; ölçüm sayısı, s ise N ölçüm için standart sapmadır. Gerçek numunelere iç standart testleri, gerçek numunelerin analizi ve standart referans maddelerin analizi çalışmalarında ölçüm sonuçlarının belirsizliği % 95 güven seviyesinde yukarıdaki formüle göre hesaplanmıştır.

1.5.3.8. Doğrusal Aralık

Tayin sınırı ile eğriselliğin başladığı (duyarlılığın azaldığı) aralık olarak kabul edilir. Doğrusal aralığın geniş olması eser ve yan bileşenlerin aynı anda ya da aynı çözeltide tayin edilmelerini sağlar. Doğrusal aralığın dar olması ve çalışılan örneğin gerektirmesi

durumunda standart sayısı artırılarak eğriye uygun bir fonksiyon bulunup eğrisel bir alanda da çalışmak mümkündür.

1.5.4. AAS ile Elementlerin Kantitatif Tayini

AAS ile genellikle metalik özellik gösteren elementlerin tayini yapılır. Bütün element atomları kendilerine özgü dalga boyundaki ışını absorplayıp uyarıldıkları zaman elektronların bulunduğu daha yüksek enerji seviyelerine bağlı olarak farklı şiddetlerde ve dalga boylarında absorpsiyon hatları oluşur. Spektroskopik analizlerde çalışılacak dalga boyu seçilirken en şiddetli absorpsiyonun olduğu dalga boyu belirlenir. Böylece seçilen dalga boyunda küçük derişimlerde bile absorbans değerleri okunabilir.

AAS'de elementlerin kantitatif tayini için kalibrasyon grafiği ve standart ekleme yöntemleri kullanılır.

1.5.4.1. Kalibrasyon Grafiği Yöntemi

AAS'de kantitatif analiz Lambert–Beer yasasına dayanılarak yapılır. Bütün şartlar sağlandıktan sonra derişimleri bilinen standart çözeltilerin ölçülen absorbans değerleri derişimlerine karşı grafiğe geçirilerek uygun bir kalibrasyon eğrisi elde edilir. Daha sonra örneğin absorbansı okunarak grafik yardımıyla analiz elementinin derişimi bulunur.

1.5.4.2. Standart Ekleme Yöntemi

Örneğin bulunduğu matriksten kaynaklanan fiziksel ve kimyasal girişimler sonuçlara etki eder. Örnekteki matriks tam olarak bilinmiyorsa matriksin etkisini standart çözeltilerle tamamen gidermek mümkün olmaz. Yani örnekteki absorbans derişim ilişkisi standart çözeltilerinkinden farklıdır. Bu gibi durumlarda standart ekleme yöntemi kullanılır. Bunun için numune en az üçe ayrılır. Birinci kısım belli bir hacme kadar çözücü ile seyreltilir. İkinci ve üçüncü kısımlara artan miktarlarda standart çözeltiden ekleme yapılır ve çözücü ile birincinin hacmine getirilir. Her çözeltinin absorbansı ölçülür ve eklenen element derişimlerine karşı absorbanslar grafiğe geçirilir. Kalibrasyon doğrusunun yatay eksenini kestiği noktanın negatif işaretlisi çözeltideki bilinmeyen derişimini verir [116–118].

1.6. Platin Grubu Metalleri

Platin grubu elementleri (PGE) , Rutenyum (Ru), Rodyum (Rh), Palladyum (Pd), Osmiyum(Os), İridyum (Ir) ve Platin (Pt) dir. Osmiyum dışındaki diğer metaller standart koşullarda oksidasyona meyilli değildir. Osmiyum ise oda koşulların OsO_4 bileşimini oluşturur. Bu elementler kaynama noktalarının yüksek, elektriksel iletkenliklerinin ve katalitik aktivitelerinin iyi olması nedeni ile kimyasal, elektrik, elektronik, cam, ilaç ve otomotiv sanayide çok geniş kullanım alanlarına sahiptir [119].

1.6.1. Palladyum

Palladyum metali ilk olarak 1803 yılında William Hyde Wollaston tarafından keşfedilmiştir. Palladyum adı, bu elemente Pallas asteroidinden esinlenilerek verilmiştir. Pallas asteroidi, palladyumun bulunmasından iki yıl önce bulunmuştur.

Palladyum, parlak gümüş–beyaz renkli ve kübik yapıda bir metaldir ve diğer platin metalleri ile birlikte bulunur. Platin grubu metalleri arasında yoğunluğu en az, erime noktası da en düşük olanıdır. Palladyumla beraber bulunan az miktardaki diğer platin grubu metalleri, palladyumun korozyonuna önemli şekilde tesir ederler. Metalik palladyum havada, 350–790⁰C arası sıcaklıklarda ısıtılınca yüzeyi bir oksit tabakasıyla kaplanır. Hidrojeni absorblama yeteneği yüksek olduğundan sık kullanılan bir katalizördür. Sıcak asitlerle sulu ortamda çözünür. Pd^{2+} amin, nitrat, siyanür, klorür, bromür ve iyodürle kompleks verir.

1.6.2. Palladyumun Fiziksel Özellikleri

Palladyum'un fiziksel özellikleri aşağıda verilmiştir.

Atom numarası:	46
Molar hacmi:	8.56 mL mol ⁻¹
Atomik kütlesi:	106.2 g mol ⁻¹
Yoğunluğu:	11.9 g cm ⁻³ (20 ⁰ C)
Atomlaşma entalpisi:	377 kJ mol ⁻¹
Elektronegatifliği(Pauling'e göre):	2.2

Isı iletkenliği (300K):	0.72 Wcm ⁻¹ K ⁻¹
Mineral sertliği:	4.75
Kaynama noktası:	2963 °C

1.6.3. Palladyumun Kimyasal Özellikleri

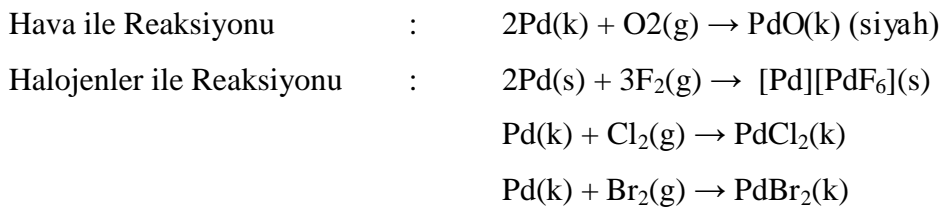
Palladyum'un kimyasal özellikleri aşağıda verilmiştir.

Elektronik konfigürasyonu:	[Kr] 4d ¹⁰
Elektron ilgisi:	53.7 kJ mol ⁻¹
1. İyonlaşma enerjisi:	804.4 kJ mol ⁻¹
2. İyonlaşma enerjisi:	1870 kJ mol ⁻¹
3. İyonlaşma enerjisi:	3177 kJ mol ⁻¹
Atomik yarıçapı:	140 pm
PdO ₃ 'de indirgenme potansiyeli:	2.03
PdO ₂ 'de indirgenme potansiyeli:	1.263
PdO'da indirgenme potansiyeli:	0.915

1.6.4. Palladyumun Elde Edilişİ

Palladyum metali diğer platin metalleri ile birlikte bulunur. Mineralinin nitrik asit, hidroklorik asit ile çözülmesiyle altın ve platin gibi H₂PdCl₄ kompleksleri oluşur. Çözeltideki altın FeCl₂ ile çöktürülerek, platin ise (NH₄)₂PtCl₆ şeklinde çöktürülerek çözeltiden uzaklaştırılır. Palladyum NH₄OH ve HCl ile çöktürülerek [Pd(NH₃)₄]Cl₂ (Tetraamin Palladyum 2 Klorür) kompleksi elde edilir. Bu bileşimin yüksek sıcaklıkta ısıtılması ile % 99.99 saflıkta metalik palladyum elde edilir.

1.6.5. Palladyumun Kimyasal Reaksiyonları



1.6.6. Palladyumun Sağlık Etkileri

Palladyumun toksik özelliğinin olduğu ve sindirildiği zaman pek azının vücut tarafından tutulduğu düşünülmektedir. Palladyum, ciltte, gözde veya solunum sisteminde iritasyona sebep olabilir veya cildin hassaslaşmasına yol açabilir. Sıvı, ciltte veya gözlerde yanıklara sebep olabilir. Cilde teması durumunda ise gözleri veya cildi bol su ile yıkayın.

İnsanların palladyum ile teması göreceli olarak nadirdir. Tüm palladyum bileşiklerinin yüksek oranda toksik ve kanserojen olduğu bilinmelidir. Palladyum klorür yutulduğu, nefes ya da cilt yolu ile vücuda alındığı zaman zehirleyici ve zararlıdır. Yutulması durumunda ise, kusturmaya çalışmayın, eğer hasta/kazazede bilinçli ise, su ya da süt verin. Laboratuvar hayvanları üzerinde yapılan deneylerde kemik yapısını bozduğu, karaciğer ve böbreklerde hasara yol açtığı gözlenmiştir. Ancak, palladyum klorür önceleri günde 0,065 g doz ile (yaklaşık 1 mg kg⁻¹), tüberküloz hastalığı için tedavi olarak kullanılırdı ve çok fazla olumsuz yan etkisi olmadığı gözlenmiştir.

1.6.7. Palladyumun Çevresel Etkileri

Palladyumun çevre üzerindeki etkisi pek azdır. Bazı toprak türlerinde düşük oranlarda bulunur, bazı ağaçların yapraklarında da 0,4 mg kg⁻¹ oranında bulunduğu tespit edilmiştir. Sümbül gibi bazı bitkiler palladyum tuzları yüzünden ölmektedir, ancak testler 3 mg kg⁻¹'nin üzerindeki değerlerde büyümenin etkilendiğini gösterse de, bitkilerin çoğu palladyumu tolere edebilir.

1.6.8. Palladyumun Kullanım Alanları

Palladyum oda sıcaklığında kendi hacminin 900 katı kadar hidrojen adsorplayabilme gibi eşsiz bir özelliği vardır. Palladyum'un yapısı, ısıtıldığında, içinde hidrojenin yayılmasını olanaklı kılar. Bu nedenle hidrojenin artırılmasında kullanılır.

Yine palladyum metali, toz haline getirilmek koşuluyla, hidrojenleme veya hidrojensizleştirme tepkimelerinde çoğu zaman aktif kömür üzerine oturtulmuş halde kusursuz bir katalizör görevi yapar. İstenildiği zaman kömür yakılarak palladyum geri kazanılabilir.

Şehir atmosferinde mevcut olabilen kükürt bileşikleri palladyum metaline tesir etmediğinden, bilhassa telefon devrelerinin elektrik kontaklarında, oksitlenmeye karşı direnci iyi olduğundan elektrik–elektronik sanayisinde ve çeşitli kaplamalarda kullanılabilir.

Tablo 6. 2004–2005 yıllarındaki palladyumun üretim ve tüketim dağılımları

Palladyumun üretimi (10 ³ kg)		
Yer	2004	2005
Güney Afrika	70.28	72.8
Rusya	114.8	104.4
Kuzey Amerika	28.98	25.9
Diğer	7.42	7.98
Toplam miktar	221.48	211.08
Talep edilen sektör		
Otokatalizör	104.16	103.32
Kimya	8.68	8.96
Dişçilik	23.8	24.08
Elektronik	25.76	27.16
Kuyumculuk	25.76	40.04
Diğer	8.26	8.4
Toplam talep	196.42	211.96

Saf palladyum çok yumuşak olduğundan sıcak ve soğuk halde işlenebilir hatta altın gibi çok ince varaklar halinde ayrılabilir. Bu varakların inceliği 1/105 cm'yi bulabilir. Metalik haldeki dövülebilme yeteneği ve % 4.5 Rutenyum ilavesinin palladyuma vereceği sertlikle, özellikle mücevher yapımında kullanılır.

Palladyum her orandaki altın, gümüş ve platin ile homojen ve yumuşak alaşımlar, diğer metallerle ve mesela bakır ve nikel ile de oldukça işlenebilir alaşımlar teşkil eder. Bu alaşımlar geniş sınırlar içinde mekanik ve korrozif direnç sağlarlar. Dolayısıyla Palladyum metalinin, altınla meydana getirdiği "beyaz altın" alaşımı kuyumculuk sektöründe önemli bir yer tutmaktadır.

Soğuk çalışılabildiği ve aşınmaya yüksek ölçüde dayanıklı olduğu için, palladyumdan, dişçilikte ve cerrahi araçların yapımında da yararlanır.

Kimya sektöründe palladyum metali boya, yapışkan, fiber, kaplama aşamalarında teleftalik asidi saflaştırmak için kullanılmaktadır. Ayrıca yapay gübre yapımında nitrik asidin üretilmesi aşamasında kullanılmaktadır.

2004–2005 yıllarında palladyum cevherlerinin üretim miktarları ve kullanıldığı sektörlere göre dağılımı Tablo 6.'da verildi [120–125].

Palladyum ile ilgili literatürdeki bazı zenginleştirme çalışmalarına aşağıda örnekler verildi.

Büyükpatır [126] yaptığı yüksek lisans çalışmasında, elektrolitik bakır, anot çamuru ve katalitik konvertör numunelerinde eser düzeyde bulunan altın, palladyum ve platinin tayini için yeni bir katı faz ekstraksiyon yöntemi geliştirdi. Amberlit XAD-7 dolgulu kolonun kullanıldığı çalışmada, reçine üzerinde adsorblanan metal iyonları aseton ile elüe edildikten sonra alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayinleri yapıldı.

Çeşitli su örneklerinde eser düzeyde bulunan palladyumun dimetilglioksim ile oluşan kompleksinin silikajel üzerinde adsorpsiyonuna dayanan yöntem, Tokalioğlu ve ark. [127] tarafından gerçekleştirildi. Adsorban üzerinde tutunan metal iyonunu 1 M HCl ile elüe ettikten sonra, atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayinini gerçekleştirdi.

Palladyumun iyodür kompleksleri şeklinde Amberlit XAD-16 reçinesi üzerinde zenginleştirilmesi, Tunçeli ve Türker [128] tarafından çalışıldı. 5 mL 1 M KCN ve 5 mL %10'luk (v/v) HCl kullanarak metal iyonunu elüe ettikten sonra, alevli AAS ile tayin edildi. Maskeleyici reaktif olarak EDTA çözeltisi kullanmışlardır. Geliştirdikleri bu yöntemi çeşitli alaşım örneklerinde bulunan Pd'un tayinine uygulandı.

Thomas ve arkadaşları, altın, palladyum ve gümüşü kitin dolgulu katı faz ekstraksiyon kolonunda zenginleştirerek bazı kayaç numunelerine uygulanabilirliğini denedi[25] ve tayin için alevli atomik absorpsiyon spektrometrik yöntemi kullanıldı.

Özüdoğru yaptığı yüksek lisans çalışmasında, katı faz ekstraksiyonu yöntemini kullanarak palladyum(II) iyonunun benzoiltiyöüre ile modifiye edilen silika tutucusu ile zenginleştirerek alkali metallerin, sıkça bulunan anyonların ve bazı ağır metallerin girişim etkileri[129] incelendi.

Kaur ve arkadaşları, Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} ve Pd^{2+} iyonlarını 2-thiophenaldehyde-3-thiosemicarbazone dolgulu katı faz kolonunda zenginleştirip, yüksek performanslı sıvı kromatografisiyle tayin etdi[130]. Çalışmasını özellikle sentetik karışımlara uyguladı ve

ortamda bulunan Mo^{6+} , V^{5+} , Ag^+ , Sn^{4+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cr^{3+} ve Cr^{6+} gibi iyonların geri kazanım verimine etki etmediğini gözlemlendi.

Altın ve palladyumun Amberlit XAD-7 reçinesinde zenginleştirildikten sonra spektrofotometrik tayinlerini yüksek lisans tezinde inceleyen Işıldar[4], geliştirdiği yöntemi bazı çevresel ve cevher numunelerinde uyguladı.

Fonta's ve arkadaşları, Pd^{2+} , Pt^{4+} ve Rh^{3+} 'u katı faz ekstraksiyon kolonunda Isolute NH_2 , Isolute SAX ve Oasis Max[131] ticari isimli anyon değiştiriciler kullanılarak zenginleştirdi ve yüksek geri kazanım verimleri elde etti.

Tunçeli[10] doktora çalışmasında altın, gümüş ve palladyumun Amberlit XAD-16 ile zenginleştirme şartlarını, geri kazanım verimlerini ve gerçek numunelere uygulanabilirliğini araştırdı ve FAAS spektroskopisi ile tayinlerini gerçekleştirdi.

Palladyum'a spesifik 5(p-dimethylaminobenzylidene)rhodanine ligantını kullanıp silica-PEG dolgulu kolonda zenginleştiren Rastegarzadeh [132], geliştirdiği yöntemi atık su, çamur ve bazı maden filizi cevherlerinde denenildi.

Godlewska- Zylkiewicz yaptığı araştırmada [133], yol tozu numunelerindeki palladyumu *Saccharomyces cerevisiae* mayası dolgulu katı faz ekstraksiyonu kolonunda zenginleştirip Polonya'daki otoyollarda bulunan palladyumu atomik absorpsiyon spektrometrik yöntemle tayin etti.

Çevresel katı ve sıvı örneklerdeki palladyumu Silikajel-Dimetilglioksim dolgulu mini kolonda katı faz ekstraksiyonu ile inceleyen Oymak[12], tayin için atomik absorpsiyon spektrometrik yöntemi kullanıldı.

Yang ve çalışma arkadaşları, polimer yapıdaki C_{18} reçine dolgulu katı faz ekstraksiyonu kolonunda palladyumu Pd^{2+} :2-(2-quinolylazo)-5-diethylaminobenzoik asit halinde 1:2 oranında kompleksleştirip 200 kat zenginleştirdi[134]. Bu yöntem çeşitli çevresel numunelere yüksek geri kazanım verimleriyle uygulandı.

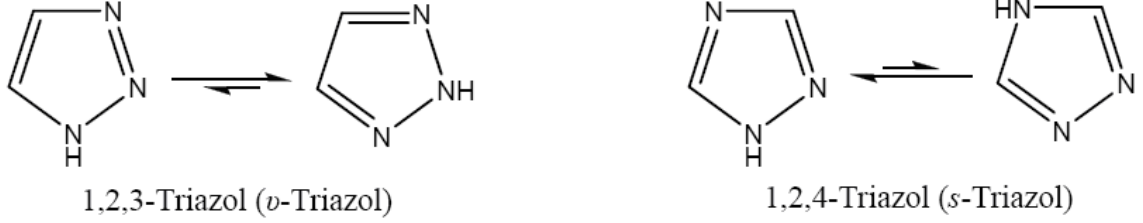
1.7. Triazol Bileşiklerinin Özellikleri

Triazoller, üç azot atomu ve iki karbon atomu içeren beş üyeli heterosiklik bileşiklerdir. Triazol halka sistemi üzerine çalışmalar 19. yüzyılın sonuna doğru başlamıştır ve günümüzde de devam etmektedir.

'Triazol' ismi ilk defa kapalı formülü $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_3$ olan karbon-azot halka sistemine 1885 yılında Bladin tarafından verilmiştir. Bu halka sistemi için 'pirodiazol' alternatif bir isim

olarak 1889 yılında Andreocci tarafından önerilmiştir. 1960 yılında Potts tarafından 1,2,4-triazoller, 1950 yılında Benson ve Savell tarafından 1,2,3-triazoller üzerine birer derleme yayınlanmıştır.

Triazoller, 1,2,3-triazol (*v*-triazol) ve 1,2,4-triazol (*s*-triazol) olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır (Şekil 7) [135–139].



Şekil 7. 1,2,3-Triazol ve 1,2,4-Triazol

1.8. Amberlit XAD Reçinelerinin Özellikleri

Farklı monomerler kullanılarak elde edilen Amberlite XAD kopolimerleri geniş yüzey alanlarına, sert ve homojen dağılımlı gözeneğe sahip, çapraz bağlı yapılardır. Elüent olarak organik maddelerin kullanılması bu tür reçinelerin üstünlüğüdür. Bununla birlikte organik çözücülere, asidik ve bazik ortamlara karşı kararlı olmaları ve gösterdikleri farklı polarite özellikleri ile son yıllarda ayırma ve zenginleştirme amacıyla sıklıkla kullanılmaktadır.

Organik esaslı, sentetik Amberlite reçinelerini, elde edilişleri ve kullanılışları bakımından iyon değiştirici ve adsorban olmak üzere iki grupta toplamak mümkündür. İyon değiştirici özelliğe sahip olanlar arasında amberlit C6–400, IRA–900, IRC–718 gibi reçineler sayılabilir. Adsorban özelliğe sahip reçineler arasında ise Amberlit XAD–2, –4, –7, –8, –10–11, –16, –200, –1180 ve –2010 vb. gibi polimerik reçineler sayılabilir. Her iki yapıdaki Amberlite reçineleri değiştirme/ayırma amaçlı kullanılmaktadır. Adsorban özellikte olanların daha yaygın olduğu literatürden anlaşılmaktadır. Herhangi bir adsorbanın verimi, genel olarak spesifik iç yüzey alanlarına olduğu kadar, spesifik gözenek hacmine ve gözenek büyüklüğü dağılımına da bağlıdır.

Metal şelatların adsorban üzerinde tutunmaları iki ayrı teknikte sağlanabilmektedir. Bu tekniklerden biri immobilizasyon tekniğidir. Bu teknikte, öncelikle şelat yapıcı, reçine ile reaksiyona girilerek kimyasal bağ ile reçine üzerinde tutunması sağlanır. Daha sonra

metal çözeltileriyle işleme tabi tutularak, metal şelatlarının reçine üzerinde oluşması sağlanır. Uygun elüsyon vasıtaları kullanılarak reçine üzerinde tutulan metal şelatları elüe edilir. İmmobilizasyon tekniğinde elüsyon ile şelat yapıcı ligandların da kolondan ayrılması sebebiyle kolonun çok sayıda deney için kullanımı mümkün olmaktadır. Diğer teknikte ise Amberlite XAD reçineleri dolgu maddesi olarak kolona yerleştirilir ve kolondan önceden oluşturulmuş metal şelatlarını içeren çözeltiler geçirilir. Amberlite XAD reçineleri özellikle metal şelatlarının adsorplanması işlemlerinde yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Amberlite XAD reçineleri ayrıca, çeşitli elementlerin değişik ortamlarda halojen kompleksleri şeklinde de tutma özelliğine sahiptirler. Yoğun olarak kullanılan çeşitli Amberlit XAD reçinelerinin spesifik özellikleri Tablo 7.'de verilmiştir [1, 140–143].

Tablo 7. Çeşitli XAD reçinelerinin spesifik özellikleri

Reçinenin Adı (Amberlit)	Kimyasal Yapısı	Yüzey Alanı (m^2g^{-1})	Gözenek çapı (A^0)	Ort. çapı (μm)	Uygulamaları
XAD 1	Polistren DVB	100	205	250	Küçük molekül türlerinin zenginleştirilmesinde
XAD 2	Polistren DVB	300	90	250	Bazı molekül türlerinin geri kazanımında
XAD 4	Polistren DVB	750	100	640	Çözücü ve düşük molekül kütleli türlerin ayrılmasında
XAD 16	Polistren DVB	800	150	700	Küçük moleküllerin ve antibiyotiklerin geri kazanımında
XAD 1180	Polistren DVB	500	400	530	Bitki ekstraktlarında ve büyük molekül kütleli ürünlerin geri kazanımında
XAD 1600	Polistren DVB	800	150	400	Antibiyotik geri kazanımında.
XAD 7HP	Alifatik ester	500	450	560	Bitki ekstraktlarında, enzim saflaştırmada
XAD 761	Fenolik yapı	200	600	700	Bitki ekstraktlarında, enzim saflaştırmada

Bu çalışmada yoğunluğu 1.09 gr mL^{-1} , spesifik yüzey alanı $660 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, tanecik boyutu 20–60 mesh, gözenek çapı 280 \AA , gözenek hacmi 1.80 mL gr^{-1} ve hidrofobik karakterde olan Amberlit XAD 2010 reçinesi kullanıldı [144].

1.9. Adsorpsiyon ve Adsorpsiyon Mekanizması

Bir fazda bulunan iyon ya da moleküllerin, bir diğer fazın yüzeyinde yoğunlaşması ve birikmesi işlemi adsorpsiyon olarak tanımlanır. Biriken maddeye ‘adsorbat’, adsorplayan maddeye de ‘adsorbent’ ya da ‘adsorban’ denir. Adsorpsiyon; sıvı-sıvı, sıvı-gaz, sıvı-katı ya da gaz- katı gibi iki faz arasında oluşur. Bu iki fazı ayıran yüzeyler ‘ara yüzey’ olarak isimlendirilir.

Katı-sıvı adsorpsiyonu içme suyu ve atık su arıtımında önemli rol oynar. Adsorpsiyon su ve atık su arıtımında;

- İstenmeyen tatların ve kokuların giderilmesinde,
- Biyolojik arıtmayla giderilemeyen pestisitlerin sudan uzaklaştırılmasında,
- Küçük miktarda toksik bileşiklerin (fenol gibi) sudan uzaklaştırılmasında,
- Deterjan kalıntılarının sudan uzaklaştırılmasında,
- Atık kimyasalların sulardan uzaklaştırılmasında,
- Endüstriyel atıksulardan kalıcı organik maddelerin ve rengin giderilmesinde,
- Nitro ve kloro bileşikleri gibi özel organik maddelerin uzaklaştırılmasında,
- Bazı ağır metallerin giderilmesinde,
- Deklorizasyon amacıyla kullanılmaktadır.

Su arıtımında adsorpsiyon teknikleri için çeşitli kimyasal maddeler kullanılmaktadır. Alümina, silikajel, fuller toprağı, makroporöz reçineler, bazik makroporöz iyon değiştirici reçineler, aktif silika ve aktif karbon en çok bilinen adsorban maddelerdir.

Katı-sıvı adsorpsiyonunda suda çözülmüş maddelerin ara yüzeydeki birikimi, adsorbat ve çözücü arasındaki relatif çekim kuvvetine bağlıdır. Sıvı içerisinde çözülmüş halde bulunan moleküller (adsorbat), adsorpsiyon prosesi esnasında adsorban tarafından tutularak çözültiden uzaklaştırılırlar. Sıvı içerisinde büyük moleküller adsorbentin gözenekleri içerisinde geniş yüzeylerde tutulurlar. Bu büyük moleküllerin çok az bir kısmı yüzeyin dış kısmına adsorbe olur. Çözültiden adsorban madde üzerine olan çözülmüş madde akışı, çözültide kalan çözülmüş maddenin, adsorplanmış madde konsantrasyonu ile

denge haline gelinceye kadar devam eder. Dengeye ulaşıldığında çözünmüş madde transferi durur ve kararlı hal şartları meydana gelir. Katı ve sıvı fazlar arasında çözünen maddenin denge halindeki dağılımı, adsorpsiyon sistemlerinin önemli bir özelliğidir ve özel bir sistemin kapasitesinin belirlenmesinde önemli bir unsurdur. Adsorpsiyon prosesinin gerçekleşebilmesi için aşağıdaki üç durumun meydana gelmesi gerekmektedir:

- Adsorban yüzeyine tutunacak olan çözünmüş maddelerin öncelikle adsorban etrafını çevreleyen çözücü sıvı filmi içerisinde geçmesi gerekmektedir. Bu geçişe ‘film difüzyonu’ adı verilmektedir.
- Adsorbanın yüzeyine gelen maddelerin, gözeneklerin iç kısımlarına girebilmesi için ‘tanecik içi difüzyon’ adı verilen bir geçişi daha tamamlamaları gerekmektedir.
- Yukarıdaki iki aşamayı geçen çözünmüş maddenin, adsorban üzerine fiziksel kuvvetlerle bağlanması sonucu adsorpsiyon prosesinin ön koşulları tamamlanır.

Adsorpsiyonun temel mekanizması, adsorplanacak maddenin çözücüden ayrılma özelliğine ve katıya duyduğu ilgiye bağlıdır. Sulu sistemlerde her iki özelliğin kombinasyonu ve bu özellikleri etkileyen tüm faktörler ile çözünürlük, adsorpsiyon için önem taşır. Bir katı-sıvı sisteminde, çözüldüğü katı faz yüzeyine adsorpsiyon sırasında katı ve sıvı fazdaki maddelerin derişimleri arasında dinamik bir denge oluşur. Bu denge durumunda maddenin sıvı ve katı fazlardaki derişimleri arasındaki orantı, yani denge sabiti (K_d) adsorpsiyon verimi açısından büyük önem taşır [145].

Çözülmüş tanecikler ile adsorban yüzeyi arasındaki çekim kuvvetlerinin türüne bağlı olarak fiziksel ve kimyasal olmak üzere temelde iki tip adsorpsiyon tanımlanmaktadır.

1.9.1. Fiziksel Adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyonun moleküller arası düşük çekim gücünden veya “Van Der Waals” kuvvetlerinden dolayı meydana gelmektedir. Adsorbe olan molekül katı yüzeyinde belirli bir yere bağlanmamıştır, yüzey üzerinde hareketli bir durumdadır. Bununla birlikte, adsorbat adsorbanın yüzeyinde birikir ve gevşek bir tabaka oluşturur. Fiziksel adsorpsiyon genellikle tersinir olup, enerji ihtiyacı azdır. Proses sırasında açığa çıkan enerji 2–5 kcal mol⁻¹’dir. Burada bir aktivasyon enerjisi mevcut değildir, ancak elektrostatik kuvvetler aracılık ederler. Bu tip adsorpsiyonlarda, adsorplanmış tabaka birden fazla molekül kalınlığında olabilir. Fiziksel adsorpsiyonun en güzel örneklerinden birisi aktif karbon adsorpsiyonudur. Ancak aktif karbonun adsorpsiyon mekanizması sadece fiziksel bir

mekanizma ile açıklamak doğru değildir. Aktif karbonun yüzeyi çok çeşitli karakterlerde olabildiği için birkaç değişik mekanizma bir arada gerçekleşebilir. Van der Waals kuvvetleri veya iyon değişimi adsorpsiyonu etkileyebilir.

1.9.2. Kimyasal Adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon, adsorplanan moleküller ile adsorbanın yüzey molekülleri ya da atomları arasında kimyasal bağların ve genellikle de kovalent bağların oluşmasıyla meydana gelmektedir. Kimyasal adsorpsiyon fiziksel adsorpsiyona göre daha kuvvetli güçlerin etkisi sonucu oluşur. Genellikle adsorban yüzey üzerinde bir molekül kalınlığında bir tabaka oluşturur ve moleküller yüzey üzerinde hareket etmezler. Adsorban yüzeyinin tamamı bu mono moleküler tabaka ile kaplandığında, adsorbanın adsorplama kapasitesi bitmiş olur. Reaksiyon tek yönlü yani tersinmezdir. Adsorpsiyon sırasında açığa çıkan ısı kimyasal reaksiyon ısısı mertebesinde ve aktivasyon enerjisi yüksektir. Proses sırasında açığa çıkan aktivasyon enerjisi 10–50 kcal mol⁻¹'dir. Bu nedenle yüksek sıcaklıklarda kimyasal adsorpsiyon daha hızlı gerçekleşir. Bu tür adsorpsiyon çok nadir olarak geri dönüşümlüdür. Adsorbe olan maddenin uzaklaştırılması için adsorbanın yüksek sıcaklıklara kadar ısıtılması (rejenerasyon) gibi işlemler uygulanır [146–148].

1.9.3. Gaz Adsorpsiyon İzotermi

Bir katı adsorban kapalı bir kaptaki, belirli bir basınçtaki bir gaza veya bir buhara maruz bırakılırsa, adsorban gazı adsorplamaya başlar ve kütlede bir artış olurken gazın basıncında düşme gözlenir. Bir süre sonra basınç bir P değerinde sabit kalır ve katının kütledeki artış da durur. Katı tarafından adsorplanan gaz miktarı, eğer katının ve kabın hacimleri biliniyorsa gaz yasaları uygulanarak basınçtaki düşüşten hesaplanabilir veya doğrudan katının kütledeki artış ölçülerek belirlenebilir.

Belirli bir miktar katı (m) tarafından adsorplanan gaz miktarı (n), sıcaklığa (T), denge basıncına (P) ve hem katının hem de gazın doğasına bağlıdır. Eğer n , katının gramı başına mol cinsinden adsorplanan gaz miktarı ise, aşağıdaki bağıntı yazılabilir:

$$n = f(P)T_{(\text{gaz, katı})} \quad (8)$$

Eğer sıcaklık gazın kritik sıcaklığının altında ise Denklem 8 farklı bir şekilde ifade edilebilir:

$$n = f(P/P_0)T_{(gaz, katı)} \quad (9)$$

Denklem 9 daha kullanışlı bir ifadedir. P_0 , doyguluk buhar basıncıdır. Denklem 8 ve 9, bilinen bir sıcaklıkta birim katı kütlesi tarafından adsorplanan miktar ile denge basıncı (veya bağıl basınç) arasındaki ilişkiyi yani ‘gaz adsorpsiyon izotermi’ ni ifade etmektedir.

Literatürde çok değişik katılar üzerinde ölçülmüş, kayıtlı on binlerce adsorpsiyon izotermi mevcuttur. Bu izotermilerin büyük bir çoğunluğu fiziksel adsorpsiyonun sonucudur. Gaz fizisorpsiyon izotermeleri IUPAC sınıflandırmasına (1985) göre altı sınıfa ayrılır (Şekil 8.). Sınıflandırmanın ilk beş tipi ilk olarak S. Brunauer, L.S. Deming, W.S. Deming ve E. Teller tarafından önerilmiştir [149]. Bu yüzden bazen BDDT sınıflandırması olarak da bahsedilir. Altıncı tip izoterm çok daha sonraları gözlemlenmiştir.

Şekil 8’de görüldüğü gibi, en karakteristik şekliyle I. Tip izoterm, bağıl basınç eksenine konkavdır, düşük bağıl basınçlarda keskin bir yükseliş gösterir ve sonra bir düzlüğe ulaşır. Yani birim katı kütlesi tarafından adsorplanan miktar (n), $P/P_0 \rightarrow 1$ ’de bir limit değere yaklaşır. I. Tip izoterm mikrogözenekli katıların özelliğidir. Çünkü bu tip izoterm “mikrogözenek dolumu” olarak adlandırılan özel bir durumun neticesinde oluşur. Mikrogözeneklerde adsorban-adsorbat etkileşimi yüksektir. Eğer bir adsorban mikrogözenekler içeriyorsa, gözeneğin biribirine komşu olan duvarlarının potansiyel çekim alanları üst üste biner ve katının bir gaz molekülü ile arasındaki etkileşim enerjisi buna uygun olarak artar. Bu durumda, özellikle düşük bağıl basınç bölgesinde izotermde bir sapma (artan adsorpsiyon doğrultusunda) oluşmasına neden olur. Mikrogözenek genişliği daraldıkça adsorpsiyon enerjisi artar ve mikrogözenek dolununun gerçekleştiği bağıl basınç düşer. İzoterm daha sonra yatay bir düzlüğe ulaşması katının çok katmanlı adsorpsiyon yapmadığını gösterir.

II. tip izoterm başlangıçta bağıl basınç eksenine konkav, daha sonra hemen hemen doğrusal ve sonunda bağıl basınç eksenine konvektir. İzoterm böyle bir yol izlemesi, adsorbe olmuş katman kalınlığının artan bağıl basınçla birlikte sürekli arttığını, yani tek katmanlı adsorpsiyondan çok katmanlı adsorpsiyona geçiş olduğunu gösterir. Eğer izoterm diz kısmı keskin bir dönüş yapıyorsa, dönüşün başladığı nokta (doğrusal orta

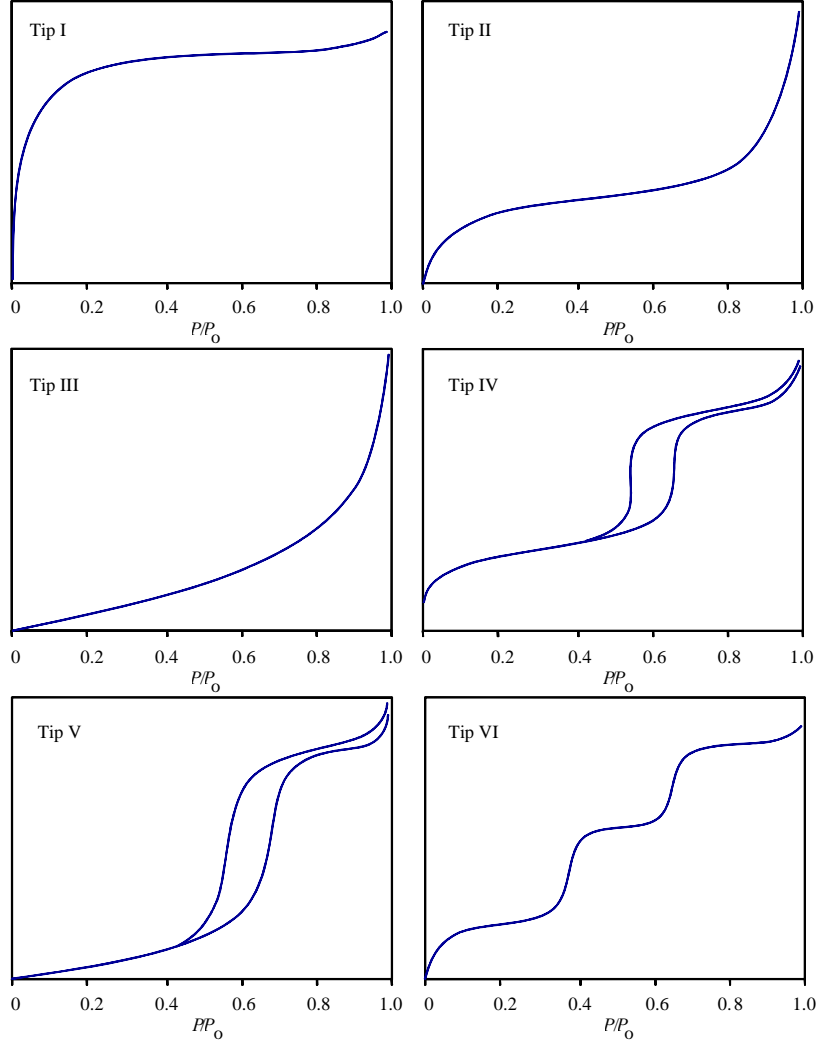
bölgenin başlangıcı gibi) katının tek molekül katmanı ile tamamen kaplandığı ve çok katmanlı adsorpsiyonun başladığı yer olarak kabul edilir. Dönüş noktasının ordinatı, katının birim kütle yüzeyinin tek katmanla tamamen kaplanması için gereken adsorbat miktarını (tek katman kapasitesi) verir. II. Tip izoterm gözeneksiz veya makrogözenekli katılarla elde edilir. Çünkü bu özellikte katılar yüksek bağıl basınçlarda “tek katman-çok katman” adsorpsiyonunun gerçekleşmesine izin verir.

III. Tip izoterm bağıl basınç eksenine konvektir. Dolayısıyla bir dönüş noktası yoktur. Bu özellik nadir görülen bir durum olan zayıf adsorban-adsorbat etkileşimini işaret eder. Adsorban-adsorbat etkileşiminin zayıf olması, düşük bağıl basınçta adsorplanan miktarın çok az olmasına neden olur. Adsorplanan gaz molekülleri daha sonra diğer gaz molekülleri ile etkileşime girip onların adsorpsiyonunu kolaylaştırır. Yani adsorban-adsorbat etkileşimine ek olarak adsorbat-adsorbat etkileşimi de devreye girer. Bu da izotermin konveks oluşunu açıklar.

Şekil 1.8.’de görüldüğü üzere IV. Tip izotermde, yüksek bağıl basınç bölgesinde birbirinden ayrılan sonra tekrar birleşen iki kol mevcuttur. Bu şekilde adsorpsiyon histerizi (*hysteresis loop*) denilmektedir. Alttaki kol sisteme sürekli gaz verilirken yapılan ölçümleri, üstteki kol ise sistemden sürekli gaz uzaklaştırılırken yapılan ölçümleri temsil etmektedir. Kısacası alttaki kol adsorpsiyon, üstteki kol ise desorpsiyon verilerini göstermektedir. İzotermde histeriz oluşması genellikle mezogözeneklerin “kılcal yoğunlaşma-buharlaştırma” olayı ile dolması ve boşalmasından kaynaklanır. Herhangi bir bağıl basınçta, gözenekte yoğunlaşan ve buharlaşan gaz miktarları birbirine eşit olmak zorunda değildir. Bu miktarlar eşit olmadığında histeriz meydana gelir. IV. Tip izoterm oldukça sık karşılaşılan izotermeldir ama histerizin tam şekli bir sistemden ötekine oldukça farklılık gösterebilir.

V. Tip izoterm başlangıçta bağıl basınç eksenine konvektir. Bu durum, tıpkı III. Tip izotermde olduğu gibi, adsorban-adsorbat etkileşiminin zayıf olduğunu gösterir. Bu tip izotermde, gözenek dolum ve boşalım mekanizmasından kaynaklanan histerizde mevcuttur. Bu tip izotermelere çok yaygın olarak rastlandığı söylenemez.

VI. Tip izoterm de çok ender rastlanan izotermeldir. Yüzey şekli tek çeşit olan katıların “katman-katman” adsorpsiyonu sonucunda ortaya çıkar. İzotermdeki basamakların keskinliği sisteme ve sıcaklığa bağlıdır [150–152].



Şekil 8. Gaz adsorpsiyon izoterm tipleri

1.9.4. Çözeltilerden Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon dengesi, adsorpsiyon izotermi ile ifade edilir. Sabit sıcaklıkta dengede sulu çözeltide adsorplanmadan kalan adsorbat konsantrasyonu C_e ile, adsorbanın birim kütlesi başına tuttuğu madde miktarı q_e arasındaki ilişkiler adsorpsiyon izotermi olarak tanınır [153]. Adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon sistemlerinin tanımlanması için oldukça önemlidir. Genel olarak adsorpsiyon izotermi adsorbanın, adsorbat ile nasıl etkileştiğini tarif eder ve bu yüzden de adsorbanların optimizasyonları için gereklidir. Adsorpsiyon, adsorban yüzeyinde biriken madde konsantrasyonu ve çözeltide kalan madde konsantrasyonu arasında bir denge oluşuncaya kadar devam eder. Gazlar için konsantrasyon genellikle mol yüzdesi veya kısmi basınç olarak verilir. Çözeltiler içinse konsantrasyon kütle birimleri olarak verilir (mg L^{-1} , mol L^{-1} , ppm vs.). Adsorpsiyon

izotermi aynı zamanda bir yüzeye adsorbe olan adsorbat için denge şartlarını gösterir. Adsorpsiyon izotermi genel olarak, bilinen miktardaki bir adsorban ile farklı konsantrasyonlarda adsorbat çözeltilerini dengeye ulaştırarak elde edilir.

Giles ve Smith (1974), çözeltilerden adsorpsiyon izotermelerini dört sınıfa ayırmıştır. Bu dört tip izotermde en önemlileri S ve L Tipi izotermeldir. L Tipi izoterm, konsantrasyon eksenine konkavdır (IUPAC sınıflandırmasındaki I. Tip izoterm benzer), S Tipi izoterm ise konsantrasyon eksenine başlangıçta konveks daha sonra konkavdır (III. Tip veya V. Tip'e benzer şekilde). L Tipi izoterm, genellikle tek katman adsorpsiyonu ve çözücü ile minimum düzeyde rekabet sonucunda oluşan uzun bir düzliğe sahiptir. S Tipi izotermde, adsorbat-adsorban ve adsorbat-adsorbat etkileşimleri arasında farklı bir denge vardır.

Bir adsorbanın belirli bir adsorbat için, adsorpsiyon kapasitesini belirlemede adsorpsiyon denge izotermi ile çalışmak oldukça faydalıdır. Burada bahsedilen denge dinamik dengedir yani moleküllerin yüzeye adsorplanma hızı ile yüzeyden desorplanma hızının eşit olduğu durumdur. Denge durumunda ne adsorbanın yüzeyinde ne de çözeltilerde konsantrasyon değişimi olmaz. Adsorbanın bir adsorbat için adsorpsiyon kapasitesi genellikle üç özelliğin ilişkisini kapsar; adsorbatın akışkan fazdaki konsantrasyonu, C_e , adsorbatın adsorban üzerindeki konsantrasyonu, q_e , sistemin sıcaklığı, T . Eğer sistemin sıcaklığı sabit tutulursa C_e ve q_e , denge durumunu ifade eden bir grafik oluşturmakta kullanılabilir. Bu grafik adsorpsiyon izotermidir [154].

Adsorpsiyon izotermlerinin matematiksel olarak uygun formüllerle ifadesi için en tanınmış yaklaşımlar Langmuir, Freundlich ve Brunaur-Emmet-Teller (BET) izotermeldir. Bir adsorpsiyonun hangi izotermle daha iyi açıklandığının bulunması için deneysel olarak elde edilen veriler tüm izoterm denklemlerine uygulanıp grafiğe dökülür. Verilerin doğrusal bir grafik oluşturduğu ve korelasyon katsayısı r^2 'nin 0.95'ten büyük olduğu izoterm çeşidi o adsorpsiyon için en uygun olanıdır. Ama bir veya daha fazla izoterm de uygun olabilmektedir.

1.9.4.1. Langmuir İzoterm Modeli

Gaz fazından olduğu gibi sulu fazdan da bir katı yüzeyine adsorpsiyonun denge şartlarının incelendiği en tanınmış izoterm modellerinden biri de hiç kuşkusuz Langmuir İzoterm Modeli'dir. Teoriye göre, bir kristal yüzeyin aktif bölgelerine (fonksiyonel gruplar) doğru hareket eden atom veya moleküllerin bu bölgelere tutunduğu kabul edilir.

Yüzeydeki böyle yerler sadece bir atom veya molekül alabileceğinden adsorplanan tabakanın monomoleküler bir tabaka olduğu düşünülmektedir. Başka bir ifade ile birim gram adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı öyle bir limite erişir ki adsorplayıcı yüzeyi monomoleküler bir tabaka ile kaplanır. Freundlich izotermi bu sonucu açıklayamaz. Bu durumu açıklayabilmek için Irving Langmuir, teorik düşüncelerden hareket ederek Langmuir izotermi denilen bağıntıyı bulmuştur. Langmuir şu hususları kabul etmiştir [155, 156];

- Adsorplanan moleküller sadece monomoleküler bir tabaka oluşturur.
- Adsorbanın aktif bölgeleri homojen bir tabaka oluşturur.
- Adsorpsiyon dengesi dinamiktir. Yani bir dt zaman aralığında adsorplanan gaz miktarı, katı yüzeyinden ayrılan gaz miktarına eşittir.
- Adsorpsiyon hızı, gazın basıncı ve katının örtülmemiş yüzeyi ile, desorpsiyon hızı ise daha önce monomoleküler tabaka tarafından örtülmüş yüzeye orantılıdır.
- Adsorplanmış moleküller dissosiyeye değildir.

Langmuir izoterminde adsorpsiyon, adsorbat başlangıç konsantrasyonu ile birlikte lineer olarak artar. Maksimum doyma noktasında, yüzey tek tabaka ile kaplanmakta ve yüzeye adsorbe olmuş adsorbat miktarı sabit kalmaktadır. Ayrıca, bu izotermde adsorpsiyon enerjisi uniformdur. Adsorpsiyon hızı adsorbat konsantrasyonu ve yüzey üzerinde bulunan aktif yerler ile doğru orantılıdır[157].

Eğrisel Langmuir izotermi için matematiksel eşitlik aşağıdaki gibidir:

$$q_e = \frac{bC_e}{1 + bC_e} \quad (10)$$

Denklemin doğrusal eşitliği de aşağıdaki gibidir:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{\text{maks}}} + \frac{1}{bq_{\text{maks}}} \quad (11)$$

q_e = 1 g adsorbanın adsorpladığı adsorbat miktarı (mg g^{-1})

q_{maks} = Maksimum tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi (mg g^{-1})

C_e = Dengede çözültide adsorplanmadan kalan adsorbat miktarı (mg L^{-1})

b = Serbest enerji ya da adsorpsiyon entalpisi ile ilgili sabit (L mg^{-1})

C/q_e 'ye karşı C_e grafiği bir doğru teşkil eder ve adsorpsiyonun Langmuir modele uygunluğuna işaret eder. q_{maks} ve b sırasıyla eğim ve kesim noktasından tayin edilebilir.

q_{maks} adsorbanın maksimum adsorplama kapasitesini verecektir. Ancak özellikle tek tabakalı adsorpsiyonun meydana geldiği heterojen adsorpsiyon sistemlerinde Langmuir izotermi denge durumunu net olarak açıklayamaz.

b sabiti, adsorban yüzeyinde bulunan aktif yerlerin birbirlerine yakınlıkları ile alakalı, sıcaklık ve adsorpsiyon entalpisine bağlı bir sabittir. Sıcaklık düştükçe ve adsorpsiyon kuvveti arttıkça b sabiti de artar. Ayrıca adsorban ile gaz fazındaki moleküllerin birbirlerine göre dengelerinden ve basınçtan da etkilenir. Basınç artırıldığında b sabiti de artacaktır.

Langmuir izoterm modelinin önemli bir parametresi de boyutsuz bir sabit olan ve ayırma faktörü ya da denge parametresi olarak adlandırılan ' R_L ' terimidir. R_L aşağıdaki eşitlikle ifade edilir:

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_o} \quad (12)$$

Buradaki C_o (mg L^{-1}) sulu çözeltide adsorbatın başlangıç konsantrasyonunu temsil eder. b (L mg^{-1}) ise Langmuir sabitidir. R_L parametresi seçilen adsorban-adsorbat ikilisi için adsorpsiyonun uygunluğu hakkında önemli işaretler verir. R_L değeri için muhtemel dört olasılık söz konusudur [158]:

- $0 < R_L < 1$ durumunda adsorpsiyon uygundur.
- $R_L > 1$ durumunda adsorpsiyon uygun değildir.
- $R_L = 1$ durumu adsorpsiyonun doğrusallığına işaret eder.
- $R_L = 0$ durumunda ise adsorpsiyon tersinmezdir [159].

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Cihaz, Malzeme, Kimyasal ve Çözeltiler

2.1.1. Kullanılan Cihazlar

Deneysel çalışmalarda, ATI Unicam marka, AA-929 model, 50 mm üniversal başlıklı, Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (FAAS). Cihaz VP 90 model hidrür oluşturma ve soğuk buhar (CV) jeneratörüne sahiptir. Dalga boyu ve slit aralığını otomatik olarak kendisi seçebilmektedir. Yakıcı-yanıcı gaz karışımı olarak hava-asetilen kullanılmış, zemin girişimi döteryum lamba ile giderildi. Işın kaynağı olarak, ATI Unicam ve Photron marka tekli oyuk katot lambalar kullanılmış, lambalara normal çalışma performansında uygulanacak maksimum akımın (mA) %75'i uygulanmıştır. Bu cihazla çalışılan elementin analizi için cihazın çalışma şartları Tablo 8.'de verildi[160].

Tablo 8. Pd(II) için FAAS cihazının çalışma şartları

Element	Primer Dalga Boyu (nm)	Slit Aralığı (nm)	Lamba akımı (mA)	Alev türü	Yakıt Akış hızı (L dak. ⁻¹)
Pd	247.6	0.2	15.0	Hava – Asetilen	1.0

Dr Lange Cadas 200 marka tek ışın yollu ve hücre kalınlığı 10 mm olan kuvarz hücreli Ultraviyole-Visible Spektrofotometresi, Hanna pH-211 marka cam elektrotlu dijital pH metre ve Milestone Ethos D marka kapalı sistem mikrodalga çözünürleştirme cihazı (max. basınç 1450 psi, max. sıcaklık 300°C) kullanıldı.

2.1.2. Kullanılan Malzemeler

Hacim ölçümlerinde, değişik hacim ve markalarda ölçülü balonlar, ölçü silindirleri (5-250 mL), erlenler ve beherler (25-50-100-250-500 mL) kullanılmıştır. Hassas hacim ölçümlerinde Brand, Super Color, Qualicolor, Witeg ve Teknik Cam marka, 1, 5, 10, 25 ve

50 mL'lik pipetler, lastik puar ve ayrıca çok hassas hacim ölçümleri için ise Volac marka mikro pipetler kullanıldı.

Ön deriştirme düzeneği olarak, 1x10 cm pyrex camdan yapılmış teflon musluklu, şilifli rezervuar başlığı olan, sinterlenmiş cam diskli (por 2) mini kolonlar kullanılmış, kolonlar İldam firmasından temin edildi.

Su örneklerinin süzülmesi işlemlerinde 1L hacimli sinterlenmiş cam diskli rezervuar ve değişik hacim ve markalarda nuçe erleni ve Watman 1 süzgeç kağıdı kullanıldı.

2.1.3. Kullanılan Kimyasallar

Çalışmalarda kullanılan tüm kimyasal maddeler analitik saflıkta olup, bazıları spektroskopik saflıktadır.

Çalışmalarda, aseton, HCl, HNO₃, etil alkol, NaOH, Pd(NO₃)₂, Pd(NO₃)₂.2H₂O, H₂O₂, HF, Hg(NO₃)₂.H₂O, Cr(NO₃)₃, SeO₂, (NH₄)₆Mo₇O₂₄.4H₂O, Sb₂O₃, Ca(NO₃)₂.4H₂O, BiO(NO₃), Pb(NO₃)₂, Co(NO₃)₂.6H₂O, As₂O₃, Ni(NO₃)₂.6H₂O, V₂O₅, LiNO₃, Be'un HNO₃ içinde çözülerek hazırlanmış çözeltisi, SnCl₂.2H₂O, FeCl₃.6H₂O, Cu(NO₃)₂.3H₂O, Mn(NO₃)₂.4H₂O, Zn(NO₃)₂.6H₂O, Al(NO₃)₃.9H₂O, Cd(NO₃)₂.4H₂O, Na₂SO₄, NaCl, KNO₃, NaNO₃, NaCl, Na₃PO₄ ve Mg(NO₃)₂.7H₂O rekatifleri kullanılmış olup, bu kimyasal reaktiflerin tümü Merck (Darmstadt, Germany) ve Fluka (Buch, Swetzerland) firmalarından temin edildi ve tüm kimyasallar analitik saflıkta kullanıldı. Sandy Soil-C (KumluToprak) standart referans materyali, High Purity Standard Inc. firmasından temin edildi.

2.1.4. Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması

- Tampon Çözeltilerin Hazırlanması:

Çözeltilerin hazırlanmasında kullanılan kimyasal maddeler deiyonize saf suda çözülerek hazırlanmıştır[161].

pH 2.0 tamponunu hazırlamak için 43.5 g Na₂SO₄ ve 34.5 g NaHSO₄.H₂O su ile çözüldükten sonra 500 mL ye saf su ile tamamlandı.

pH 4.0 tamponunu hazırlamak için 77.0 g CH₃COONH₄ ve 228 mL CH₃COOH su ile çözüldükten sonra 500 mL ye saf su ile tamamlandı.

pH 6.0 tamponunu hazırlamak için 58.5 g $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ve 2.5 mL CH_3COOH su ile çözüldükten sonra 500 mL ye saf su ile tamamlandı.

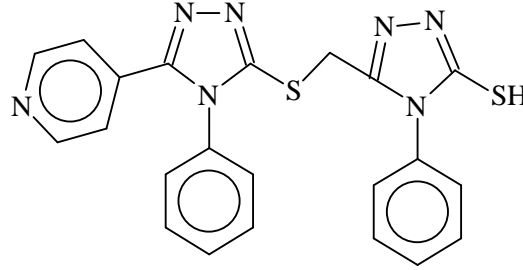
pH 8.0 tamponunu hazırlamak için 4 mL NH_3 ve 53.5 g NH_4Cl su ile çözüldükten sonra 500 mL ye saf su ile tamamlandı.

pH 10.0 tamponunu hazırlamak için 285 mL NH_3 ve 35.0 g NH_4Cl su ile çözüldükten sonra 500 mL ye saf su ile tamamlandı.

- % 0.1'lik ligant çözeltisi:

0.1 g 4-Fenil-5-[[[(4-fenil-5-piridin-4-il-4H-1,2,4-triazol-3-il)tiyo]metil]-4H-1,2,4-triazole-3-tiyol (FEPİTMET) tartılarak 80 mL Etil alkol'de çözüldü ve saf su ile 100 mL'ye tamamlandı. Deneyler boyunca FEPİTMET'in % 0.1 a/v lik çözeltisi kullanıldı.

Bu araştırmada aşağıda (Şekil 9) molekül yapısı, molekül ağırlığı ve kapalı formülü verilen 4-Fenil-5-[[[(4-fenil-5-piridin-4-il-4H-1,2,4-triazol-3-il)tiyo]metil]-4H-1,2,4-triazole-3-tiyol (FEPİTMET) ligantının sentezi, KTÜ Kimya Bölümünde Doç. Dr. Neslihan DEMİRBAŞ ve ekibi tarafından gerçekleştirildi [162].



Şekil 9. FEPİTMET

Molekül ağırlığı=443.54 g, Kapalı Formül= $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{N}_7\text{S}_2$

- Stok Pd(II) Çözeltisinin Hazırlanması:

Stok standart Pd(II) çözeltisinin hazırlanması için $1000 \mu\text{g mL}^{-1}$ Pd(II) içeren $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ (1 M HNO_3 li ortam) standart çözeltisinden $50 \mu\text{g mL}^{-1}$ çözeltiler hazırlandı ve kullanıldı.

- Sıyırma çözeltisinin hazırlanması:

% 37(v/v)'lik, 1.19 gr cm^{-3} Merck marka HCl çözeltisinden 41.5 mL alınıp yeteri kadar saf(deiyonize) suda çözülüp son hacim aseton ile 500 mL'ye tamamlandı.

- Amberlite XAD–2010 reçinesinin hazırlanması:

Değişik boyutlarda öğütülmüş (100–850 μm) Amberlit XAD–2010 reçinesi metanolde 30 dak. çalkalandı, süzüldü, sırasıyla 1 M HNO_3 , su, 1 M NaOH ve aseton ile yıkanarak etüvde 1 saat $105\text{ }^\circ\text{C}$ 'de kurutulup, desikatörde muhafaza edildi [163]. Daha sonra uygun miktarda (0.250 gr) tartılmış reçine bir behere (50 mL) alınarak üzerine 1–2 cm yükseklikte kaplayacak şekilde metanol ilave edildi. 1 dak. çalkalandı, 15 dak. bekletildi ve metanolün büyük kısmı aktararak ayrıldı. Ayrılan kısım kadar saf su ilave edildi. 5–10 dak. çalkalandıktan sonra kolon musluğu kapatılarak kolon hacminin $\frac{1}{4}$ ü kadar saf su ile dolduruldu. Daha sonra beherdeki reçine yavaş yavaş kolona ilave edildi. Reçine yüzeyi kuru kalmayacak şekilde reçinenin tamamı kolona yerleştirildi [164]. Kolon içerisinde rastlanması muhtemel hava kabarcıklarının giderilmesi için kolonun ağzı kapatılıp yavaşça çalkalandıktan sonra tekrar dinlenmeye bırakıldı ve gerektiğinde bu işlem tekrarlandı.

2.2. Geliştirilen Yöntem

Bu çalışmada bir triazol türevi olan 4-Fenil-5-[(4-fenil-5-piridin-4-il-4H-1,2,4-triazol-3-il)tiyo]metil}-4H-1,2,4-triazole-3-tiyol (FEPİTMET) ligantının alkali (Li^+ , Na^+ , K^+) ve toprak alkali metaller (Mg^{2+} , Ca^{2+}), ametaller (As^{3+} , Se^{4+}), geçiş metalleri (V^{5+} , Cr^{3+} , Cr^{6+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mo^{6+} , Ag^+ , Cd^{2+} , Au^{3+} , Pt^{4+} , Pd^{2+} , Hg_2^{2+} , Hg^{2+}) ve bazı diğer metallerle (Al^{3+} , Pb^{2+} , Sn^{2+} , Sb^{3+} , Bi^{3+}) olmak üzere toplam 29 ayrı element ile yaptığı kompleksler incelenmiştir. Bunlardan sadece Pd^{2+} ün FEPİTMET ile kuvvetli, kararlı ve renkli bir kompleks oluşturduğu görülmüştür. Bu özellikten faydalanarak çevresel örneklerdeki Pd^{2+} nin tayin edilebilirliği araştırıldı.

Palladyumun AAS ile tayini için geliştirilen bu yöntemde, 50 μg Pd(II) içeren 50 mL lik bir çözelti hazırlandı ve üzerine etilalkol–saf su (4:1) karışımında hazırlanmış % 0.1 a/v'lik liganttan 1 mL ilave edildi ve ortam 0.05 M HNO_3 'li olacak şekilde ayarlandı. 2 dakika karıştırıldıktan ve 10 dakika bekletildikten içinde XAD–2010 reçinesi bulunan mini kolondan geçirildi. Kolon içinde reçineye tutulan maddeler asetonda 1 M HCl ile elüe edildi. Eliyat kuruluğa kadar buharlaştırıldı ve 2 mL ye saf su ile seyreltilerek FAAS ile ölçüldü. Elde edilen absorbansın değerlerinden çözeltideki Pd(II) miktarı hesaplandı.

2.3. Çevresel Örneklerin Alındığı Yerler

Sulu örneklerden Solaklı deresi numunesi Trabzon/Çaykara'dan ve deniz suyu numuneleri ise Trabzon Limanı'ndan alındı.

Katı numunelerden toprak numunesi Trabzon/Çaykara/Soğanlı köyünden, altın cevher numunesi Ordu/Akoluk'tan, otoyol tozu Trabzon–Samsun şehirlerarası karayolundan, anot çamuru numunesi Kayseri/Hes Kablo Ticaret A.Ş.' ve elektronik atık ise KTÜ Maden Mühendisliği bölümü öğretim elemanlarında Araş. Gör. Ersin Yener YAZICI'dan den temin edildi.

2.4. Çevresel Numunelerin Analizi

Katı numunelerin analizi için, gerekli olan parçalama işlemi Milestone Ethos D mikro dalga çözünürleştirme sistemi ile gerçekleştirildi. Bunun için; toprak numunesi, Akoluk cevheri, anot çamuru, otoyol tozu, elektronik atık ve kumlu toprak (Sandy Soil-C)' referans materyalin den 0.5' er g; 0.1 mg duyarlılıkta tartılarak teflon beherlere konuldu ve üzerlerine 4.5 mL HCl, 1.5 mL HNO₃, 2 mL H₂O₂ ve 0.5 mL HF ilave edildi. Daha sonra numuneler mikrodalga çözünürleştirme sistemi ile aşağıdaki programa göre çözünürleştirildi (Tablo 9.). Elde edilen çözeltiler kuruluğa kadar buharlaştırıldı ve saf su ile 250 mL ye tamamlanarak seyreltildi.

Sulu çevresel örneklerin analizi için 750 mL örnek alındı ve yöntem uygulandı.

Tablo 9. Katı numunelerin mikrodalga cihazı ile çözünürleştirilmesi için uygulanan program

Basamak	Zaman (dakika)	Güç (W)	Basınç (atm)	Sıcaklık (°C)
1	6	250	45	160
2	6	400	45	180
3	6	650	45	220
4	6	250	45	220

Buharlaştırma Süresi (dakika): 3

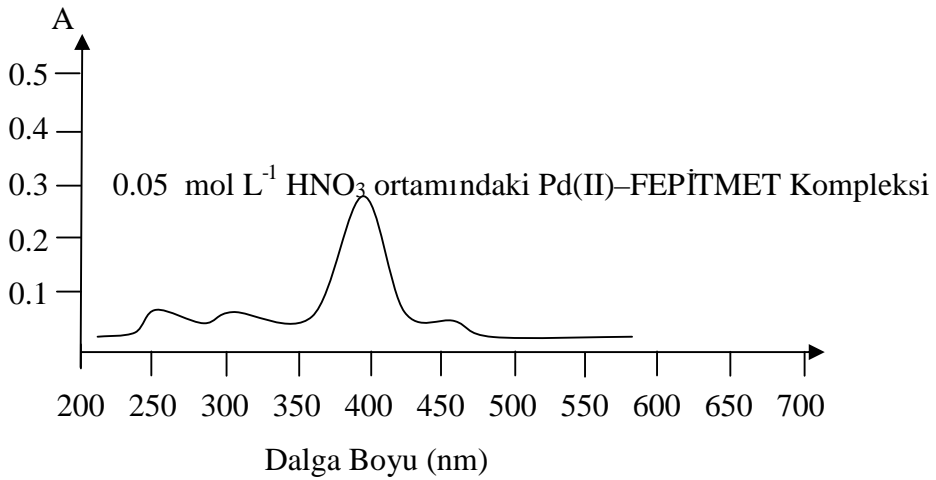
3. BULGULAR

3.1. Geri Kazanıma Etki Eden Faktörler ve Optimizasyonu

Çalışmada, FEPİTMET ile kompleks oluşturmuş Pd(II)'un XAD-2010 dolgulu mini kolondan geri kazanma verimlerinin; pH, HNO₃ konsantrasyonu, sıyırma çözeltisi seçimi, sıyırma çözeltisi hacmi, kompleksleştirici miktarı, numune hacmi, numune ve elüent akış hızı, reçine kapasitesi ve yabancı iyon etkisi gibi analitik değişkenlere bağımlılıkları incelendi ve her bir değişken için optimum değerler belirlendi.

3.1.1. Maksimum Dalga Boyunun Tespit Edilmesi

50 µg Pd(II) içeren yaklaşık 50 mL'lik 0.05 mol L⁻¹ HNO₃ ortamındaki numune üzerine 1mL 0.1% (a/v) Ligant(FEPİTMET) ilave edilmiş ve oluşan sarı-yeşil renkteki kompleksin maksimum absorpsiyon yaptığı dalga boyunu tespit edebilmek için Uv-vis spektrofotometresiyle 200-800 nm arasında tarama yapıldı. Aynı işlemler içerisinde Pd(II) içermeyen ligant çözeltisiyle yapıldığında ligantın maksimum absorpsiyon yaptığı dalga boyu 290 nm olarak tespit edildi. Sulu ortamda oluşturulan FEPİTMET-Pd(II) kompleksinin ise yapılan denemeler sonucunda 390 nm'de maksimum absorpsiyon yaptığı gözlemlendi (Şekil 10).



Şekil 10. 0.05 mol L⁻¹ HNO₃ ortamındaki Pd(II)-FEPİTMET kompleksinin maksimum absorpsiyon yaptığı dalga boyu

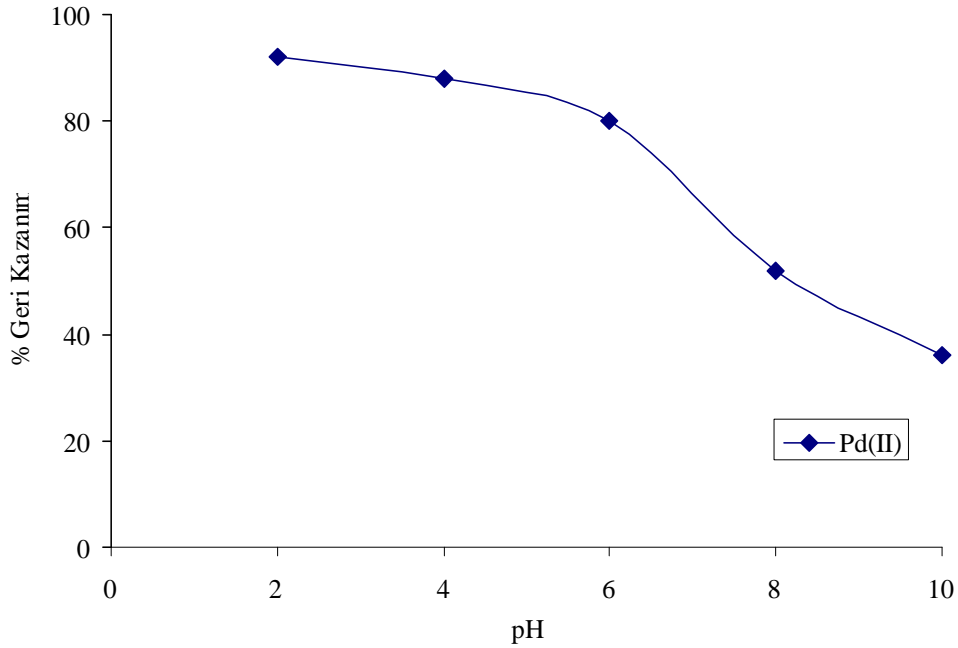
3.1.2. Uygun pH Çalışma Aralığının Tespiti

Palladyum tayini gerçekleştirilirken ortamın hangi pH aralığında olması gerektiğine dair çalışmalar yapıldı. Bunun için; 50 µg Pd(II) içeren yaklaşık 50 mL'lik sulu ortamdaki numunenin pH'ı 2–10 arasında değiştirilerek her biri XAD–2010 dolgulu mini kolondan geçirildi ve sıyrıldıktan sonra saf suyla 2 mL'ye tamamlandı. Elde edilen değerlerden pH'a karşılık % geri kazanım grafiği çizilmiştir (Tablo 10., Şekil 11.). Çizilen grafikten her hangi bir pH değerinde kantitatif geri kazanım değerine ulaşamadığı tespit edilmiştir. Dolayısıyla daha asidik ortamlar hazırlanarak denemeler tekrar edilmiştir. Çalışmayla ilgili bulgular HNO₃ konsantrasyonunun geri kazanıma etkisi başlığı altında verildi.

Tablo 10. pH'ın ekstraksiyon verimine etkisi

pH	% Geri kazanım ($\bar{X}^a \pm s^b$)
2	92 ± 5.5
4	88 ± 4.2
6	80 ± 3.8
8	52 ± 4.1
10	36 ± 3.1

^aOrtalama değer, ^b Standart sapma



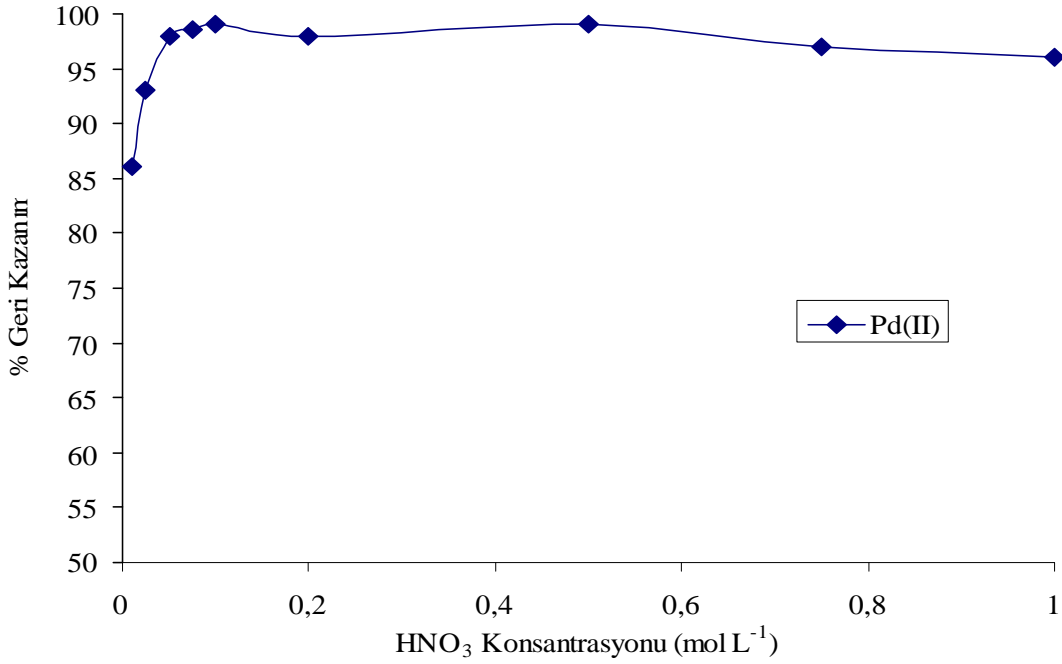
Şekil 11. FEPİTMET: Pd(II) kompleksine ait pH–geri kazanım grafiği

3.1.3. HNO₃ Konsantrasyonunun Geri Kazanıma Etkisi

Optimum geri kazanım değerlerine ulaşmak için, 0.01–1 mol L⁻¹ aralığındaki çeşitli HNO₃ konsantrasyonlarında sulu çözeltiler (50 µg Pd(II) içeren yaklaşık 50 mL'lik sulu ortamdaki numunelerde) hazırlanarak geliştirilen yöntem uygulandı (Tablo 11, Şekil 12).

Tablo 11. HNO₃ konsantrasyonunun geri kazanım üzerine etkisi

HNO ₃ Konsantrasyonu (mol L ⁻¹)	% Ekstraksiyon ($\bar{X} \pm s^b$)
0.01	86.5 ± 4.3
0.025	93.2 ± 5.5
0.05	98.1 ± 3.0
0.075	98.3 ± 4.7
0.1	99.2 ± 5.2
0.2	98.1 ± 6.2
0.5	99.3 ± 7.1
0.75	97.6 ± 4.8
1	96.5 ± 5.6



Şekil 12. HNO₃ konsantrasyonunun geri kazanım üzerine etkisi

3.1.4. Uygun Sıyırma Çözeltisinin Seçimi

Bu çalışmada öncelikle 50 µg Pd(II) içeren yaklaşık 50 mL 0.05 mol L⁻¹ HNO₃ konsantrasyonuna sahip sulu çözeltiler hazırlandı. Ortamda 1 mL % 0.1 (a/v)'lik kompleksleştirici reaktif (FEPİTMET) ilave edildi ve 10 dakika beklenildikten sonra geliştirilen yönteme uygulandı. Kolonda tutunan Pd(II):FEPİTMET kompleksi, çeşitli çözücü sistemleriyle kolondan sıyrılmaya çalışıldı. Yapılan denemeler sonucunda en uygun sıyırma çözeltisinin Aseton-HCl karışımının olduğu tespit edildi. Bu amaçla asetonda 0.5–1.5 mol L⁻¹ arasında HCl konsantrasyonları denendi (Tablo 12).

Tablo 12. Sıyırma çözeltisi türünün geri kazanıma etkisi

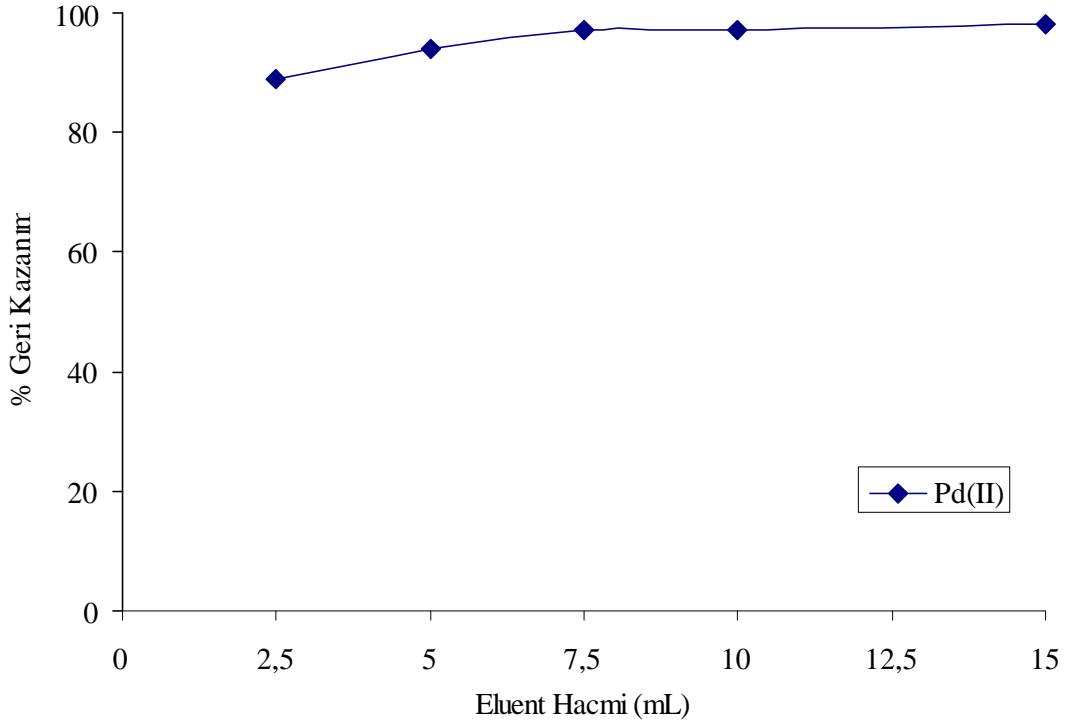
Ekstraksiyon çözücüsü	% Geri Kazanım($\bar{X} \pm s$)
1M HCl	8.9 ± 0.5
etanolde 1M HCl	83.1 ± 3.9
1M HNO ₃	5.2 ± 0.3
etanolde 1M HNO ₃	66.5 ± 2.7
1M H ₂ SO ₄	2.8 ± 0.2
etanolde 1M H ₂ SO ₄	80.2 ± 4.8
asetonda 1M HNO ₃	86.6 ± 5.2
asetonda 1M H ₂ SO ₄	81.7 ± 4.9
1M KI	4.9 ± 0.3
1M KSCN	14.5 ± 0.8
1M KCN	26.0 ± 1.5
1M (NH ₂) ₂ CS	24.8 ± 1.5
(CH ₃) ₂ CO	41.7 ± 2.5
C ₂ H ₅ OH	14.8 ± 0.9
3M HCl–1M (NH ₂) ₂ CS	25.3 ± 1.5
asetonda 0.5M HCl	90.4 ± 5.1
asetonda 1M HCl	97.2 ± 6.0
asetonda 1.5M HCl	97.2 ± 5.4

3.1.5. Sıyırma Çözeltisi Hacminin Pd(II) Geri Kazanımı Üzerine Etkisi

Sıyırma çözeltisinin belirlenmesinden sonra hacminin optimizasyonu için 2.5–15mL arasındaki hacimlerin geri kazanıma etkileri incelendi. Elde edilen sonuçlardan (Tablo 13) 5mL çözücü hacminden sonra kantitatif geri kazanım değerlerine ulaşıldığı görüldü (Şekil 13).

Tablo 13. Sıyırma çözeltisi hacminin geri kazanım verimi üzerine etkisi

Asetonda 1M HCl Hacmi (mL)	% Geri Kazanım($\bar{X} \pm s$)
2.5	89.2 \pm 5.3
5.0	94.5 \pm 4.8
7.5	97.6 \pm 3.9
10	97.5 \pm 3.4
15	98.0 \pm 4.1



Şekil 13. Sıyırma çözeltisi hacminin geri kazanımı verimi üzerine etkisi

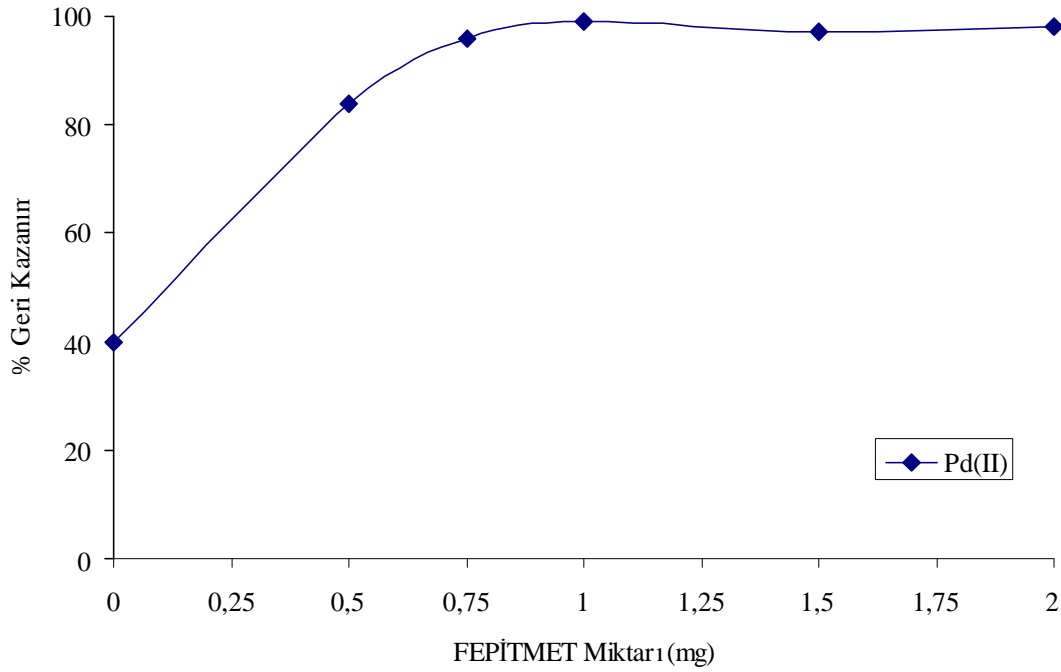
3.1.6. Ligant Miktarının Pd(II) Geri Kazanımı Üzerine Etkisi

Ligant miktarının Pd(II) geri kazanımı üzerine etkisini araştırmak için 0–2 mg aralığında değişen miktarlarda FEPİTMET ortama ilave edilmiş ve geliştirilen yöntem uygulandı. 0.75 mg ve daha yüksek FEPİTMET miktarlarında kantitatif geri kazanım değerleri elde edildi(Tablo 14, Şekil 14).

Tablo 14. Ligant miktarının Pd(II) geri kazanımı üzerine etkisi

Ligant miktarı(mg)	% Geri Kazanım ($\bar{X}^a \pm s^b$)
0	40.2 \pm 2.4
0.50	84.3 \pm 2.5
0.75	96.4 \pm 4.1
1.00	99.2 \pm 3.9
1.50	97.7 \pm 5.2
2.00	98.5 \pm 3.8

^a Ortalama değer, ^b Standart sapma



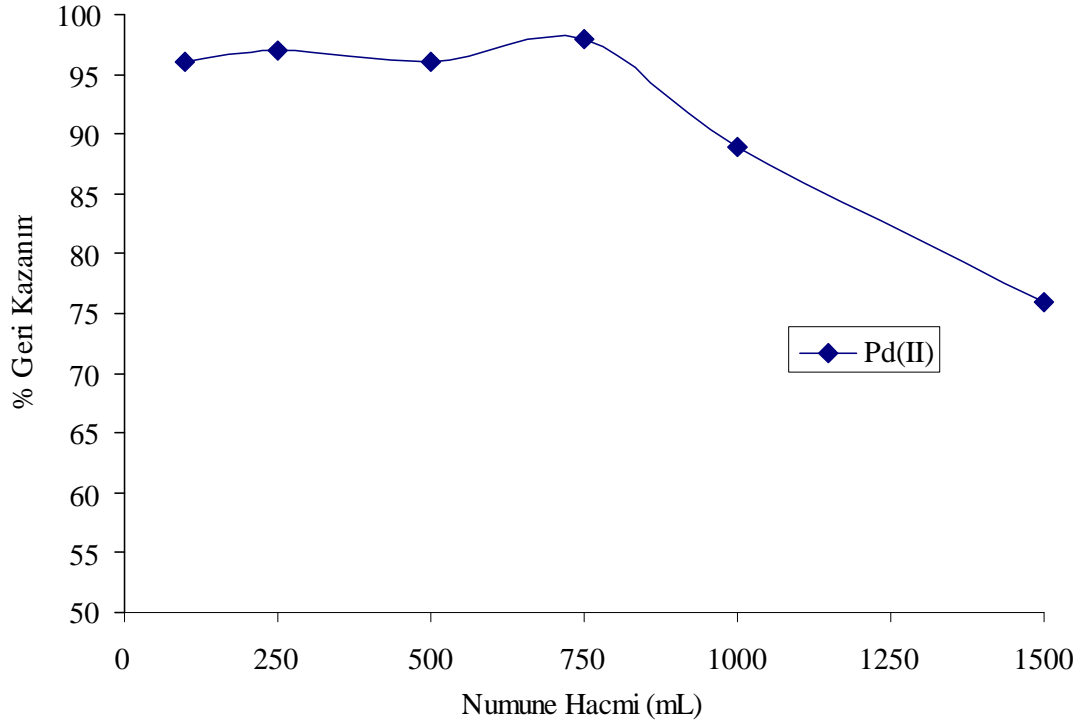
Şekil 14. Ligant miktarının geri kazanım üzerine etkisi

3.1.7. Numune Hacminin Pd(II) Geri Kazanımı Üzerine Etkisi

Numune hacminin optimizasyonu için her biri 50 µg Pd(II) içeren 50–1500 mL arasında hacimlere sahip bir seri çözelti için önerilen zenginleştirme prosedürü uygulandı. Elde edilen sonuçlar Tablo 15’de ve Şekil 15’de verildi.

Tablo 15. Numune hacminin Pd(II) geri kazanımı üzerine etkisi

Numune Hacmi	% Ekstraksiyon ($\bar{X} \pm s$)
50	95.9 ± 4.7
100	96.2 ± 5.1
250	97.2 ± 2.8
500	96.3 ± 3.7
750	98.4 ± 4.9
1000	90.1 ± 2.4
1250	83.5 ± 3.9
1500	76.3 ± 2.5



Şekil 15. Numune hacminin Pd(II) geri kazanımı üzerine etkisi

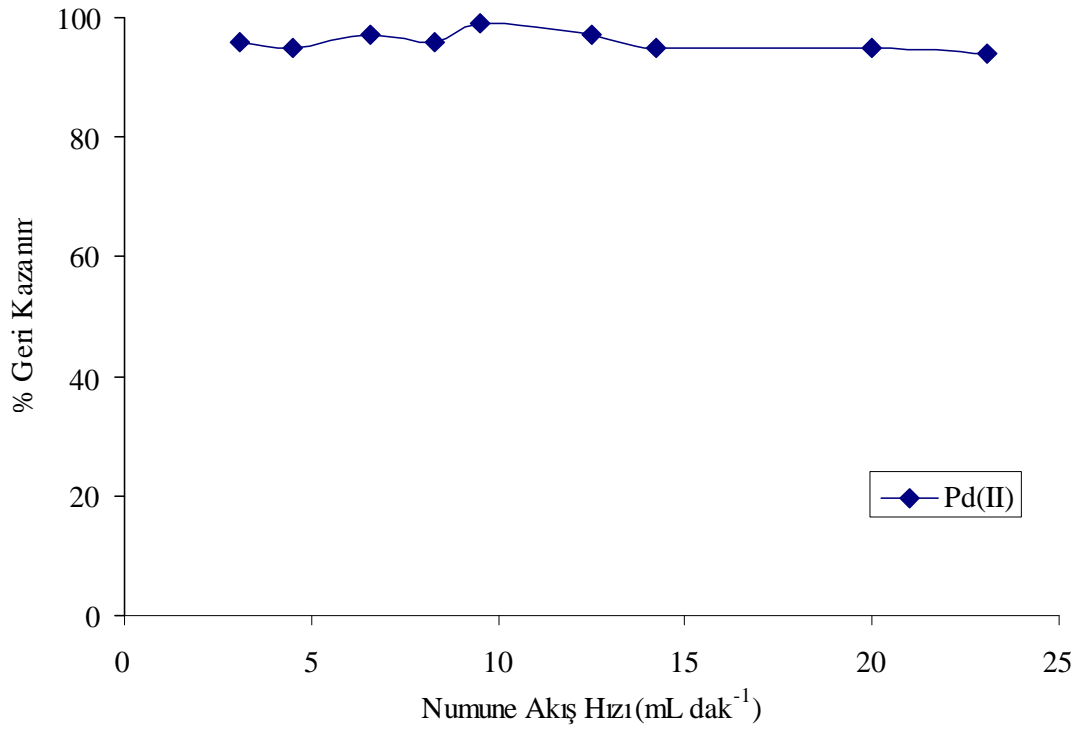
3.1.8. Numune ve Elüent Akış Hızının Pd(II) Geri Kazanımı Üzerine Etkisi

1 mg L⁻¹ Pd(II) içeren 50 mL hacimli bir seri çözelti optimum şartlarda değişik akış hızlarında kolondan geçirildi ve geri kazanımlar hesaplandı. Numune akış hızının 3.1–23.1 mL dak.⁻¹ arasında seçilmesiyle elde edilen sonuçlardan Tablo 16 ve Şekil 16’da gösterildi.

Kolonda tutulan analitlerin asetonda 1M HCl ile sıyrılabilmesi için akış hızı 0.5–30 mL dak.⁻¹ arasında denendi. Elde edilen sonuçlardan Tablo 17 ve Şekil 17’de verildi.

Tablo 16. Numune akış hızının Pd(II) geri kazanımı üzerine etkisi

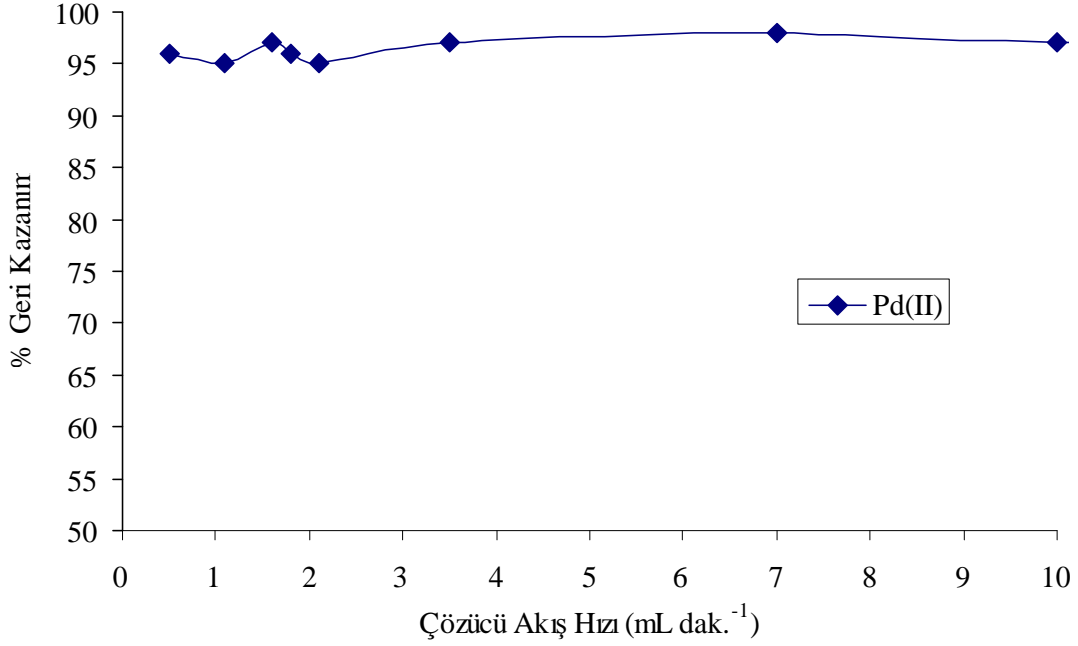
Numune Akış Hızı (mL dak. ⁻¹)	% Geri Kazanım($\bar{X} \pm s$)
3.1	96.4 ± 4.7
4.5	95.4 ± 2.6
6.6	97.2 ± 2.9
8.3	96.7 ± 3.1
9.5	99.1 ± 6.4
12.5	97.4 ± 3.7
14.2	95.2 ± 3.6
20	95.0 ± 4.5
23.1	94.9 ± 4.9



Şekil 16. Numune akış hızının Pd(II) geri kazanımı üzerine etkisi

Tablo 17. Çözücü akış hızının Pd(II) geri kazanımı üzerine etkisi

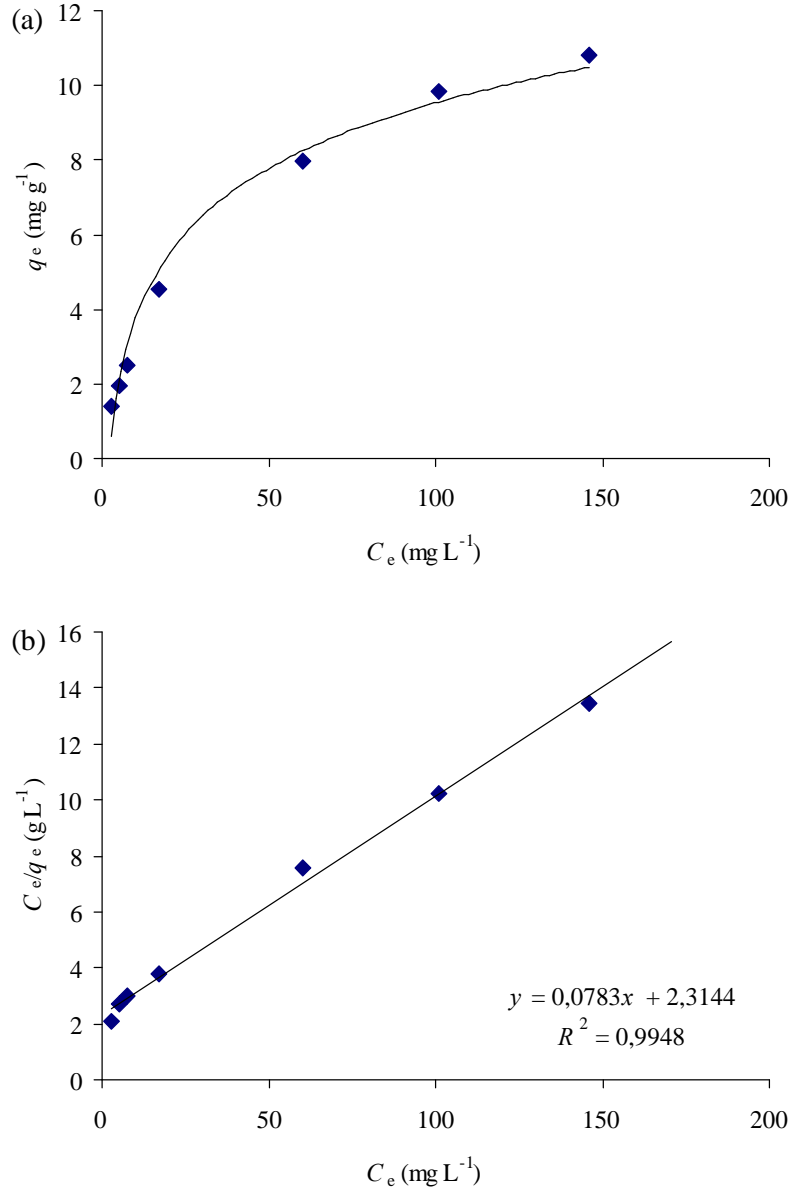
Çözücü Akış Hızı (mL dak. ⁻¹)	% Geri Kazanım($\bar{X} \pm s$)
0.5	96.1 ± 2.7
1.1	95.3 ± 3.1
1.6	97.2 ± 5.7
1.8	96.8 ± 5.3
2.1	95.5 ± 4.6
3.5	97.3 ± 3.9
7	98.1 ± 5.8
10	97.4 ± 2.7
30	95.4 ± 2.6



Şekil 17. Çözücü akış hızının Pd(II) geri kazanımını üzerine etkisi

3.1.9. Reçine Kapasitesi

Reçine kapasitesi, reçinelerin 1 gramının tutabildiği en fazla element miktarıdır ve mg element/g reçine cinsinden verilir. Kullanılan reçinenin Pd(II) kapasitesini belirlemek için Langmuir İzoterm Modeli'nden yararlanıldı. Bunun için, 50 mL hacimli ve 10–200 mg L⁻¹ konsantrasyonlarında bir seri Pd(II) çözeltisi hazırlandı ve bu çözeltiler optimum şartlarda 0.250 g Amberlit XAD–2010 dolgulu mini kolondan geçirildi. Reçinede tutulan Pd(II) miktarları Bölüm 1.9'da belirtildiği şekilde mg g⁻¹ cinsinden hesaplandı. Önce dengede kalan Pd(II) miktarı (C_e , mg L⁻¹) ile 1 g reçinenin adsorpladığı Pd(II) miktarı (q_e , mg g⁻¹) arasında bir grafik çizildi (Şekil 18). Daha sonra da Langmuir izotermi (C_e/q_e 'ye karşı C_e grafiği) çizildi ve bu izoterm yardımı ile reçinenin Pd(II) kapasitesi 12.8 mg g⁻¹ olarak tayin edildi (Şekil 18).



Şekil 18. Reçinenin Pd(II) kapasitesinin tayini için, (a) $C_e - q_e$ grafiği, (b) Langmuir izoterm modeli için C_e/q_e 'ye karşı C_e grafiği

3.1.10. Yabancı İyon Etkisi

Çeşitli anyon ve kationların, palladyumun katı faz ekstraksiyonu sırasında nasıl etki gösterdikleri araştırıldı ve tolerans limitleri tespit edildi (Tablo 46). Bunun için, içerisinde $50 \mu\text{g}$ Pd(II) ve çeşitli konsantrasyonlarda anyon ve kationları ayrı ayrı içeren 50 mL 'lik bir seri çözelti hazırlandı ve geliştirilen zenginleştirilme işlemi bu çözeltilere uygulandı. Yapılan denemler sonucunda ortamda bulunan anyon ve kationların kantitatif geri

kazanıma nasıl etki yaptıkları araştırıldı. Sonuçlar her bir katyon ve anyon için hem ayrı ayrı hem de karışım olarak Tablo 18–Tablo 45 arasında verildi.

Tablo 18. Hg^{2+} nın Pd(II) tayini üzerine bozucu etkisi (N:3)

Element Hg^{2+} (mg L ⁻¹)	% Geri Kazanım \pm s
0.1	98.1 \pm 2.5
1	97.3 \pm 3.7
10	98.0 \pm 4.7
50	96.4 \pm 4.5
100	95.7 \pm 3.4
125	89.8 \pm 5.7

Tablo 19. Sb^{3+} ün Pd(II) tayini üzerine bozucu etkisi (N:3)

Element Sb^{3+} (mg L ⁻¹)	% Geri Kazanım \pm s
0.1	98.2 \pm 4.7
1	97.1 \pm 5.6
10	98.1 \pm 3.8
50	97.6 \pm 2.6
150	96.6 \pm 4.4
175	91.2 \pm 3.1

Tablo 20. Se⁴⁺ nın Pd(II) tayini üzerine bozucu etkisi (N:3)

Element Se ⁴⁺ (mg L ⁻¹)	% Geri Kazanım \pm s
0.1	97.3 \pm 4.6
1	98.1 \pm 7.2
5	96.5 \pm 4.7
50	97.0 \pm 5.6
125	95.3 \pm 3.6
150	91.1 \pm 5.1

Tablo 21. Mo⁶⁺ nın Pd(II) tayini üzerine bozucu etkisi (N:3)

Element Mo ⁶⁺ (mg L ⁻¹)	% Geri Kazanım \pm s
0.1	96.6 \pm 4.6
1	97.2 \pm 3.7
10	96.1 \pm 2.5
75	95.8 \pm 4.6
150	96.0 \pm 5.7
200	87.4 \pm 2.8

Tablo 22. Cr³⁺ ün Pd(II) tayini üzerine bozucu etkisi (N:3)

Element Cr ³⁺ (mg L ⁻¹)	% Geri Kazanım \pm s
0.1	98.2 \pm 5.8
1	97.5 \pm 2.7
10	97.4 \pm 2.5
100	96.1 \pm 3.6
200	92.1 \pm 3.3
225	89.0 \pm 5.3

Tablo 23. Cd²⁺ nın Pd(II) tayini üzerine bozucu etkisi (N:3)

Element Cd ²⁺ (mg L ⁻¹)	% Geri Kazanım ± s
0.1	97.7 ± 4.8
5	98.1 ± 2.8
20	96.5 ± 4.6
50	97.0 ± 5.7
125	96.0 ± 4.5
150	91.3 ± 3.3

Tablo 24. Bi³⁺ ün Pd(II) tayini üzerine bozucu etkisi (N:3)

Element Bi ³⁺ (mg L ⁻¹)	% Geri Kazanım ± s
0.1	97.3 ± 4.6
1	98.0 ± 2.8
10	98.1 ± 5.0
50	96.6 ± 5.6
75	91.2 ± 4.3
100	86.5 ± 5.1

Tablo 25. Pb²⁺ nın Pd(II) tayini üzerine bozucu etkisi (N:3)

Element Pb ²⁺ (mg L ⁻¹)	% Geri Kazanım ± s
0.5	98.1 ± 2.8
25	97.8 ± 2.7
100	97.0 ± 3.5
175	93.4 ± 4.4
200	89.1 ± 5.2
225	85.5 ± 4.8

Tablo 26. Co^{2+} nin Pd(II) tayini üzerine bozucu etkisi (N:3)

Element Co^{2+} (mg L ⁻¹)	% Geri Kazanım \pm s
0.5	96,7 \pm 5.6
5	97.0 \pm 4.7
25	95.5 \pm 4.5
50	97.1 \pm 3.7
100	96.1 \pm 2.5
125	90.0 \pm 6.1

Tablo 27. As^{3+} ün Pd(II) tayini üzerine bozucu etkisi (N:3)

Element As^{3+} (mg L ⁻¹)	% Geri Kazanım \pm s
0.1	99.2 \pm 4.0
1	98.4 \pm 3.8
10	98.1 \pm 2.9
50	96.0 \pm 5.6
100	95.7 \pm 4.3
125	87.2 \pm 5.0

Tablo 28. Ni^{2+} nin Pd(II) tayini üzerine bozucu etkisi (N:3)

Element Ni^{2+} (mg L ⁻¹)	% Geri Kazanım \pm s
0.1	96.6 \pm 4.6
1	95.6 \pm 5.5
50	95.9 \pm 3.5
150	96.4 \pm 3.6
200	91.0 \pm 5.2
225	90.3 \pm 2.1

Tablo 29. V^{5+} in Pd(II) tayini üzerine bozucu etkisi (N:3)

Element V^{5+} (mg L ⁻¹)	% Geri Kazanım \pm s
0.5	97.6 \pm 3.7
5	94.3 \pm 4.2
25	98.2 \pm 5.8
50	99.1 \pm 6.0
75	93.2 \pm 5.2
100	89.1 \pm 4.0

Tablo 30. Li^+ nin Pd(II) tayini üzerine bozucu etkisi (N:3)

Element Li^+ (mg L ⁻¹)	% Geri Kazanım \pm s
0.1	98.0 \pm 6.0
1	97.7 \pm 6.2
50	96.4 \pm 7.1
150	97.9 \pm 3.9
175	94.0 \pm 2.2
200	91.2 \pm 4.1

Tablo 31. Be^{2+} nin Pd(II) tayini üzerine bozucu etkisi (N:3)

Element Be^{2+} (mg L ⁻¹)	% Geri Kazanım \pm s
0.1	97.3 \pm 4.7
1	96.6 \pm 5.2
10	98.0 \pm 5.8
75	97.4 \pm 2.8
100	96.1 \pm 3.6
125	90.2 \pm 5.1

Tablo 32. Sn²⁺ nin Pd(II) tayini üzerine bozucu etkisi (N:3)

Element Sn ²⁺ (mg L ⁻¹)	% Geri Kazanım ± s
0.1	97.1 ± 4.7
1	95.8 ± 5.6
25	97.0 ± 3.7
75	96.2 ± 2.6
125	94.3 ± 5.5
150	91.1 ± 3.1

Tablo 33. Fe³⁺ ün Pd(II) tayini üzerine bozucu etkisi (N:3)

Element Fe ³⁺ (mg L ⁻¹)	% Geri Kazanım ± s
10	96.8 ± 4.7
100	97.7 ± 5.7
500	95.6 ± 6.3
1000	96.1 ± 2.6
2500	88.3 ± 4.5
5000	72.4 ± 4.1

Tablo 34. Cu²⁺ nin Pd(II) tayini üzerine bozucu etkisi (N:3)

Element Cu ²⁺ (mg L ⁻¹)	% Geri Kazanım ± s
10	97.3 ± 4.2
100	96.1 ± 3.6
1000	96.5 ± 6.1
2500	92.2 ± 5.2
5000	92.1 ± 4.2
7500	89.2 ± 3.0

Tablo 35. Mn^{2+} nın Pd(II) tayini üzerine bozucu etkisi (N:3)

Element Mn^{2+} (mg L ⁻¹)	% Geri Kazanım \pm s
1	96.6 \pm 3.6
10	95.7 \pm 5.9
100	97.2 \pm 5.1
500	95.2 \pm 5.5
1000	91.2 \pm 4.2
1500	88.2 \pm 4.9

Tablo 36. Zn^{2+} nın Pd(II) tayini üzerine bozucu etkisi (N:3)

Element Zn^{2+} (mg L ⁻¹)	% Geri Kazanım \pm s
1	98.2 \pm 5.8
10	96.9 \pm 4.2
50	97.2 \pm 3.7
500	96.1 \pm 5.2
1250	92.3 \pm 2.3
1500	87.8 \pm 4.0

Tablo 37. Al^{3+} ün Pd(II) tayini üzerine bozucu etkisi (N:3)

Element Al^{3+} (mg L ⁻¹)	% Geri Kazanım \pm s
1	99.1 \pm 3.9
10	98.6 \pm 4.5
100	99.0 \pm 5.9
1000	97.2 \pm 5.7
2500	98.0 \pm 4.8
2750	92.9 \pm 3.2

Tablo 38. Ca^{2+} nın Pd(II) tayini üzerine bozucu etkisi (N:3)

Element Ca^{2+} (mg L ⁻¹)	% Geri Kazanım \pm s
100	98.2 \pm 3.8
500	96.7 \pm 6.0
1000	96.6 \pm 6.3
2000	97.0 \pm 4.7
3000	91.7 \pm 5.2
5000	83.4 \pm 3.4

Tablo 39. Mg^{2+} nın Pd(II) tayini üzerine bozucu etkisi (N:3)

Element Mg^{2+} (mg L ⁻¹)	% Geri Kazanım \pm s
10	96.6 \pm 6.1
100	98.0 \pm 5.8
500	97.5 \pm 5.1
1000	96.2 \pm 4.6
2000	90.3 \pm 5.0
3000	76.7 \pm 4.4

Tablo 40. Na^+ nın Pd(II) tayini üzerine bozucu etkisi (N:3)

Element Na^+ (mg L ⁻¹)	% Geri Kazanım \pm s
1000	95.9 \pm 5.6
2500	95.7 \pm 4.5
5000	96.0 \pm 5.2
10000	94.9 \pm 5.0
15000	91.9 \pm 4.2
20000	82.1 \pm 4.6

Tablo 41. K^+ nın Pd(II) tayini üzerine bozucu etkisi (N:3)

Element K^+ (mg L ⁻¹)	% Geri Kazanım \pm s
10	98.1 \pm 5.8
100	96.6 \pm 4.6
1000	97.2 \pm 4.7
2000	95.9 \pm 2.9
3000	96.0 \pm 3.6
3250	89.2 \pm 4.9

Tablo 42. NO_3^- nın Pd(II) tayini üzerine bozucu etkisi (N:3)

Anyon NO_3^- (mg L ⁻¹)	% Geri Kazanım \pm s
10	99.0 \pm 6.2
100	99.1 \pm 4.9
1000	98.0 \pm 5.8
2500	97.2 \pm 5.7
5000	96.6 \pm 3.6
6000	92.1 \pm 5.2

Tablo 43. Cl^- nın Pd(II) tayini üzerine bozucu etkisi (N:3)

Anyon Cl^- (mg L ⁻¹)	% Geri Kazanım \pm s
1000	96.5 \pm 4.6
5000	97.0 \pm 2.7
10000	97.2 \pm 2.3
15000	95.5 \pm 4.5
25000	93.2 \pm 6.3
30000	77.7 \pm 4.5

Tablo 44. PO_4^{3-} nın Pd(II) tayini üzerine bozucu etkisi (N:3)

Anyon PO_4^{3-} (mg L ⁻¹)	% Geri Kazanım \pm s
50	98.8 \pm 5.2
100	96.2 \pm 4.6
250	97.3 \pm 6.1
500	96.2 \pm 5.6
750	92.3 \pm 5.2
1000	89.1 \pm 4.9

Tablo 45. SO_4^{2-} nın Pd(II) tayini üzerine bozucu etkisi (N:3)

Anyon SO_4^{2-} (mg L ⁻¹)	% Geri Kazanım \pm s
100	98.2 \pm 6.0
250	98.1 \pm 5.8
500	97.6 \pm 5.3
750	96.0 \pm 4.6
1000	92.9 \pm 5.0
1500	81.2 \pm 4.7

Tablo 46. Pd(II)'nin FEPİTMET ile FAAS ile tayininde bozucu etki gösteren bazı anyon ve katyonların sınır değerleri (N:3)

İyonlar	İlave Edilen Tuzu	Tolerans Sınırı (mg L ⁻¹)
Hg ²⁺	Hg(NO ₃) ₂ .H ₂ O	100
Sb ³⁺	Sb ₂ O ₃	150
Se ⁴⁺	SeO ₂	125
Mo ⁶⁺	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ .4H ₂ O	150
Cr ³⁺	Cr(NO ₃) ₃	100
Cd ²⁺	Cd(NO ₃) ₂ .4H ₂ O	125
Bi ³⁺	BiO(NO ₃)	50
Pb ²⁺	Pb(NO ₃) ₂	100
Co ²⁺	Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	100
As ³⁺	As ₂ O ₃	100
Ni ²⁺	Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	150
V ⁵⁺	V ₂ O ₅	50
Li ⁺	LiNO ₃	150
Be ²⁺	Metalik Be' un HNO ₃ içinde çözülerek hazırlanmış çözeltilisi	100
Sn ²⁺	SnCl ₂ .2H ₂ O	75
Fe ³⁺	FeCl ₃ .6H ₂ O	1000
Cu ²⁺	Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O	1000
Mn ²⁺	Mn(NO ₃) ₂ .4H ₂ O	500
Zn ²⁺	Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	500
Al ³⁺	Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	2500
Ca ²⁺	Ca(NO ₃) ₂ .4H ₂ O	2000
Mg ²⁺	Mg(NO ₃) ₂ .7H ₂ O	1000
Na ⁺	NaCl	10000
K ⁺	KNO ₃	3000
NO ₃ ⁻	NaNO ₃	5000
Cl ⁻	NaCl	25000
PO ₄ ³⁻	Na ₃ PO ₄	500
SO ₄ ²⁻	Na ₂ SO ₄	1000

50 µg Pd²⁺ ve yabancı iyon olarak Hg²⁺, Sb³⁺, Se⁴⁺, Mo⁶⁺, Cr³⁺, Cd²⁺, Bi³⁺, Pb²⁺, Co²⁺, As³⁺, Ni²⁺, V⁵⁺, Li¹⁺, Be²⁺, Sn²⁺, Fe³⁺, Cu²⁺, Mn²⁺, Zn²⁺ ve Al³⁺ metallerinin hepsinin aynı anda ortamda bulunduğu 50 mL' lik bir çözeltiye geliştirilen zenginleştirme işlemi uygulanarak denemeler yapıldı. Bunun için; 50 µg Pd²⁺ ve yukarıda yazılan ilk 15 elementten her birinden sırasıyla 0.25, 0.5, 1.0, 5.0, 7.5 ve 10.0 mg L⁻¹ olacak şekilde; Fe³⁺ için, 50, 250, 500, 1000, 2500 ve 5000 mgL⁻¹ olacak şekilde; Mn²⁺, Cu²⁺ ve Zn²⁺ için, 1, 10, 20, 50, 100 ve 200 mgL⁻¹ olacak şekilde; Al³⁺ için ise 10, 50, 100, 200, 500 ve 750 mgL⁻¹ olacak şekilde 50 mL' lik karışımlar hazırlandı ve yabancı iyonların geri kazanıma olan etkileri araştırıldı. Elde edilen veriler Tablo 47–Tablo 52 arasında verildi.

Tablo 47. Karışım halindeki metallerin Pd(II) tayini üzerine bozucu etkisi–1 (N:3)

Elementler	% Geri Kazanım ± s
0.25 mg L ⁻¹ Hg ²⁺ , Sb ³⁺ , Se ⁴⁺ , Mo ⁶⁺ , Cr ³⁺ , Cd ²⁺ , Bi ³⁺ , Pb ²⁺ , Co ²⁺ , As ³⁺ , Ni ²⁺ , V ⁵⁺ , Li ¹⁺ , Be ²⁺ , Sn ²⁺ ; 50 mg L ⁻¹ Fe ³⁺ ; 1 mg L ⁻¹ Mn ²⁺ , Cu ²⁺ ve Zn ²⁺ ; 10 mg L ⁻¹ Al ³⁺	97.3 ± 5.8

Tablo 48. Karışım halindeki metallerin Pd(II) tayini üzerine bozucu etkisi–2 (N:3)

Elementler	% Geri Kazanım ± s
0.5 mg L ⁻¹ Hg ²⁺ , Sb ³⁺ , Se ⁴⁺ , Mo ⁶⁺ , Cr ³⁺ , Cd ²⁺ , Bi ³⁺ , Pb ²⁺ , Co ²⁺ , As ³⁺ , Ni ²⁺ , V ⁵⁺ , Li ¹⁺ , Be ²⁺ , Sn ²⁺ ; 250 mg L ⁻¹ Fe ³⁺ ; 10 mg L ⁻¹ Mn ²⁺ , Cu ²⁺ ve Zn ²⁺ ; 50 mg L ⁻¹ Al ³⁺	96.1 ± 6.2

Tablo 49. Karışım halindeki metallerin Pd(II) tayini üzerine bozucu etkisi-3 (N:3)

Elementler	% Geri Kazanım \pm s
1.0 mg L ⁻¹ Hg ²⁺ , Sb ³⁺ , Se ⁴⁺ , Mo ⁶⁺ , Cr ³⁺ , Cd ²⁺ , Bi ³⁺ , Pb ²⁺ , Co ²⁺ , As ³⁺ , Ni ²⁺ , V ⁵⁺ , Li ¹⁺ , Be ²⁺ , Sn ²⁺ ; 500 mg L ⁻¹ Fe ³⁺ ; 20 mg L ⁻¹ Mn ²⁺ , Cu ²⁺ ve Zn ²⁺ ; 100 mg L ⁻¹ Al ³⁺	95.7 \pm 5.0

Tablo 50. Karışım halindeki metallerin Pd(II) tayini üzerine bozucu etkisi-4 (N:3)

Elementler	% Geri Kazanım \pm s
5 mg L ⁻¹ Hg ²⁺ , Sb ³⁺ , Se ⁴⁺ , Mo ⁶⁺ , Cr ³⁺ , Cd ²⁺ , Bi ³⁺ , Pb ²⁺ , Co ²⁺ , As ³⁺ , Ni ²⁺ , V ⁵⁺ , Li ¹⁺ , Be ²⁺ , Sn ²⁺ ; 1000 mg L ⁻¹ Fe ³⁺ ; 50 mg L ⁻¹ Mn ²⁺ , Cu ²⁺ ve Zn ²⁺ ; 200 mg L ⁻¹ Al ³⁺	94.3 \pm 4.6

Tablo 51. Karışım halindeki metallerin Pd(II) tayini üzerine bozucu etkisi-5 (N:3)

Elementler	% Geri Kazanım \pm s
7.5 mg L ⁻¹ Hg ²⁺ , Sb ³⁺ , Se ⁴⁺ , Mo ⁶⁺ , Cr ³⁺ , Cd ²⁺ , Bi ³⁺ , Pb ²⁺ , Co ²⁺ , As ³⁺ , Ni ²⁺ , V ⁵⁺ , Li ¹⁺ , Be ²⁺ , Sn ²⁺ ; 2500 mg L ⁻¹ Fe ³⁺ ; 100mg L ⁻¹ Mn ²⁺ , Cu ²⁺ ve Zn ²⁺ ; 500 mg L ⁻¹ Al ³⁺	92.0 \pm 3.9

Tablo 52. Karışım halindeki metallerin Pd(II) tayini üzerine bozucu etkisi-6 (N:3)

Elementler	% Geri Kazanım \pm s
10 mg L ⁻¹ Hg ²⁺ , Sb ³⁺ , Se ⁴⁺ , Mo ⁶⁺ , Cr ³⁺ , Cd ²⁺ , Bi ³⁺ , Pb ²⁺ , Co ²⁺ , As ³⁺ , Ni ²⁺ , V ⁵⁺ , Li ¹⁺ , Be ²⁺ , Sn ²⁺ ; 5000 mg L ⁻¹ Fe ³⁺ ; 200mg L ⁻¹ Mn ²⁺ , Cu ²⁺ ve Zn ²⁺ ; 750 mg L ⁻¹ Al ³⁺	90.8 \pm 5.4

50 μ g Pd²⁺ ve yabancı iyon olarak Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺, NO₃⁻, Cl⁻, PO₄³⁻ ve SO₄²⁻ anyon ve katyonlarının hepsinin aynı anda ortamda bulunduğu 50 mL'lik bir çözeltiye geliştirilen zenginleştirme işlemi uygulanarak denemeler yapıldı. Bunun için; 50 μ g Pd²⁺ ve yukarıda yazılan katyonlardan; Ca²⁺ için, 1000, 2000 ve 3000 mgL⁻¹; Mg²⁺ için, 100, 1000 ve 2000 mgL⁻¹; Na⁺ için, 5000, 10000 ve 15000 mgL⁻¹; K⁺ için, 100, 1000 ve 2000 mgL⁻¹; anyonlardan ise NO₃⁻ için, 100, 1000 ve 2500 mgL⁻¹; Cl⁻ için, 5000, 15000 ve 20000 mgL⁻¹; PO₄³⁻ için, 250, 500 ve 750 mgL⁻¹; SO₄²⁻ için, 250, 750 ve 1500 mgL⁻¹ içeren 50 mL'lik karışımlar hazırlandı ve yabancı iyonların geri kazanıma olan etkileri araştırıldı. Elde edilen veriler Tablo 53–Tablo 55 arasında verildi.

Tablo 53. Karışım halindeki anyon ve katyonların Pd(II) tayini üzerine bozucu etkisi-1 (N:3)

Anyon ve Katyonlar	% Geri Kazanım \pm s
1000 mg L ⁻¹ Ca ²⁺	98.1 \pm 5.1
100 mg L ⁻¹ Mg ²⁺	
5000 mg L ⁻¹ Na ⁺	
100 mg L ⁻¹ K ⁺	
100 mg L ⁻¹ NO ₃ ⁻	
5000 mg L ⁻¹ Cl ⁻	
250 mg L ⁻¹ PO ₄ ³⁻	
250 mg L ⁻¹ SO ₄ ²⁻	

Tablo 54. Karışım halindeki anyon ve katyonların Pd(II) tayini üzerine bozucu etkisi–2 (N:3)

Anyon ve Katyonlar	% Geri Kazanım \pm s
2000 mg L ⁻¹ Ca ²⁺	95.8 \pm 5.7
1000 mg L ⁻¹ Mg ²⁺	
10000 mg L ⁻¹ Na ⁺	
1000 mg L ⁻¹ K ⁺	
1000 mg L ⁻¹ NO ₃ ⁻	
15000 mg L ⁻¹ Cl ⁻	
500 mg L ⁻¹ PO ₄ ³⁻	
750 mg L ⁻¹ SO ₄ ²⁻	

Tablo 55. Karışım halindeki anyon ve katyonların Pd(II) tayini üzerine bozucu etkisi–3 (N:3)

Anyon ve Katyonlar	% Geri Kazanım \pm s
3000 mg L ⁻¹ Ca ²⁺	90.4 \pm 5.4
2000 mg L ⁻¹ Mg ²⁺	
15000 mg L ⁻¹ Na ⁺	
2000 mg L ⁻¹ K ⁺	
2500 mg L ⁻¹ NO ₃ ⁻	
20000 mg L ⁻¹ Cl ⁻	
750 mg L ⁻¹ PO ₄ ³⁻	
1500 mg L ⁻¹ SO ₄ ²⁻	

3.1.11. Yöntemin Analitik Performansı

Yöntemin kesinliği, her birinin içerisinde 50 μ g Pd(II) bulunan 50 mL' lik 10 ayrı çözeltiye yöntemin uygulanması ile tespit edildi. Buna göre % 95 güven seviyesinde yöntemin kesinliği % 96.1 \pm 5.9 olarak bulundu. Yöntemin bağıl standart sapması da (BSS) % 6.2 olduğu bulundu. Bu metodun analitiksel gözlenebilme sınırı ise 10 adet tanık numunenin analizinden elde edilen sonuçların standart sapmasınının 3 katını almak suretiyle

(3 σ) hesaplanan değerin zenginleştirme faktörüne (375) bölünmesiyle 0.6 $\mu\text{g L}^{-1}$ olarak hesaplandı. Tayin limiti ise standart sapmanın 10 katı alınarak hesaplandı ve 2.0 $\mu\text{g L}^{-1}$ olarak belirlendi.

Yöntemin doğruluğu, geręek numunelere aşılama testleri yapılarak (i standardı yöntemi) ve standart referans materyaller kullanarak test edildi. Ayrıca elde edilen sonuçların birbirinden önemli oranda farklı olup olmadığının tespiti için sonuçlara öğrenci t-testi (student's t-test) uygulandı. Elde edilen sonuçlar Tablo 56–Tablo 60 arasında görölmektedir.

3.1.12. Yöntemin Çevresel Sıvı ve Katı Numunelerine Uygulanması

Akarsuların içerdiği eser elementler, akarsuyun geçtiği yerlerdeki kirleticilerin etkinliğini ve kaynağından denize kadar yer yüzeyi hakkında bilgi verebilir. Akarsu örneği önemli ve büyük debiye sahip bir Solaklı Akarsuyu'ndan toplandı. Çalışılacak akarsu belirlendikten sonra temizlenmiş polietilen kaplar örnekle bir iki kez çalkalandıktan sonra dolduruldu.

Deniz suyu numunesi ise Trabzon Limanı'dan, akarsu numunesi alımındaki benzer şekilde alınmıştır.

Tablo 56. Bazı çevresel su numunelerinin matrikslerinin geri kazanıma etkisinin incelenmesi (N: 3, Numune hacmi: 50 mL, Son hacim: 2 mL) ($\bar{X} \pm U^*$)

Örnekler	Eklenen (μg) Pd(II)	Bulunan (μg) Pd(II)	% Geri Kazanım
Solaklı Deresi,	–	–	–
Trabzon/aykara	5	4.8 ± 0.7	96
	10	9.8 ± 1.5	98
Deniz Suyu (Trabzon Limanı)	–	–	–
	5	5.1 ± 0.8	102
	10	9.5 ± 1.4	95

*U: t_s / \sqrt{N} , $t=4.30$ (95% Güven seviyesinde); N=3; s=standart sapma; \bar{X} = Bulunan ortalama değer

Tablo 57. Bazı çevresel katı numunelerin matrislerinin geri kazanıma etkisinin incelenmesi (N: 3, Numune miktarı: 0.5 g, Son hacim: 2 mL) ($\bar{X} \pm U$)

Örnekler	Eklenen (μg) Pd(II)	Bulunan (μg) Pd(II)	% Geri Kazanım
Toprak	–	–	–
	5	4.6 \pm 0.7	92
	10	9.8 \pm 1.5	98
Altın Cevheri (Ordu Akoluk)	–	2.1 \pm 0.3	–
	5	6.7 \pm 1.0	94
	10	12.0 \pm 1.8	99
Otoyol Tozu	–	–	–
	5	4.7 \pm 0.7	94
	10	10.1 \pm 1.5	101
Anot Çamuru (Hes Kablo)	–	9.6 \pm 1.4	–
	5	14.7 \pm 2.2	101
	10	19.1 \pm 2.9	97
Elektronik Atık*	–	10.1 \pm 1.5	–
	5	14.8 \pm 2.3	98
	10	20.2 \pm 3.1	101

* Numune miktarı 0.25 g

Tablo 58. Çevresel numunelerdeki Pd(II) seviyelerinin tespiti (N: 3) ($\bar{X} \pm U$)

Numune ^a	Konsantrasyon, $\mu\text{g L}^{-1}$
Solaklı Deresi, Trabzon/Çaykara	TSA ^b
Deniz Suyu, Trabzon Limanı	2.1 ± 0.3
Numune ^c	Konsantrasyon, $\mu\text{g g}^{-1}$
Toprak	TSA
Altın Cevheri, Ordu Akoluk	4.2 ± 0.6
Otoyol Tozu	TSA
Anot Çamuru, Kayseri HES	19.2 ± 2.8
Elektronik Atık ^d	40.4 ± 6.2

^aNumune hacmi 750 mL, son hacim 2 mL dir.

^bTayin Sınırının Altında

^cNumune miktarı 0.5 g, son hacim 2 mL dir.

^dNumune miktarı 0.25 g, son hacim 2 mL dir.

Tablo 59. Standart referans materyaldeki Pd(II) seviyelerinin tespiti (N: 3, Numune miktarı: 0.5 g) ($\bar{X} \pm U$)

Sandy Soil C (CRM-SA C) Standart Referans Materyali	Pd(II) Konsantrasyon ($\mu\text{g g}^{-1}$)
Referans Değer	4 ^a
Bulunan Değer	4.1 ± 0.2
Geri kazanım,%	103

^aBu değer sertifikalı bir değer değildir. Sadece bilgi amaçlı verilmiştir.

Tablo 60. Standart referans materyal sonucunun öğrenci t-testi (student's t-test) ile irdelenmesi

Element	Veriler				
	s	X _R	\bar{X}	$t = (\bar{X} - X_R) \cdot \sqrt{N} / s$	Karşılaştırma
Pd(II)	0.2	4	4.1	0.8	0.8 < 4.3 *

* t=4.30 (95% Güven seviyesinde); N=3; s=standart sapma; \bar{X} = Bulunan ortalama değer; X_R= standart referansın değeri

3.2. Pd(II) Tayinindeki Optimum Şartlar

Yapılan çalışmaların bir özeti olarak optimizasyon parametrelerinden elde edilen sonuçlar Tablo 61'de sunuldu.

Tablo 61. FEPİTMET: Pd(II)–Amberlit XAD–2010 sistemi için optimum şartlar

Parametreler	Veriler
Gözlenebilme sınırı ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0.6
Tayin sınırı ($\mu\text{g L}^{-1}$)	2.0
Bağıl standart sapma (%)	6.2
Doğrusal aralık (mg L^{-1})	0.7–13.0
Çalışma aralığı (mg L^{-1})	1–10
Optimum pH	0.05 M HNO ₃
Numune hacmi (mL)	750
Zenginleştirme Faktörü	375
Eluasyon Çözücüsü	Asetonda 1 M HCl
FEPİTMET Miktarı (mg)	1.0
Numune akış hızı (mL/dak.)	10.0
Reçine kapasitesi (mg/g)	12.8

4. TARTIŞMA

Bazı elementler, içinde buldukları matriks ortamından veya çevresel ortam da çok düşük konsantrasyonlarda olmalarından dolayı direk olarak tayin edilemezler. Bu tip elementler için analitik kimyada ön deriştirme veya zenginleştirme adı verilen işlemler çeşitli yöntemlerle değişik adsorban ve ligantlar kullanılarak yaygın olarak çalışılmaktadır.

Yapılan bu çalışmada, palladyumun çevresel numunelerden bir triazol bileşiği olan 4-Fenil-5-[[[(4-fenil-5-piridin-4-il-4H-1,2,4-triazol-3-il)tiyo]metil]-4H-1,2,4-triazole-3-tiyol (FEPİTMET) ligantı kullanarak katı faz ekstraksiyonuna dayalı bir zenginleştirme yöntemi geliştirildi ve bu yöntem çeşitli analitik parametreler açısından incelendi. Söz konusu bileşik ile bir çok elementin kompleks yapıp yapmadığı denenmiş ve bu elementler arasından sadece palladyumun sarı-yeşil renkte bir kompleks oluşturduğu gözlemlendi. Bu gözlemlerden yola çıkılarak çevresel numunelerdeki palladyumun bulunduğu ortamdan bu ligant yardımıyla seçimli olarak ayrılıp zenginleştirilmesi ve FAAS ile kolay bir şekilde kantitatif tayininin uygulanabilirliği düşünüldü.

FEPİTMET'in maksimum dalga boyunun (λ_{max}) tespiti için; ligant çözeltisinin ve ligant-palladyum karışımının 200–800 nm aralığında UV Spektrumları alındı ve maksimum dalga boylarının sırasıyla, 290 ve 390 nm olarak tespit edildi (Şekil 10.). Dalga boylarının farklılığından FEPİTMET ile Pd(II)'nin bir kompleks oluşturduğu anlaşıldı.

pH'nın Pd(II)'nin geri kazanım verimine etkisi pH 2–10 arasında incelendi (Tablo 10) ve pH arttıkça geri kazanımın giderek düştüğü gözlemlendi (Şekil 11). Bu sonuç FEPİTMET–Pd(II) kompleksinin düşük pH'larda daha kararlı fakat yüksek pH'larda ise kompleksin bozulmuş olabileceğini gösterdi. Bu nedenle kompleksin asidik pH'daki davranışı biraz daha detaylı olarak incelenmiş ve bu amaçla 0.01–1 mol L⁻¹ arasındaki HNO₃'li ortamlarda da denemeler gerçekleştirildi. Elde edilen sonuçlardan 0.05 mol L⁻¹ HNO₃ ve daha derişik konsantrasyona sahip ortamlarda kantitatif geri kazanım değerlerine ulaşıldı (Tablo 11–Şekil 12). FEPİTMET–Pd(II) kompleksinin derişik asidik ortamlarda daha kararlı olduğunu gösterdi. Fakat daha derişik HNO₃ konsantrasyonuna sahip ortamlarda kullanılan reçinenin yapısının bozulma ihtimali olduğundan, bu tip aşırı derişik asidik ortamlara çıkılmadı.

Bundan sonraki optimizasyon parametreleri 0.05 mol L⁻¹ HNO₃ 'li ortamlarda gerçekleştirildi.

Kolonda tutulan FEPİTMET–Pd(II) kompleksinin kantitatif olarak sıyırılması için çeşitli çözücüler kullanıldı. Tablo 12.’den görüldüğü gibi, etil alkol ve asetonun çeşitli asidik çözeltileri yüksek geri kazanım sağlamaktadır. Ancak aseton–HCl karışımları ile kantitatif geri kazanımlar elde edildi. Benzer benzeri çözer ilkesinden yola çıkılarak organik bir şelat olan FEPİTMET–Pd(II) kompleksinin yine organik karakterli bir çözücü ile kolondan sıyırılması beklenen bir sonuçtur. Tablo 12’deki sonuçlar ışığında en uygun sıyırma çözeltisi asetonunda 1 mol L⁻¹ HCl olarak optimize edildi.

Sıyırma çözeltisinin hacminin optimizasyonu için 2.5-15 mL arasındaki asetonunda 1 mol L⁻¹ HCl’in Pd(II)’nin kolonda geri kazanımına etkileri incelendi (Tablo 13). 5 mL çözücü hacminden sonra kantitatif değerlere ulaşıldı. Bu sonuçlar ışığında sıyırma çözeltisi hacmi olarak 7.5 mL seçildi ve bundan sonra tüm aşamalarda bu hacim kullanıldı (Şekil 13).

Geliştirilen yöntemin optimizasyonu için araştırılan bir diğer önemli parametre de ligant miktarının kantitatif geri kazanım etkisidir. Yapılan çalışmalarda hiç FEPİTMET kullanılmadığında geri kazanım değerlerinin % 40 civarlarında olduğu ancak ortama ligant ilave edildikçe geri kazanımların hızla arttığı görülmektedir (Tablo 14, Şekil 14). 0.75 mg FEPİTMET ilavesinden sonra kantitatif değerlere ulaşıldı. Bu sonuçlar baz alındığında 1.00 mg FEPİTMET’in kullanılmasının optimum olacağı düşünüldü.

Yüksek zenginleştirme faktörü elde etmek ve çok düşük konsantrasyonları belirleyebilmek için numune hacminin optimizasyonu son derece önemli bir parametredir. Tablo 15’ de ve Şekil 15’de görüldüğü gibi 750 mL’ye kadar ki numune hacimlerinde geri kazanımın hala kantitatifdir. Bu nedenle optimum numune hacmi 750 mL olarak belirlendi. Son hacmin 2 mL olduğu düşünüldüğünde zenginleştirme faktörünün de 375 olduğu anlaşıldı. 750 mL’den sonra geri kazanımlar yavaşça düşmektedir.

Yöntemin uygulama süresinin mümkün olduğunca kısa tutulabilmesi için optimize edilmesi gereken parametrelerden ikisi, numune akış hızı ve elüent akış hızıdır. Numune akış hızınının 3.1–23.1 mL dak.⁻¹ arasında seçilmesiyle elde edilen sonuçlardan görüldüğü gibi (Tablo 16–Şekil 16) sistemin bu aralıktaki akış hızlarından bağımsız çalıştığı görüldü. Bu sonuç geliştirilen yöntemin en büyük avantajlarından biridir. Yüksek akış hızlarında bile FEPİTMET–Pd(II) kompleksinin XAD–2010 kompleksi üzerinde sağlam bir şekilde tutulduğu anlaşılmaktadır. Bu da yöntemin süresinin kısalmasını sağlamaktadır.

Kolonda tutulan FEPİTMET–Pd(II) kompleksinin asetonunda 1 mol L⁻¹ HCl ile sıyırılabilmesi için 0.5–30 mL dak.⁻¹ akış hızlarında denemeler gerçekleştirilmiştir. Ancak

seçilen sıyırma çözültüsü akış hızlarından da sistemin bağımsız olduğu yani etkilenmediği görülmektedir (Tablo 17–Şekil 17). FEPİTMET–Pd(II) kompleksi XAD-2010 reçinesi üzerinde sağlam bir şekilde tutulmasına rağmen asetonda 1 mol L⁻¹ HCl ile incelenen tüm akış hızlarında kantitatif olarak sıyrılarak geri kazanılabilmesi yöntemin kolay bir şekilde uygulanabilirliği göstermektedir.

XAD–2010 reçinesinin Pd(II) kapasitesini belirlemek için Langmuir İzoterm Modeli’nden yararlanıldı. Literatürde mevcut yüzeyi son derece homojen ve yüksek adsorpsiyon yeteneğine sahip bu tür reçinelerin incelenen analit yönünden kapasitelerinin belirlenebilmesi için Langmuir İzoterm Modeli yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bölüm 3.1.9’da belirtildiği gibi reçinenin Pd(II) kapasitesi 12.8 mg g⁻¹ olarak hesaplanmıştır.

Çevresel numunelerde incelenen analitin yanında çok çeşitli türde ve farklı miktarlarda yabancı iyonlar mevcuttur. Sulu çözültide çeşitli yabancı iyonların, Pd(II)’nin kantitatif geri kazanımına etkileri ayrıntılı bir şekilde incelendi ve bu yabancı iyonların tolerans limitleri belirlendi. Bu yabancı iyonların tek tek sisteme uygulanması halinde bunların tolerans limitleri Tablo 46.’da verildi. Bu tablodan Bi³⁺, Sn²⁺ ve V⁵⁺ hariç bazı geçiş metal ve metalloidler tolerans limitlerinin 100–500 mg L⁻¹ aralığında değiştiği görüldü. 1.0 mg L⁻¹ Pd(II) yanında bu elementlerin çok yüksek limitlerde girişim yapıyor olması yöntemin önemli bir avantajıdır. Bunun yanında, alkali, toprak alkali metallerin ve çeşitli anyonların çok daha yüksek tolerans limitlerinde girişim yapıyor olması da önemli bir sonuçtur.

Yabancı iyonların karışım halinde sisteme uygulanması durumunda nasıl bir etki gösterdiği Tablo 47–Tablo 52 arasındaki verilerden anlaşılmaktadır. Yapılan çalışmalara göre Fe⁺³, Al³⁺, Zn²⁺, Mn²⁺ ve Cu²⁺ gibi örneklerde yoğun olarak bulunabilecek elementler ile Tablo 53–Tablo 55 gösterilen ve Ca²⁺, K⁺, Mg²⁺ ve Na⁺ dışındaki katyonların karışımı göz önüne alındığı zaman 7.5–2500 mg L⁻¹ aralığında bu katyonların sistemi bozucu bir etkisi gözlenmedi. Ca²⁺, K⁺, Mg²⁺ ve Na⁺ katyonlarını ve NO₃⁻, Cl⁻, PO₄³⁻ ve SO₄²⁻ anyonlarını bir karışım halinde içeren bir sistem için ise yöntemin genel olarak 100–15000 mg L⁻¹ aralığında bu anyon ve katyon karışımından etkilenmediği belirlendi. Yabancı iyonların tayin üzerine etkisini araştırmak için yapılan bu çalışma ile yöntemin Na⁺, Cl⁻, Ca²⁺, Mg²⁺, PO₄³⁻ ve SO₄²⁻ gibi katyon ve anyonlar açısından yüksek tolerans limitleri olduğu belirlendiğinden deniz suyu ve dere suyu numunelerine uygulanabileceği sonucuna varıldı. Ayrıca yöntemin doğada bol bulunan elementlere gösterdiği direnç sayesinde cevher ve toprak gibi karışık matrikslere de uygulanabileceği görüldü.

Yöntemin analitik performansının belirlenebilmesi için yöntemin kesinliği, gözlenebilme ve tayin sınırları belirlendi (Bölüm 3.1.11.). Ayrıca kullanılan FAAS cihazının doğrusal ve çalışma aralıkları da belirlendi. Doğrusallığın sona erdiği noktanın tayini için 1–15 mg L⁻¹ arasındaki bir seri Pd(II) çözeltisi cihazda ölçülerek absorbans değerleri kaydedildi. Bu sonuçlardan doğrusallığın maksimum noktasının 13.0 mg L⁻¹ olduğu gözlemlendi. Minimum noktanın da tayin limiti olduğu göz önünde bulundurulduğunda [(2.0x375)/1000] doğrusal aralığın 0.7–13.0 mg L⁻¹ arasında olduğu anlaşılmaktadır. Ancak cihazda ölçüm yaparken çalışma aralığı 1–10 mg L⁻¹ seçilmiştir.

Yöntemin doğruluk testi iki şekilde gerçekleştirildi: (i) Gerçek numune çözeltilerine bilinen miktarlarda Pd(II) eklendikten sonra elde edilen son çözeltiliye geliştirilen yöntem uygulandı ve eklenen Pd(II)'un hangi oranlarda geri kazanıldığı belirlendi (iç standardı yöntemi). (ii) Geliştirilen yöntem standart referans materyale uygulayarak Pd(II) için geri kazanım değerleri hesaplandı. Tablo 56–Tablo 60'dan görülebileceği gibi ekleme/geri kazanma (spiked/recovery) ve standart referans materyal analizlerinden elde edilen sonuçlar son derece tatmin edicidir.

Bütün optimizasyon parametrelerinden ve analitik performans testlerinden sonra yöntem çevresel numune olarak deniz suyu, dere suyu, toprak, altın cevheri, otoyol tozu, anot çamuru ve elektronik atık numunelerine uygulandı. Tablo 58'den görülebileceği gibi gerçek numuneler içerisinde en yüksek Pd(II) içeriğine beklenildiği gibi elektronik atıklar sahiptir. Altın cevheri, anot çamuru ve Trabzon Liman içi deniz suyunda belli miktarlarda palladyum tayin edilebildiği halde dere suyu ve toprak numunelerinde palladyum gözlenemedi.

Geliştirilen bu yöntem ile daha önce yapılan benzer çalışmalar bazı analitik parametreler ve yöntemler açısından karşılaştırılmış, zenginleştirme faktörü ve gözlenebilme sınırı açısından diğerlerine nazaran daha üstün olduğu gözlemlendi. (Tablo 62)

Tablo 62. Çeşitli örneklerde yapılmış Palladyum çalışmaları

Referanslar	Yöntem	LOD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	BSS (%)	ZF ^a	pH ^b	Örnek
Kaur. [130]	HPLC	0.007	3.5	10	8	Sentetik karışımlar, Cevher ve su
Font. [131]	ICP-AES	0.18	2.1	-	2	Su
Rast. [132]	F-AAS	0.54	<4	125	1.5	Su, anot çamuru, cevher
Godl. [133]	GF-AAS	0.007	-	-	1	Yol tozu
Yang. [134]	ICP-MS	0.02	2.18	200	1.3	Akarsu ve toprak
Mali. [165]	HPLC	0.006	3.4	-	6	Alaşımlar ve içme suyu
Tunç. [166]	F-AAS	0.05	4.1	100	2	Deniz suyu, Jeolojik
Ghae. [167]	F-AAS	1.6	2.7	32	8	Radyolojik atık, kan, idrar ve sebze
Huan. [168]	GF-AAS	0.0048	4.2	250	1	Cevher, su ve biyolojik
Phil. [169]	HPLC	0.001	0.7	-	-	İnsan idrarı
Saav. [170]	F-AAS	4	<5	-	2	Çevresel ve musluk suyu
Ebra. [171]	F-AAS	0.086	0.5	417	2	Atık su ve toprak
Venk. [172]	F-AAS	0.8	2.82	100	4	Biyolojik ve çevresel
Kova. [173]	F-AAS	0.05	0.8	-	1	Bakır alaşımları ve cevher
Farh. [174]	F-AAS	1	-	100	2.5	Endüstriyel ve su
Fang. [175]	ET-AAS	0.018	2.5	52	3	Kayaç ve yol tozu
Hass. [176]	F-AAS	0.011	1.5	-	4	Deniz suyu, alaşımlar ve metal hurdaları
Yami. [177]	F-AAS	0.6	-	200	1	Al-Si alaşımları
Hu,Q. [178]	HPLC	0.0014	2.8	-	-	Su, toprak, jeolojik ve insan idrarı
Toka. [179]	F-AAS	1.1	4	75	9	Musluk suyu ve konvertör
Dani. [180]	F-AAS	1.5	1.8	-	4	Yol tozu
Bu çalışma	F-AAS	0.6	6.2	375	1.3	Deniz suyu, dere suyu, toprak, altın cevheri, otoyol tozu, anot çamuru, endüstriyel elektronik atık

^a: Zenginleştirme faktörü – ^b: En yüksek geri kazanımların sağlandığı ortam

5. SONUÇ

Bu çalışmada, sadece palladyum için spesifik olan ve bu elementin zenginleştirilmesinde ve tayininde kullanılmak üzere yeni bir yöntem geliştirilmiştir. Bu metot, palladyumun bir triazol bileşiği olan FEPİTMET ile HNO₃'li ortamda kompleksinin oluşturulduktan sonra Amberlite XAD-2010 reçinesiyle dolgulu bir mini kolonda katı faz ekstraksiyonuyla zenginleştirilmesine dayanmaktadır. Kolonda tutulan FEPİTMET-Pd(II) kompleksi asetonda HCl ile kantitatif olarak sıyrılıp FAAS ile tayini gerçekleştirilmiştir.

Elde edilen verilere göre Pd(II)'un söz konusu metot ile kantitatif geri kazanım veriminin % 96.1 olduğu bulunmuştur.

Geliştirilen metodun uygulanabilirliğinin testi için, 8 farklı analitik parametre incelenmiş ve elde edilen sonuçlar aşağıda kısa başlıklar halinde özetlenmiştir:

- HNO₃'li ortamda oluşturulan FEPİTMET-Pd(II) kompleksinin Amberlit XAD-2010 reçinesi üzerinde zenginleştirme verimi daha yüksek olduğundan optimum çalışma ortamı 0.05 mol L⁻¹ HNO₃,
- Elüasyon çözücüsü olarak asetonda 1M HCl,
- Optimum elüasyon çözücüsü hacmi 7.5 mL,
- Optimum FEPİTMET miktarı 1.0 mg,
- Optimum Numune hacmi 750 mL,
- Reçinenin Pd(II) kapasitesinin 12.8 mg g⁻¹,
- Çalışılan numune ve elüent akış hızlarından sistemin bağımsız olduğu,
- Yabancı iyonların yüksek tolerans limitlerine kadar sistemi etkilemediği, belirlenmiştir.

Yöntemin analitik performansı, gözlenebilme sınırı, tayin sınırı, doğrusal aralık ve çalışma aralığı belirlenmiş olup Tablo 52'de sunulmuştur. Geliştirilen yöntemin doğruluğu, ekleme/geri kazanma testleri ile yöntemin referans materyale uygulanmasıyla kanıtlandı.

Bu yöntemin en önemli avantajı, sadece Pd(II)'a spesifik olması ve ayrıca son derece karışık matriksten Pd(II)'u ayırarak zenginleştirilmesini sağlamasıdır. Uygulamasının son derece basit ve kısa sürmesi özelliği ile geliştirilen bu yöntemin özellikle deniz suları, dere suları, çeşitli toprak ve cevher numuneleri ve elektronik atıklar gibi birçok çevresel numunede mevcut Pd(II)'u zenginleştirip karmaşık ve pahalı cihazlara

ihtiyaç duymadan ve ayrıca çevreye herhangi bir zarar vermeden tayin edebileceği tespit edilmiştir.

6. KAYNAKLAR

1. Kariper, İ. A., Katı Faz Ekstraksiyonu ile Eser Element Zenginleştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, 2008.
2. Tokaloğlu, Ş., Sultansazlığı Su ve Sediment Örneklerinde Metal Türlemesi ve Faktör Analizi, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, 1997.
3. Bulut, V. N., Taç Eter Türevi Bir Makrosiklik Bileşik Kullanılarak Değişik Matrikslerde Altın'ın Zenginleştirilmesi ve Spektrofotometrik Tayini, Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 2009.
4. Işıldar, S., Altın ve Paladyumun Amberlit XAD-7 Reçinesinde Zenginleştirildikten Sonra Spektrofotometrik Tayinleri, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, 1992.
5. Hazer, O., Çevre Örneklerinde Bazı Eser Ağır Metallerin AAS İle Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, 2003.
6. ERCAN, Ö., Bakır(II) İyonunun Katı Faz Ekstraksiyonu-AAS Kombinasyonu İle Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, 2008.
7. Guo, Y., Din, B., Liu, Y., Chang, X., Meng, S. ve Liu, J., Preconcentration and Determination of Trace Elements with 2-aminoacetylthiophenol Functionalized Amberlite XAD-2 by Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry Talanta, 62 (2004) 209-215.
8. Yarsan, E., Bilgili, A. ve Türel, İ., Van Gölü'nden Toplanan Midye (*Unio stevenianus* Krynicki) Örneklerindeki Ağır Metal Düzeyleri, Turk J. Vet. Anim. Sci., 24 (2000) 93-96.
9. Popüler Bilim Dergisi, 32-36, www.yunus.hacettepe.edu.tr, 8 Ocak 2002.
10. Tunçeli, A., Altın, Gümüş ve Palladyum'un Amberlite XAD-16 ile Zenginleştirme Şartlarının Araştırılması ve Alevli AAS ile Tayini, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 1998.
11. Aydın, Z., Ardışık Ekstraksiyon Yöntemi Kullanarak Cadde Tozlarında ve Tarım Arazilerinde Bulunan Ağır Metallerin Alevli AAS ve Taramalı Elektron Mikroskopu ile Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, 2003.
12. Oymak, T., Silikajel-Dimetilglioksim Katı Faz Ekstraksiyonu ile Çeşitli Örneklerdeki Palladyumun Atomik Absorpsiyon Spektrometrik Yöntemle Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, 2003.

13. Skoog, D.A., Holler, F.J. ve Nieman, T.A., Principles of Instrumental Analysis, Fifth Edition, Harcourt Brace Collage Publishing, Orlanda, Florida, USA, 1998.
14. Aydın, H., Ayırma Metodları, Gazi Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Bizim Büro Basımevi, Ankara, 1999.
15. Anderson, R., Sample Pretreatment and Separation, Analytical Chemistry by Open Learning, Published on behalf of ACOL, Thames Polytechnic, London by John Wiley and Sons, 1987.
16. Minczewski, J., Chwastowska, J. ve Dybczynski, R., Separation and Preconcentration Methods in Inorganic Trace Analysis, Ellis Horwood, Chichester, 1982.
17. Mizuike, A., Enrichment Techniques for inorganic Trace analysis, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1983.
18. Soylak, M. ve Balgunes, H., Gadolinium hydroxide coprecipitation system for the separation-preconcentration of some heavy metals, Journal of Hazardous Materials, 155 (2008) 595-60.
19. Bulut, V.N., Duran, C., Gundogdu, A., Soylak, M., Yildirim, N. ve Elci, L., A new approach to separation and pre-concentration of some trace metals with coprecipitation method using a triazole, Talanta, 76 (2008) 469-474.
20. Sacmaci, S. ve Kartal, S., Selective extraction, separation and speciation of iron in different samples using 4-acetyl-5-methyl-1-phenyl-1H-pyrazole-3-carboxylic acid, Analytica Chimica Acta, 623 (2008) 46.
21. Ichinoki, S., Nagura, Y. ve Fujii, Y., Selective determination of mercury ion in river water by solvent extraction with 4,6-dimethyl-2-mercaptopyrimidine followed by reversed-phase HPLC, Journal of Liquid Chromatography and Related Technologies, 31 (2008) 1314-1323.
22. Karve, M. ve Vaidya, B., Solvent extraction and determination of scandium(III) with Cyanex272 as an extractant, Indian Journal of Chemistry - Section A Inorganic, Physical, Theoretical and Analytical Chemistry, 45 (2006) 2658-2660.
23. Kataria, R., Agnihotri, N., Sharma, H.K. ve Mehta, J.R., A highly selective and sensitive extractive spectrophotometric determination of tin(II) using 6-chloro-3-hydroxy-2-phenyl-4-oxo-4H-1-benzopyran as a complexing agent, Journal of the Indian Chemical Society, 83 (2006) 916-919.
24. Lemos, V.A., Bezerra, M.A. ve Amorim, F.A.C., On-line preconcentration using a resin functionalized with 3,4-dihydroxybenzoic acid for the determination of trace elements in biological samples by thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry, Journal of Hazardous Materials, 157 (2008) 613-619.

25. Thomas, A.M. ve Murty, D.S.R., Solid phase extraction and preconcentration of gold, palladium, and silver on chitin for their determination in silicate rocks by flame atomic absorption spectrometry, Atomic Spectroscopy, 29 (2008) 69–75.
26. Torma, F., Kádár, M., Tóth, K. ve Tatár, E., Nafion®/2,2'-bipyridyl-modified bismuth film electrode for anodic stripping voltammetry, Analytica Chimica Acta, 619 (2008) 173–182.
27. Konečná, M., Komárek, J. ve Trnková, L., Determination of Cd by electrothermal atomic absorption spectrometry after electrodeposition on a graphite probe modified with palladium, Spectrochimica Acta–Part B Atomic Spectroscopy, 63 (2008) 700–703.
28. Jia, Q., Kong, X., Zhou, W. ve Bi, L., Flow injection on-line preconcentration with an ion-exchange resin coupled with microwave plasma torch-atomic emission spectrometry for the determination of trace rare earth elements, Microchemical Journal, 89 (2008) 82–87.
29. Zhang, Q., Pan, B., Pan, B., Zhang, W., Jia, K. ve Zhang, Q., Selective sorption of lead, cadmium and zinc ions by a polymeric cation exchanger containing nano-Zr(HPO₃S)₂, Environmental Science and Technology, 42 (2008) 4140–4145.
30. Tuzen, M., Saygi, K.O. ve Soylak, M., Novel solid phase extraction procedure for gold(III) on Dowex M 4195 prior to its flame atomic absorption spectrometric determination, Journal of Hazardous Materials, 156 1–3 (2008) 591–595.
31. Özkan, B., İyon Değiştirici Reçinelerle Atık Sularda AAS Kullanarak Cr (III) ve Cr(VI) Tayinleri, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, 2002.
32. Singh, D. ve Srivastava, M., Diethylenetriaminepentaacetic Acid Impregnated Ceralite IR 400 for Transition Metal Complexation: Implication for Separation and Recovery, Separation Science and Technology, 40 (2005) 2053–2065.
33. Ender, E., Temel Üniversite Kimyası 2.cilt, 612-621, Gazi Büro Kitabevi, Ankara, 1993.
34. Zolotov, Y.A. ve Kuźmin, N.M., Preconcentration of Trace Elements, Elsevier Science Co., Amsterdam, 1990.
35. Alfassi, Z.B. ve Wai, C.M., Preconcentration Techniques for Trace Elements, CRC Press Inc., Boca Raton, Florida, 1992.
36. Sekine, T. ve Hasegawa, Y., Solvent Extraction Chemistry, Fundamentals and Applications, Marcel Dekker, Inc., New York and Basel, 1977.
37. Gündüz, T., Yarı Mikro Kalitatif Analiz, 65, 210, Bilge Yayıncılık, Ankara, 1993.

38. Nakajima J., Studies On Sensitive and Precise Analysis of Trace Heavy Metals in Environmental Samples, p.26, Chiba Universty, 2005.
39. Leyden, D. E. and Wegschekder, W., Preconcentration for Trace Element Determination in Aqueous Samples, *Anal. Chem.*, 53 (1981) 1059–1065.
40. Soylak, M., Eser Element Analiz Yöntemleri Ders Notları, Kayseri, 1999.
41. Skoog, D.A., West, D.M. ve Holler, F.J., Fundamentals of Analytical Chemistry, p.760–771, Philadelphia, 1992.
42. Büyükbaş, H., Amberlite XAD 1180–PAN Şelat Yapıcı Reçine Kullanarak Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi ve AAS ile Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, 2004.
43. Camel, V., Solid Phase Extraction of Trace Elements, *Spectrochim. Acta B*, 58 (2003) 1177–1233.
44. Kılıç, E., Köseoğlu, F. ve Yılmaz, H., Enstrümantal Analiz İlkeleri, Bilim Yayıncılık, Ankara, 1998.
45. Öztaş, S., Bazı Eser Elementlerin Kobalt Ditiyokarbamatla Birlikte Çöktürülerek Zenginleştirilmesi ve AAS ile Tayinleri, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, 1994.
46. Zucheng, J. ve Schramel, P., Determination of Trace Amounts of Molybdenum in Water Sample by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry After Cobalt–dithiocarbamate Coprecipitation, *Fresenius Journal of Anal. Chem.*, 343 (1992) 600–603.
47. Fang, Z. ve Dong, L., Flow Injection On–Line Coprecipitation Preconcentration for Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry, *Anal Sci.*, 7 (1992) 439–445.
48. Karatepe, A., Chromosorp–105 Reçinesi ve Membran Filtre Kullanılarak Bazı Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi ve Türlemesi, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, 2006.
49. Soylak, M., Kayseri ve Çevresindeki Şifalı Suların Kimyasal İncelenmesi ve Tungsten Tayini İçin Yeni Bir Yaklaşım, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, 1993.
50. Sungur Çay, R., Bazı Eser Ağır Metal İyonlarının Membran Filtreler Üzerinde Zenginleştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, 2006.
51. Yavuz, O. ve Aksoy, A., Örnek Hazırlamada Katı Faz Ekstraksiyonu Metodu, *F.Ü. Sağlık Bil. Dergisi*, 20, 3 (2006) 259–269.

52. Shulamit, L., Solid phase extraction (SPE), International Journal of Food Science and Technology, 39 (2005) 703–717.
53. Zief, M., Solid Phase Extraction for Sample Preparation, Phillipsburg, JT Baker, 2005.
54. Stevenson, D., Immuno–Affinity Solid–Phase Extraction, Journal of Chromatography, 745 (2000) 39–48.
55. Rosenfeld, J.M., Solid–Phase Analytical Derivatization, Enhancement of Sensitivity and Selectivity of Analysis, Journal of Chromatography, 843 (1999) 19–27.
56. Hennion, M. C., Solid–Phase Extraction Method Development, Sorbents and Coupling with Liquid Chromatography, Journal of Chromatography, 856 (1994) 3–54.
57. Liljegren, G., Development and Investigations of Novel Sample Preparation Techniques, Electrochemical Extraction and Evaluation of Miniaturized Analytical Devices Cuopled to Mass Spectrometry, Digital Comprehensive Summaries of Uppsala Dissertations from the Faculty of Science and Technology 54. Uppsala: Acta Universitatis Upsaliensis, 2005.
58. Macherey, N., Sample Preparation, Solid Phase Extraction, Macherey–Nagel Catalogue, 1 (2004) 184–241.
59. Pichon, V., Solid–Phase Extraction for Multiresidue Analysis of Organic Contaminants in Water, Journal of Chromatography, 885 (2000) 195–215.
60. Poole, C.F., Gunatilleka, A.D. ve Sethuraman, R., Contributions of Theory to Method Development in Solid–Phase extraction, Journal of Chromatography, 885 (2000) 17–39.
61. Özdemir, N., Amberlit XAD–8 ile Dolgulu Bir Kolonda İnorganik Sb(III) ve Sb(V) İyonlarının Türlemesi, Yüksek Lisan Tezi, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, 1999.
62. Wardencki, W., Magdalena, M. ve Curylo, J. A., Review of Theoretical and Pratical Aspects of Solid–Phase Microextraction in Food Analysis, International Journal of Food Science and Technology, 39 (2004) 703–717.
63. Guliyev, V.B., Gül, M. ve Yıldırım, A., Hippophae Rhamnoides L., Chromatographic Methods to Determine Chemical Composition Use in Traditional Medicine and Pharmacological Effects, Journal of Chromatography, 812 (2004) 291–307.
64. Beney, P.J., Breuer, G.M. ve Jacobs, G.H., Review, Evaluation, and Application of Solid Phase Extraction Methods, Hotlines, 35 (1996) 1–5.
65. Majors, R.E., New Designs and Formats in Solid–Phase Extraction Sample Preparation, LCGC North America, 19 (2001) 678–687.

66. LeBlanc, G. A., Review of EPA Sample Preparation Techniques for Organic Compound Analysis of Liquid and Solid Samples, LCGC North America, 19 (2001) 1120–1130.
67. Fritz, J.S., Analytical Solid Phase Extraction, 2–14 , Wiley–VCH , New York, 1999.
68. Drummer, O.H., Chromatographic Screening Techniques in Systematic Toxicological Analysis, J. Chromatogr. B, 733 (1999) 27–45.
69. Liska, I., Fifty Years of Solid-Phase Extraction in Water Analysis Historical Development and Overview, J. Chromatogr. A, 885 (2000) 3–16.
70. Sarino, T., Improved Solid-Phase Extraction method for Systematic Toxicological Analysis in Biological Fluids, Journ. Anal. Toxicol., 25 (2001) 137–143.
71. Venn, R.F., Merson., J, Cole S. and Macrae P., Solid–Phase Extraction A Brief History of its Development, Journal of Chromatography, 817 (2005) 77–80.
72. Alpendurada, M.F., Solid–Phase Microextraction, A Promising Technique for Sample Preparation in Environmental Analysis, Journal of Chromatography, 889 (2000) 3–14.
73. Kataoka., H., Automated Sample Preparation Using in–tube Solid–Phase Microextraction and its Application a Review, Anal. Bioanal. Chem., 373 (2002) 31–45.
74. Snow, N.H., Solid–Phase Microextraction of Drugs from Biological Matrices, Journal of Chromatography, 885 (2000) 445–455.
75. Ulrich, S., Solid–Phase Microextraction in Biomedical Analysis, Journal of Chromatography, 902 (2000) 167–194.
76. Gaga, E.O. ve Tuncel, S.G., Occurrence and Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Precipitation, Water, Air, and Soil Pollution, 3 (2003) 127–134.
77. Mallatou, H., Pappas, C.P., Albanis, T.A., Behaviour of Pesticides Lindane and Methyl Parathion During Manufacture, Pipening and Storage of Feta cheese, International Journal of Dairy Technology, 55 (2002) 211–216.
78. Posyniak, A., Śniegocki, T. ve Żmudzki, J., Solid Phase Extraction and Liquid Chromatography Analysis of Sulfonamide Residues in Honey, Vet. Inst. Pulawy, 46 (2002) 111–117.
79. Soylak, M., Şahin, U. ve Elçi, L., Spectrophotometric Determination of Molybdenum in Steel Samples Utilizing Selective Sorbent Extraction on Amberlite XAD–8 Resin, Anal. Chim. Acta, 322 (1996) 111–115.

80. Saraçoğlu, S., Chromosorb–102 Reçinesi Kullanılarak Katı Faz Özütleme Yöntemiyle Eser Elementlerin Zenginleştirilmesi ve AAS ile Tayini, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, 2001.
81. Tuzen, M. ve Soylak, M., Column System Using Diaion HP-2MG for Determination of Some Metal Ions by Flame Atomic Absorption Spectrometry, Anal. Chim. Acta, 504 (2004) 325–334.
82. Çekiç, S.D., Filik, H. ve Apak, R., Use of An o–Aminobenzoic acid-functionalized XAD–4 Copolymer Resin For The Separation and Preconcentration of Heavy Metal(II) Ions, Anal. Chim. Acta, 505 (2004) 15–24.
83. Narin, İ. ve Soylak, M., The Uses of 1-(2-pyridylazo)-2-naphtol (PAN) Impregnated Amborsorb 563 Resin on The Solid Phase Extraction of Traces Heavy Metal Ions and Their Determinations by Atomic Absorption Spectrometry, Talanta, 60 (2003) 215–221.
84. Ferreira, S.L.C. et al., Nickel Determination in Saline Matrices by ICP–AES After Sorption on Amberlite XAD–2 Loaded with PAN, Talanta, 48 (1999) 1173–1177.
85. Ren, J.R., Zeng, T., Li, J.R., Yang, J.X. and Gao, H.W., Determination of Aluminium İon at ng mL^{-1} Level in Natural Water Using Trimethoxyphenylfluorone by Light-Absorption Ratio Variation Approach, Cana. J. Anal. Sci. and Spect., 51 (2006) 24–34.
86. Winkler, W., Buhl, F., Arenhövel-Pacula, A. ve Hachula, U., Spectrofotometric Method for The Determination of Manganese with Phenylfluorone in The Precence of Triton X-100 and Cetylpyridinum Chloride in Pharmacological Preparations and Vegetable Fertilizers, Anal. Bioanal. Chem., 376 (2003) 934–937.
87. Zaijun, L., Jiaomai, P. ve Jian, T., Determination of Trace Molybdenum in Vegetable and Food Samples by Spectrofotometry with p-carboxyphenylfluorone, Anal. Bioanal. Chem., 374 (2002) 1125-1131.
88. Zaijun, L., Jiaomai, P. ve Jan, T., Spectrofotometric Method for Determination of Germanium in Foods with New Color Reagent Trimethoxyphenylfluorone, Anal. Chim. Acta, 445 (2001) 153–159.
89. Nukatsuka, I., Nishimura, A. ve Ohzeki, K., Determination of ,Molybdenum in Sea Water by Solid-Phase Spectrometry, Anal. Chim. Acta, 304 (1995) 243-247.
90. Malik, A.K., Kapur, J. ve Rao, A.L.J., Simple and Sensitive Spectrophotometric Determination of Ziram, Zineb and Ferbam in Commercial Samples and Foodstuffs Using Phenylfluorene, J. Environ. Monit., 2 (2000) 367–371.
91. Duran, C., Bazı Eser Elementlerin XAD-2000 Reçinesinde Zenginleştirildikten Sonra AAS ile Analizleri, Doktora Tezi, KTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 2000.

92. Soylak M. ve Doğan M., Column Preconcentration of Trace Amounts of Copper on Activated Carbon From Natural Water Samples, Anal. Lett., 29, 4 (1996) 635-643.
93. Middleton G. ve Stuckey R.E., The Absorptiometric Determination of Cobalt With 1-nitroso-2-naphthol, Clin. Chim. Acta, 1 (1956) 135-142.
94. Ali, A., Copper Determination After FI On-line Sorbent Preconcentration Using 1-nitroso-2-naphthol as a Complexing Reagent, Fresenius J. Anal. Chem., 365 (1999) 642-646.
95. Heyn A.H.A. ve Brauner P.A., The Precipitation of Hydrated Cobalt 1-nitroso-2-naphtholate From Homogeneous Solution, Talanta, 7 (1961) 281-287.
96. Saraçoğlu, S., Soylak, M. ve Elçi, L., The Enrichment/Seperation of Fe, Co, Pb, Cd and Cr on Ambersorb 563 Prior to Their Flame Atomic Absorption Spectrometric Determinations, J. Anal. Chem., 12 (2003) 1127-1131.
97. Tuzen, M., XAD-4/PAN Solid Phase Extraction System for Atomic Absorption Spectrometric Determination of Some Trace Metals in Environmental Samples, Anal. Lett., 37 (2004) 473-489.
98. Tunçeli, A. ve Türker, A.R., Determination of Palladium in Alloy by Flame Atomic Absorption Spectrometry After Preconcentration of its Iodide Complex on Amberlite XAD-16, Anal. Sci., 16 (2000) 81-85.
99. Türker, A.R. ve Tunçeli, A., Preconcentration of Copper, Nickel and Zinc with Amberlite XAD-16 Resin, Fresenius J. Anal. Chem., 345 (1993) 755-758.
100. Kendüzler, E. ve Türker, A.R., Atomic Absorption Spectrophotometric Determination of Trace Copper in Waters, Aluminium Foil and Tea Samples After Preconcentration with 1-nitroso-2-naphthol-3,6-disulfonic acid on Ambersorb 572, Anal. Chim. Acta, 480 (2003) 259-266.
101. Narin, İ. ve Soylak M., Aluminium Determination in Environmental Samples by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry After Solid Phase Extraction on Amberlite XAD-1180/pyrocatechol Violet Chelating Resin, Talanta, 63 (2) (2004) 411-418.
102. Demirel N. et al., Thorium(IV) and Uranium(VI) Sorption Studies on octacarboxymethyl-C- methylcalix [4]resorcin-arene Impregnated on a Polymeric Support, Anal. Chim. Acta, 485 (2003) 213-219.
103. Murakami, M. ve Furuta, N., Novel Preconcentration Technique Using bis(2-ethylhexyl) Hydrogen Phosphate Loaded Porous Polytetrafluoroethylene Filter Tube as a Sorbent, Anal. Chim. Acta, 556 (2005) 423-429.

104. Bermejo-Barrea, P., Martinez-Alfonso, N. ve Bermejo-Barrera, A., Separation of Gallium and Indium from Ores with PAN Coated Amberlit-XAD-2 by Flow Injection-Flame Atomic Absorption Spectrometry, Fresenius J. Anal. Chem., 369 (2001) 191–193.
105. Muraviev, D., Ghantous, L. ve Valiente, M., Stabilization of Solvent Impregnated Resin Capacities by Different Techniques, React. Func. Polym., 38 (1998) 259-268.
106. Barrera, P.B., Alfonso, N.M. ve Barrera, A.B., Separation of Gallium and Indium from Ores Matrix by Sorption on Amberlite XAD-2 Coated with PAN, Fresenius J. Anal. Chem., 369 (2001) 191-194.
107. Saraçoğlu, S. et al., Separation of Same Metal Ions in Cadmium Salts with Chromotrope 2R Coated Amberlite-1180 resin and Determination by Flow Injection-Flame Atomic Absorption Spectrometry, Can. J. Anal. Sci. Spectr., 46 (2001) 123-128.
108. Taher, M.A., Mobarakeh, S.Z.M. ve Mohadesi, A.R., Determination of Trace Copper by FAAS after Solid Phase Extraction and Preconcentration on to Amberlite XAD-2 Loaded with Nitroso-R Salt, Türk J. Chem., 29 (2005) 17–25.
109. Ferreira, S.L.C. et al., Copper Determination in Natural Water Samples by Using FAAS after Preconcentration onto Amberlite XAD-2 Loaded with Calmagite, Talanta, 50 (2000) 1253-1259.
110. Praveen, R.S., Daniel, S. ve Ro, T.P., Solid Phase Extraction and Preconcentration of Cobalt and Nickel with 5,7-dichloroquinone-8-ol embedded Styrene-ethylene Glycol dimethacrylate Polymer Particles and Determination by Flame Atomic Absorption Spectrometry, Talanta, 66 (2) (2005) 513–520.
111. Somer, G., Guliyeva, G., Ekmekçi, G., Sendil, O., Simultaneous determination of copper, lead, cadmium, zinc, and selenium in cow liver by differential pulse polarography, Canadian Journal of chemistry, 81 (2003) 31–36.
112. Enstrümental Analiz Laboratuvar Notları, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 2001.
113. Gündüz, T., İstrümental Analiz, 317-322, 326–329, Bilge Yayıncılık, Ankara, 1993.
114. Yıldız, A. ve Genç, Ö., Enstrümental Analiz, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, 181–203.
115. Tewari, P.K. ve Sing, K., Thiosalicylic acid Immobilized Amberlite XAD-2: Metal Sorption Behaviour and applications in Estimation of Metal Ions by Flame Atomic Absorption Spectrometry, Analyst, 125 (2000) 2350–2355.

- 116.Narin, İ., Çesitli Sonlu Ortamda Eser Düzeydeki Lityum, Stronsiyum ve Rubidyumun Atomik Absorpsiyon Spektrometresinin Emisyon Modunda Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, 1996.
- 117.Divrikli, Ü., İdrarda İyodun Spektrofotometrik Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, 1997.
- 118.Erdoğan, N., Birlikte Çöktürme ile Eser Düzeydeki Bazı Metal İyonlarının Zenginleştirilmesi ve AAS ile Tayinleri, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, 2005.
- 119.Acres, G.J.K. ve Swars, K., Gmelin handbook of inorganic chemistry, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, Eighth edition, 1985.
- 120.Merian, E., (Ed), Metals and Their Compounds in the Environment, Weinheim VCH., 1 (1991) 212–214.
- 121.Griffith, W. P., Rhodium and Palladium Events Surrounding Its Discovery, Platinum Metals Review, 47 (2003) 175–183.
- 122.Verryn, M. C. ve Roland, K. W., Compositional Variation of Cooperite, Braggite, and Vysotskite from the Bushveld Complex, Mineralogical Magazine, 58 Vol. 2, (1994) 223–234.
- 123.Miyaura, N., Suzuki, A., Palladium-Catalyzed Reaction of 1-Alkenylboronates with Vinylic Halides: (1Z,3E)-1-Phenyl-1,3-octadiene, Org. Synth., Coll. Vol. 8, (1993) 532.
- 124.Hindsén, M. ve Spirén, A., Bruze, M., Cross-Reactivity Between Nickel and Palladium Demonstrated by Systemic Administration of Nickel, Contact Dermatitis, 53 (2005) 2–8.
- 125.Drahl, C., Palladium's Hidden Talent, Chemical & Engineering News 86 Vol. 35: 53–56, 2008.
- 126.Büyükpatır, E., Altın, Paladyum ve Platinin Amberlit XAD-7 Dolgulu Kolonla Katı Faz Akstraksiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, 2000.
- 127.Tokaloğlu, Ş., Oymak, T. ve Kartal, İ., Determination of Palladium in Various Samples by Atomic Absorption Spectrometry After Preconcentration with dimethylglyoxime on Silica Gel, Anal. Chim. Acta, 511 (2) (2004) 255–560.
- 128.Tunçeli, A. ve Türker, A.R., Determination of Palladium in Alloy by Flame Atomic Absorption Spectrometry After Preconcentration of its Iodide Complex on Amberlite XAD-16, Anal. Sci., 16 (2000) 81–85.

- 129.Özüdoğru, Y., Paladyumun Silika Bazlı Benzoiltiyoyüre ile Katı Faz Ekstraksiyonu Yöntemi Kullanılarak Önderiştirilmesi ve Ayrılması, Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, 2006.
- 130.Kaur, V., Aulakh, J. ve Malik, A., A new approach for simultaneous determination of Co(II),Ni(II), Cu(II) and Pd(II) using 2-thiophenyaldehyde-3-thiosemicarbazone as reagent by solid phase microextraction–high performance liquid chromatography, Analytica Chimica Acta, 603 (2007) 44–50.
- 131.Fontàs, C., Hidalgo, M. ve Salvado, V., Adsorption and Preconcentration of Pd(II), Pt(IV), and Rh(III) using Anion-Exchange Solid-Phase Extraction Cartridges (SPE), Solvent Extraction and Ion Exchange, 27 (2009) 83–96.
- 132.Rastegarzadeh, S. ve Pourreza, N., Selective solid phase extraction of palladium by adsorption of its 5(p-dimethylaminobenzylidene)rhodanine complex on silica-PEG as a new adsorbent, Microchim Acta, 170 (2010) 135–140.
- 133.Godlewska–Zyłkiewicz, B. ve Kozłowska, M., Solid phase extraction using immobilized yeast *Saccharomyces cerevisiae* for determination of palladium in road dust, Analytica Chimica Acta, 539 (2005) 61–67.
- 134.Yang, W., Hu, Q. ve Huang, Z., Solid phase extraction and spectrophotometric determination of palladium with 2-(2-quinolylozo)-5-diethylaminobenzoic acid, J. Serb. Chem. Soc., 71 (7) (2006) 821–828.
- 135.Bulut, V.N., Duran, C., Gundogdu, A., Soylak, M., Yildirim, N. ve Elci, L., A new approach to separation and pre-concentration of some trace metals with co-precipitation method using a triazole, Talanta, 76 (2008) 469-474.
- 136.Bladin, J. A., Organic Chemistry Triazol Compounds, Chem. Ber., 1885, 18, 1544.
- 137.Gilchrist, T.L. ve Gymer, G.E., 1,2,3–Triazoles, The Robert Robinson Laboratories, University of Liverpool, Liverpool, England, Advances in Heterocyclic Chemistry, Volume 16 (1974) 33-85.
- 138.Wamhoff, H., 1,2,3-Triazoles and their Benzo Derivatives, Comprehensive Heterocyclic Chemistry, Chapter 4.11 (1984) 669-732.
- 139.Pankaja, K.K., 1,2,4-Triazolines, Advances in Heterocyclic Chemistry, Volume 46 (1989) 169–281.
- 140.Tewari, P.K. ve Singh, A.K., Preconcentration of Lead with Amberlite XAD-2 and Amberlite XAD-7 Based Chelating Resins for Its Determination by Flame Atomic Absorption Spectrometry, The Analyst, 56 (2001) 735–744.

141. Abdullah, M.A., et al., Comparative evaluation of adsorption kinetics and isotherms of a natural product removal by Amberlite polymeric adsorbents, Chemical Engineering Journal, Article in press, 2008.
142. Memon, J.R., et al., Use of modified sorbent for the separation and preconcentration of chromium species from industrial waste water, Journal of Hazardous Materials, Article in press, 2008.
143. Wiramanaden, C. I.E., et al., Cyanobacterial copper-binding ligands isolated from artificial seawater cultures, Marine Chemistry, 110 (2008) 28-41.
144. Bulut, V.N., Duran, C., Tüfekçi, M., Elçi, L. ve Soylak, M., Speciation of Cr(III) and Cr(VI) After Column Solid Phase Extraction on Amberlite XAD-2010, J. Hazard. Mater., 112-7, 8 (2007) 143–147.
145. Şengül, F. ve Küçükgül, E.Y., Çevre Mühendisliğinde Fiziksel-Kimyasal Temel İşlemler ve Süreçler, Dokuz Eylül Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Basım Ünitesi, İzmir, 1997.
146. Sarıkaya, Y., Fizikokimya, Gazi Büro Kitabevi, Ankara, 1993.
147. Lowell, S. ve Shields, J.E., Powder Surface Area and Porozity, Chapman and Hall, London, 1998.
148. Atkins, P.W., Physical Chemistry, Oxford University Press, Oxford Melbourne Tokyo, 1998.
149. Braunauer, S., Deming, L.S., Deming, W.S. ve Teller, E., On a Theory of the Van der Waals Adsorption of Gases, Journal of American Chemical Society, 62 (1940) 1723–1732.
150. Gregg, S.J. ve Sing, K.S.W., Adsorption, Surface Area and Porosity, Academic Press, 303, 1982.
151. Condon, J.B., Surface Area and Porosity Determinations by Physisorption, Measurements and Theory, Elsevier, UK, 2006.
152. Khalfaoui, M., Knani, S., Hachicha, M.A. ve Lamine, A.B., New Theoretical Expressions For the Five Adsorption Type Isotherms Classified by BET Based On Statistical Physics Treatment, Journal of Colloid and Interface Science, 263 (2003) 350–356.
153. Qada, E.N.E., Allen, S.J. ve Walker, G.M., Adsorption of Methylene Blue onto Activated Carbon Produced from Steam Activated Bituminous Coal: A Study of Equilibrium Adsorption Isotherm, Chemical Engineering Journal, 124 (2006) 103–110.

154. Giles, C.H. ve Smith, D., A General Treatment and Classification of the Solute Adsorption Isotherm. I. Theoretical, Journal of Colloid and Interface Science, 47 (1974) 755–765.
155. Langmuir, I., The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica, and Platinum, Journal of the American Chemical Society, 40 (1918) 1361–1403.
156. Adamson, A.W., Physical Chemistry of Surfaces, 2nd Edition, New York, Interscience, 1967.
157. Kayacan, S., Kömür ve Koklarla Sulu Çözeltilerden Boyar Maddelerin Uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2007.
158. Hall, K.R., Eagleton, L.C., Acrivos, A. ve Vermeulen, T., Pore- and Solid-Diffusion Kinetics in Fixed-Bed Adsorption Under Constant-Pattern Conditions, Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals, 5 (1966) 212–223.
159. Gündoğdu, A., Fabrika Çay Atıklarından Aktif Karbon Üretimi, Karakterizasyonu ve Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 2010.
160. ATI Unicam 929 Model Atomik Absorpsiyon Spektrometresi Çalışma Kılavuzu, İngiltere, 1993.
161. Elçi, L., Bazı Eser Elementlerin Aktif Karbonla Zenginleştirildikten Sonra AAS ile Tayini, Bilim Uzmanlığı Tezi, H.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 1983.
162. Hamza, S., Bazı 1,2,4 Triazol Türevlerinin Sentezi ve Yapıların Aydınlatılması, Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 2009.
163. Soylak, M., Kayseri Civarındaki Akarsuların Anorganik Kirlilik Açısından İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, 1990.
164. Amberlite XAD Reçinelerinin Kullanım Kılavuzu, Supelco Inc., 1994.
165. Malik, A.K., A new method for simultaneous determination of Co(II), Ni(II) and Pd(II) as morpholine-4-carbodithioate complex by SPME–HPLC–UV system, Talanta, 73 (2007) 425–430.
166. Tunçeli, A., Altın, Gümüş ve Palladyum’un Amberlite XAD–16 ile Zenginleştirme Şartlarının Araştırılması ve Alevli AAS ile Tayini, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi, Ankara, 1998.

167. Ghaedi, M., Shokrollahi, A., Niknamb, K. ve Niknama, E., Cloud point extraction and flame atomic absorption spectrometric determination of cadmium(II), lead(II), palladium(II) and silver(I) in environmental samples, Journal of Hazardous Materials, 168 (2009) 1022–1027.
168. Huang, Z., Determination of Palladium by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry After Preconcentration with MCI GEL CHP 20P Resin as Sorbent, Analytical Letters, 43: 876–885, 2010.
169. Philippeit, G. ve Angerer, J., Determination of palladium in human urine by high-performance liquid chromatography and ultraviolet detection after ultraviolet photolysis and selective solid-phase extraction, Journal of Chromatography B, 760 (2001) 237–245.
170. Saavedra, R., Sotob, C. ve Yañez, J., Determination of Pd(II) content in catalysts and tap water samples via photoacoustic spectroscopy analysis of Pd(II)-3-[2-thiazolylazo]-2,6-diaminopyridine complex on solid phase, Journal of Hazardous Materials, 167 (2009) 970–975.
171. Ebrahimzadeh, H., Tavassoli, N., Amini, M.M. ve Fazaeli, Y., Abedi, H., 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 (2010) 1183–1188.
172. Venkatesh, G. ve Singh, A.K., Enrichment and flame atomic absorption spectrometric determination of palladium using chelating matrices designed by functionalizing Amberlite XAD-2=16 and silica gel, Microchim Acta, 159 (2007) 149–155.
173. Kovalev, I.A., Bogacheva, L.V. ve Tsysin, G.I., FIA-FAAS system including on-line solid phase extraction for the determination of palladium, platinum and rhodium in alloys and ores, Talanta, 52 (2000) 39–50.
174. Farhadi, K. ve Teimouri, G., Flame atomic absorption determination of palladium in solutions after preconcentration using octadecyl silica membrane disks modified by thionidazine HCl, Talanta, 65 (2005) 925–929.
175. Fang, J., Jiang, Y. ve Pingyan, X., Selective Quantification of Trace Palladium in Road Dusts and Roadside Soils by Displacement Solid-Phase Extraction Online Coupled with Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry, Environ. Sci. Technol., 39 (2005) 288–292.
176. Hassaniena, M. M., Abou-El-Sherbini, K., Selective separation of palladium (II) from precious metal ions using thiosemicarbazone derivatives from acidic media by solid phase and solvent extractions, Desalination and Water Treatment, 16 (2010) 329–338.
177. Yamini, Y. ve Chalooosi, M., Separation and Preconcentration of Palladium(II) on Octadecyl-Silica Membrane Disks, Microchim. Acta., 140 (2002) 195–199.

- 178.Hu, Q., Yang, X. ve Huanga, Z., Simultaneous determination of palladium, platinum, rhodium and gold by on-line solid phase extraction and high performance liquid chromatography with 5-(2-hydroxy-5-nitrophenylazo)thiorhodanine as pre-column derivatization reagents, Journal of Chromatography, 1094 (2005) 77–82.
- 179.Tokaloğlu, Ş., Yılmaz, V. ve Kartal, Ş., Solid phase extraction of Pd(II) on a newly synthesized chelating resin prior to determination by flame atomic absorption spectrometry, Microchim Acta, 165 (2009) 347–352.
- 180.Daniel, S. ve Praveen, R.S., Ternary ion-association complex based ion imprinted polymers (IIPs) for trace determination of palladium(II) in environmental samples, Anal. Chim. Acta, 570 (2006) 79–87.

ÖZGEÇMİŞ

1984 yılında Trabzon'da doğdu. İlköğrenimini Dumlupınar İlkokulu'nda, ortaokul ve lise öğrenimini ise Trabzon Kanuni Anadolu Lisesinde tamamladı. 2001 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümüne başladı. 2005 yılı Haziran ayında lisans eğitimini tamamlayarak Kimyager unvanını aldı. Tezli Yüksek Lisansını 2007 yılı Ocak ayında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda tamamladı. 2007 yılı Şubat ayında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda Doktora programına başladı. İyi derecede İngilizce bilmektedir.