

**T.C.
BOZOK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

Yüksek Lisans Tezi

**PLATİN İYON BASKILI POLİMER SENTEZİ VE
ELEKTRONİK ATIKLARDA UYGULAMALARI**

Merve PELTEK

**Tez Danışmanı
Doç. Dr. Orhan HAZER**

Yozgat 2017

**T.C.
BOZOK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

Yüksek Lisans Tezi

**PLATİN İYON BASKILI POLİMER SENTEZİ VE
ELEKTRONİK ATIKLARDA UYGULAMALARI**

Merve PELTEK

**Tez Danışmanı
Doç. Dr. Orhan HAZER**

**Bu çalışma, Bozok Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi
tarafından 6601-FBE / 17-79 kodu ile desteklenmiştir.**

Yozgat 2017

T.C.
BOZOK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TEZ ONAYI

Enstitümüzün Kimya Anabilim Dalı Tezli Yüksek Lisans Programı 70110113002 numaralı öğrencisi Merve PELTEK 'in hazırladığı “**Platin İyon Baskılı Polimer Sentezi ve Elektronik Atıklarda Uygulamaları**” başlıklı tezi ile ilgili tez savunma sınavı, Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği'nin ilgili maddeleri gereğince 15/11/2017 çarşamba günü saat 10:00'da yapılmış, tezin onayına oy birliği/oy çokluğu ile karar verilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. İsmail AKDENİZ



Jüri Üyesi (Danışman) : Doç. Dr. Orhan HAZER



Jüri Üyesi : Doç. Dr. Serkan ŞAHAN



ONAY:

Bu tezin kabulü, Enstitü Yönetim Kurulu'nun ~~22/11/2017~~ tarih ve ~~31~~ sayılı Enstitü Yönetim Kurulu Kararı ile onaylanmıştır.

~~22/11/2017~~


Doç. Dr. Fuat KÖKSAL
Müdür

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iii
ABSTRACT	iv
TEŞEKKÜR	iii
TABLolar LİSTESİ.....	iii
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	v
KISALTMALAR LİSTESİ.....	vii
1. GİRİŞ	1
2. PLATİN	4
2.1. Platinin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	5
2.2. Platin Sektörü ve Platinin Kullanım Alanları.....	6
2.3. Platinin Reaksiyonları	8
2.4. Platin ile İlgili Çalışmalar.....	9
3. ESER ELEMENT ZENGİNLEŞTİRME VE KATI FAZ EKSTRAKSİYONU.....	11
3.1. Ayırma ve Zenginleştirme Yöntemleri.....	12
3.1.1. Adsorpsiyon ile Zenginleştirme	14
3.2. Katı Faz Ekstraksiyon Yöntemi	14
3.2.1. Katı Faz Ekstraksiyon Teknikleri.....	15
3.2.1.1. Modifiye Edilmemiş Reçineler Üzerinde Ayırma ve Zenginleştirme.....	18
3.2.1.2. Immobilized (Kimyasal bağlı) Reçineler Üzerinde Ayırma ve Zenginleştirme.....	19
3.2.1.3. Impregnated (Doyurulmuş) Reçineler Üzerinde Ayırma ve Zenginleştirme	19

3.2.1.4. Imprinted (Baskılı) Reçineler Üzerinde Ayırma ve Zenginleştirme	19
3.2.2. Baskılı Polimerler	19
3.2.2.1. İyon Baskılı Polimerlerin Genel Özellikleri	20
3.2.3. IIP Sentezinde Farklı Yaklaşımlar	21
3.2.4. İyon Baskılı Polimerlerin Kullanım Alanları	22
3.2.5. İyon Baskılı Polimer Sentezinde Kullanılan Bileşenleri	23
4. İNDÜKTİF EŞLEŞMİŞ PLAZMA - KÜTLE SPEKTROMETRİSİ (ICP-MS)	27
4.1. Çalışma Prensipleri	28
4.2. Cihazın Genel Bileşenleri	29
4.2.1. Örnek Giriş Sistemi	29
4.2.2. Plazma (Atomlaştırıcı)	31
4.2.3. Interface (Arayüz)	33
4.2.4. İyon Lens Sistemi	34
4.2.5 Kütle filtresi	35
4.2.6 Dedektör	36
4.3. Validasyon	37
4.3.1. Metot Validasyonu	38
4.3.2. Metot Validasyon Parametreleri	38
4.3.2.1. Doğruluk (Accuracy)	38
4.3.2.2. Kesinlik (Precision)	38
4.3.2.3. Tekrarlanabilirlik (Repeatability)	39
4.3.2.4. Tekrar Üretilirlik (Reproducibility)	39
4.3.2.5. Duyarlılık (Sensitivity)	39
4.3.2.6. Gözlenebilirlik Sınırı (Limit of Detection, LOD)	39
4.3.2.7. Tayin Sınırı (Limit of Quantification, LOQ)	39

4.3.2.8. Özgüllük/Seçicilik (Specificity, Selectivity)	39
4.3.2.9. Doğrusal Aralık (Linear Range).....	39
4.3.2.10. Sağlamlık (Robustness).....	39
4.3.2.11. Geri Kazanım (Recovery)	40
4.3.3. Validasyon Araçları.....	40
4.3.4. Standart Metodun Validasyonu	40
4.3.5. Metodun Tekrar Validasyonu.....	40
5. ELEKTRONİK ATIK.....	42
5.1. Elektronik Atıkların Genel olarak Sınıflandırılması	43
5.2. Baskılı Devre Kartları (PCB)	45
6. MATERYAL	48
6.1. Kullanılan Reaktifler	48
6.2. Kullanılan Cihazlar.....	49
7. PLATİN(IV) İYON BASKILI POLİ (PİROLOBENZO METAKRİLAMİD -CO-4-VİNİLPRİDİN-CO-DİVİNİL BENZEN (Pt-PVD) KOPOLİMERİNİN SENTEZİ KARAKTERİZASYONU VE PLATİN ZENGİNLEŞTİRMEDE KULLANIMI.....	50
7.1. Pirolobenzometakrilamid Sentezi.....	50
7.2. Pt(IV) iyon baskılı poli(pirolobenzometakrilamid-co-4-vinilpridin-co-divinilbenzen) Kopolimerinin Sentezi.....	51
7.3. İyon Baskılı Polimerden Hedef İyonun Uzaklaştırılması (Leach işlemi)	52
7.4. Baskılanmamış Polimer(Non Imprinted Polymer) Sentezi	52
7.5. Sentezlenen Polimerlerin Yüzey Morfolojisi	53
7.6. Pt(IV) iyon baskılı poli(pirolobenzometakrilamid-co-4-vinilpridin-co-divinilbenzen) Kopolimerinin Platin Zenginleştirmede Kullanımı.....	55
7.6.1. Platinin Geri Kazanma Değerleri Üzerine pH' ın Etkisi	55
7.6.2. Platinin Geri Kazanma Değerleri Üzerine Elüent Hacminin Etkisi	56

7.6.3. Platinin Geri Kazanma Değerleri Üzerine Örnek Akış Hızı Etkisi.....	57
7.6.4. Platinin Geri Kazanma Değerleri Üzerine Elüent Akış Hızı Etkisi	58
7.6.5. Platinin Geri Kazanma Değerleri Üzerine Elüent Türünün Etkisi	59
7.6.6. Platinin Geri Kazanma Değerleri Üzerine Örnek Hacminin Etkisi.....	60
7.6.7. Platinin Geri Kazanma Değerleri Üzerine Matriks Etkisi.....	61
7.6.8. Gözlenebilme Sınırı.....	62
7.6.9. Örnek Uygulaması.....	62
7.6.10. Tekrarlanabilirlik.....	63
7.6.11. Kapasite Çalışması	63
8.SONUÇ VE YORUM	66
KAYNAKLAR	69
ÖZGEÇMİŞ.....	74

**PLATİN İYON BASKILI POLİMER SENTEZİ VE ELEKTRONİK
ATIKLARDA UYGULAMALARI**

Merve PELTEK

**Bozok Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi**

2017; Sayfa: 90

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Orhan HAZER

ÖZET

1-(2-aminofenil) pirol, metakriloil klorür ve 4-Vinilpridin gruplarını içeren yeni bir platin(IV) iyon baskılı polimer sentezlendi. İki basamakta sentezlenen poli (pirolobenzometakrilamid-co-4-vinilpridin-co-divinilbenzen)(Pt-PVD) kopolimeri FT-IR ve elementel analiz ile karakterize edildi. Yüzey morfolojisi için SEM görüntüleri alındı.

Sentezlenen polimer platinin katı faz ekstraksiyonu ile zenginleştirilmesinde adsorban olarak kullanıldı ve kantitatif geri kazanım için optimum şartlar belirlendi. Platin analizleri ICP-MS ile yapıldı. Pt-PVD baskılı polimer için optimum şartlar pH:4, elüent akış hızı: 1 mL.dk⁻¹, örnek akış hızı: 1 mL.dk⁻¹, elüent türü: 1M HCl:1% tıyoüre, elüent hacmi: 20 mL ve örnek hacmi:250 mL olarak belirlendi.

Yöntemin gözlenebilme sınırı, zenginleştirme faktörü ve adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla 22.45 µg.L⁻¹, 12.5 ve 20.50 mg.g⁻¹ olarak bulundu. Sentezlenen Pt(IV) iyon baskılı polimer kullanılarak geliştirilen yöntem cep telefonu (Nokia 3310) ve bilgisayar kartı örneklerine uygulandı.

Anahtar Kelimeler: Platin, İyon Baskılı Polimer, Katı Faz Ekstraksiyonu, ICP-MS, Elektronik Atık

SYNTHESIS OF PLATINUM ION IMPRINTED POLYMER AND APPLICATIONS IN ELECTRONIC WASTES

Merve PELTEK

**Bozok University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry
Master of Science Thesis**

2017; Page: 90

Thesis Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Orhan HAZER

ABSTRACT

A novel platinum (IV) ion-printed polymer was synthesized containing 1- (2-aminophenyl) pyrrole, methacryloyl chloride and 4-Vinylpyridine groups. Copolymer of poly (pyrrolobenzomethacrylamide-co-4-vinylpyridine-co-divinylbenzene) (Pt-PVD) synthesized in two steps was characterized by FT-IR and elemental analysis and SEM images were taken for surface morphology.

The synthesized polymer was used as an adsorbent in platinum enrichment and optimum experimental conditions were determined. The platinum analysis was performed with ICP-MS. Optimum conditions is pH: 4, eluent flow rate: 1 mL.min⁻¹, sample flow rate: 1 mL.min⁻¹, eluent type: 1M HCl: 1% thiourea, eluent volume: 250 mL for Pt-PVD imprinted polymer.

Detection limit, enrichment factor and adsorption capacity of method were found to be 22.45 µg.L⁻¹, 12.5 and 20.50 mg.g⁻¹ respectively. The developed method that synthesized Pt (IV) ion-imprinted polymer was applied mobile phone (Nokia 3310) and computer card samples.

Keywords: Platinum, Ion Imprinted Polymer, Solid Phase Extraction, ICP-MS, Electronic waste

TEŞEKKÜR

Lisans dnemimden bu yana alıŐmalarım sresince ilgi, anlayıŐ ve tecrbelerini esirgemeyen sayın hocam Do. Dr. Orhan HAZER' e,

Bu alıŐma için desteklerinden ötürü Bozok Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi kadrosuna ve Bozok Üniversitesi BAP Birimi'ne (No: 6601-FBE / 17-79) ,

Değerli tecrübeleri ile yol gösterici hocalarıma,

Laboratuvarda alıŐtıėım emektar arkadaŐlarım Gonca KARAYEL ve Murat EROğLU' na,

Eğitimim için hiçbir fedakrlıktan kaçınmayarak beni bugünlere getiren anneme, babama ve sonsuz desteği ile aileme,

Ve tezim boyunca emeiği geçen herkese,

Sonsuz sevgi, saygı ve teŐekkürlerimi sunarım.

TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1. Platinin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri	5
Tablo 4.1. ICP-MS çalışma koşulları	37
Tablo 5.1. Bazı elektrikli ve elektronik eşyaların ağırlıkları ve kullanım ömürleri	45
Tablo 5.2. PCB bileşenleri	46
Tablo 6.1. Tampon çözelti hazırlığı için gerekli miktarlar.....	48
Tablo 6.2. Kullanılan kimyasal maddeler ve özellikleri.....	49
Tablo 7.1. Elementel analiz sonuçları	53
Tablo 7.2. Pt-PVD polimeri ile platinin geri kazanma değeri üzerine pH'nın etkisi	55
Tablo 7.3. Pt-PVD polimeri ile platinin geri kazanma değerleri üzerine elüent hacminin etkisi.....	56
Tablo 7.4. Pt-PVD polimeri ile platinin geri kazanma değeri üzerine örnek akış hızının etkisi	57
Tablo 7.5. Pt-PVD polimeri ile platinin geri kazanma değeri üzerine elüent akış hızının etkisi.....	58
Tablo 7.6. Pt-PVD polimeri ile platinin geri kazanma değeri üzerine elüent türünün etkisi	59
Tablo 7.7. Pt-PVD polimeri ile platinin geri kazanma değeri üzerine örnek hacminin etkisi	60
Tablo 7.8. Metal matriks bileşimi	61
Tablo 7.9. Pt-PVD polimeri ile platinin geri kazanma değerleri üzerine metal matriksinin etkisi.....	61
Tablo 7.10. Gözlenebilme sınırını (DL).....	62
Tablo 7.11. PCB örneklerinde platin tayini ve geri kazanma değerleri	63
Tablo 7.12. Yöntemin tekrarlanabilirliği.....	63

Tablo 7.13. Polimerin gram başına şelatlaştırdığı Pt(IV) miktarı.	64
Tablo 7.14. Pt(IV) için Langmuir doğrusu.....	65
Tablo 8.1. Geliştirilen yöntem için belirlenen optimum deneysel parametreler	66
Tablo 8.2. Analitik performanslar	67
Tablo 8.3. Literatürde mevcut değerlerle karşılaştırma.....	67



ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Platin üretim yerleri ve miktarları	6
Şekil 2.2. 2016 yılı sektörlere göre yüzde platin kullanımı[12]	7
Şekil 3.1. Katı faz ekstraksiyonunda kullanılan kolon	17
Şekil 3.2. IIP sentez mekanizmalarının sınıflandırılması[34].....	22
Şekil 4.1. ICP-MS' in diğer yöntemler ile belirleme limitlerinin karşılaştırılması.....	27
Şekil 4.2. ICP-MS Cihazı (Thermo Scientific – ICAP QC)	28
Şekil 4.3. ICP-MS Blok Diyagramı[47]	29
Şekil 4.4. Peristaltik Pompa- Örnek girişi	30
Şekil 4.5. Sisleştirici- Nebulizer- Örnek girişi.....	31
Şekil 4.6. Spray chamber- Örnek girişi.....	31
Şekil 4.7. Torch.....	32
Şekil 4.8. Örnek çözeltisinin plazmadaki davranışı.....	33
Şekil 4.9. ICP-MS sisteminde kullanılan koniler	33
Şekil 4.10. Arayüz – interface	34
Şekil 4.11. İyon Lens Sistemi	34
Şekil 4.12. Dört kutuplu (Kuadrapol) kütle filtresi.....	36
Şekil 5.1. Çeşitli elektrikli ve elektronik atıklar	42
Şekil 7.1. Pirolobenzometakrilamid bileşiğinin sentezi.....	50
Şekil 7.2. Pirolobenzometakrilamid bileşiğinin FT-IR Spektrumu	50
Şekil 7.3. Pt(IV) iyon baskılı poli(pirolobenzometakrilamid -co-4- vinilpridin-co-divinilbenzen) bileşiğinin sentez reaksiyonu	51

Şekil 7.4. Poli(pirolobenzometakrilamid -co-4- vinilpridin-co-divinilbenzen) bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	52
Şekil 7.5. Pt(IV) IP ve NIP polimerleri SEM fotoğrafları	54
Şekil 7.6. Pt-PVD polimeri ile platinin geri kazanma değerleri üzerine pH'ın etkisi.....	55
Şekil 7.7. Pt-PVD polimeri ile platinin geri kazanma değerleri üzerine elüent hacminin etkisi	56
Şekil 7.8. Pt-PVD polimeri ile platinin geri kazanma değeri üzerine örnek akış hızının etkisi	57
Şekil 7.9. Pt-PVD polimeri ile platinin geri kazanma değeri üzerine elüent akış hızının etkisi	58
Şekil 7.10. Pt-PVD polimeri ile platinin geri kazanma değeri üzerine elüent türünün.....	59
etkisi.....	59
Şekil 7.11. Pt-PVD polimeri ile platinin geri kazanma değerleri üzerine örnek hacminin etkisi.....	60
Şekil 7.12. Kullanım ömrünü tamamlamış Nokia 3310 telefon kartları ve masaüstü bilgisayar baskılı devre kartları	62
Şekil 7.13. Pt(IV) iyonu için adsorpsiyon izotermi	64
Şekil 7.14. Pt(IV) için Langmuir doğrusu	65

KISALTMALAR LİSTESİ

AEEE: Atık Elektrikli Elektronik Eşya

ICP-MS: İndüktif Eşleşmeli Plazma-Kütle Spektrometresi

MIP: Moleküler imprinted polimer

IIP: İyon imprinted polimer

NIP: Non imprinted polimer

DVB: Divinilbenzen

4-VP: 4- Vinilpidin

AIBN: Azobisisobütüronitril

Pt-PVD: Poli(pirolobenzometakrilamid-co-4-vinilpidin-co-divinilbenzen)
kopolimeri

SEM: Taramalı Elektron Mikroskopu

1. GİRİŞ

Platin üstün fiziksel ve kimyasal özellikleri ve doğada az bulunması sebebiyle fiyatı oldukça yüksek bir metaldir. Platine olan talebin her geçen gün daha da artması ve fiyatının yüksekliği sebebiyle platin geri dönüşümü ve rafinasyonu son yıllarda büyük önem kazanmıştır. Bunun yanı sıra saflığı, estetik görünümü, rengi, dayanıklılığı, sertliği ve pas veya kararmaya karşı direnci sebebiyle platin kuyumculuk alanının da en çok tercih edilen metallerinden biridir. Elektrik-elektronik endüstrisi, kimya sektörü, petrol endüstrisi, tıp ve dişçilik uygulamaları, cam sanayii gibi farklı birçok alanda kullanılır[1].

Genellikle, çeşitli örneklerde düşük derişimlerde bulunan birçok türün doğrudan, doğru ve kesin olarak tayini; kullanılan aletsel tekniklerin tayin sınırının yüksek olması ve ortamda bulunan bileşenlerin bozucu etkileri nedeniyle mümkün olmamaktadır. Bu nedenle, karşılaşılan problemlerin giderilmesi ve bilinen tayin yöntemlerinin kullanım alanlarının geniş bir alanda uygulanması için analiz öncesi işlemler ve enstrümantal tekniklerin geliştirilmesi ve iyileştirilmesi ile ilgili birçok çalışma yapılmaktadır. Alet tekniğinin geliştirilmesi için yapılan çalışmalar hem ileri teknoloji hem de yüksek maliyet gerektiren çalışmalardır. Tayin öncesi yapılan ön işlemler ise daha basit ve daha az maliyet gerektirir. Tayin öncesi yapılan ön işlemler, örneğin çözülmesi, bileşenlerin ayrılması, eser elementlerin deriştirilmesi ve uygun ortama alınması gibi işlemleri kapsar. Ön işlemlerde eser elementlerin mevcut ortamından başka bir ortama alınarak daha küçük hacime toplanması işlemlerine “zenginleştirme” denir. Eser düzeydeki elementlerin zenginleştirilmesinde sıvı- sıvı özütleme, adsorpsiyon (katı faz özütleme), elektrolitik biriktirme, birlikte çöktürme ve uçurma gibi zenginleştirme teknikleri kullanılır. Uygulanan zenginleştirme teknikleri arasında adsorpsiyonla zenginleştirme (katı faz özütleme) tekniği gerek zenginleştirme faktörü, gerekse verim ve seçiciliği açısından diğer metodlardan daha çok tercih edilmektedir[2]. Baskılı polimerlerin ilk olarak katı faz ekstraksiyonunda kullanımı oldukça yeni bir yaklaşımdır. Baskılamada hedef molekül veya iyon, çevresi ile etkileşen bir kalıp olarak davranır. Çapraz bağlı monomerler hedef molekül veya iyon çevresinde düzenlenir ve kalıp benzeri bir tabaka oluşturmak üzere polimerleşir. Temel olarak monomerler kovalent veya

kovalent olmayan (non-kovalent) etkileşimler yoluyla yuva molekül ile bir kompleks oluşturur. Polimerizasyondan sonra kalıp molekülün polimerden uzaklaştırılmasıyla şekil, boyut ve fonksiyonel gruplar açısından hedef analitin tekrar bağlanabileceği tanıma bölgeleri oluşturulur. Moleküler baskılanmış polimerler biyolojik reseptörlerin en önemli iki özelliğine, yani tanıma yeteneğine ve spesifik hedef molekülleri bağlama yeteneğine sahiptir[3].

Eser element tayini, büyük miktarlardaki bileşenlerden oluşmuş bir ortam içerisindeki eser elementlerin tayini için kullanılmaktadır. Eser elementlerin tayininde Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (AAS) Nötron Aktivasyon Analizi (NAA), İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi (ICP-OES) ve İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi (ICP-MS) kullanılmaktadır. ICP MS teknolojisi sayesinde katı veya sıvı örneklerde 76 element aynı anda hassas ve hızlı bir biçimde çok düşük derişimlerde analiz edilebilmektedir. Niceliksel analizlerde pek çok element için ölçüm sınırı ppb ve altı düzeydedir. ICP cihazında aynı anda birden çok element analizi yapılabilir[5]. Eser element tayininde kullanılan yöntemlerde, aletten alete, elementten elemente göre değişen birçok farklı problem ortaya çıkmaktadır. Ortam tayin için uygun olsa bile, eser analit tayinleri için alınan sinyaller, aletin salınımı içinde kaybolabilir. Aletli tekniklerde kullanılan kalibrasyon standartları, mümkün olduğunca örneğin fiziksel ve kimyasal özelliklerine benzer olup uygun bir şekilde hazırlanmalıdır. Eser kıymetli metal analizlerinde karşılaşılabilecek bu problemleri çözmek ve daha iyi netice almak için tayin öncesi eser elementin ortamdaki ayrılması ve derişiminin artırılması gerekir[4].

Dünya genelinde e-atık miktarları, yeni teknolojiler ve düşük fiyatlar nedeniyle yükselen bir eğilim göstermektedir. Dolayısıyla, Atık Elektrikli Elektronik Eşya(AEEE) yönetimi son yıllarda oldukça önem kazanmıştır. Özellikle gelişmekte olan ülkelerde elektronik atıkların büyüme hızının fazla olması sebebiyle; AEEE'lerin çevreye ve insana zarar vermeden geri dönüşümü, geri kazanımı ve nihai bertarafının sağlanması gerekmektedir. Ekonomik açıdan bakıldığında da, büyük bir potansiyele sahip olan AEEE pazarının önemi ortaya çıkmakta ve AEEE geri dönüşümünün ne kadar gerekli olduğu anlaşılmaktadır. Böyle büyük bir ekonomik değeri olan AEEE'ler için etkin bir yönetim sistemi oluşturulmalı ve bu atıkların geri

dönüşümü ile yeniden ekonomiye kazandırılması sağlanmalıdır[6]. Endüstri devrimi ile her geçen gün artan tüketim, içerisinde ng/g mertebesinde kıymetli metal içeren (platin, paladyum, rutenyum, osmiyum, rodyum, iridyum, altın, gümüş) her türlü atığa ticari bir değer katmaktadır ve bu atıkların değerlendirilmesi ekonomik açıdan önem arz etmektedir. Kıymetli metaller eser miktarlarda bulunduğu için analizlerinin doğru ve kesin olarak yapılması son derece önemlidir. Kıymetli metallerin yanında bulunan büyük miktardaki (matriks) bileşenler kıymetli metallerin analizlerini çok fazla etkilemektedir. Bu büyük miktardaki (matriks) bileşenlerin çözeltilmeye geçerek oluşturdukları girişimler spektroskopik cihazlarla yapılan ölçümlerde analizlerin güvenilirliği ve doğruluğu konusunda ciddi problemler ortaya çıkarmaktadır[7].

Bu çalışmada 1-(2- aminofenil) pirol, metakriloil klorür ve 4-VP(4-Vinilpridin) gruplarını içeren yeni bir platin(IV) iyon baskılı polimer sentezlendi. Birinci basamakta 1-(2- aminofenil) pirol ile metakriloil klorürün esterleşme reaksiyonu[8] ile elde edilen pirolbenzometakrilamid monomeri ve 4-VP, DVB gibi diğer monomerler ile iki basamakta sentezlenen poli(pirolbenzometakrilamid-co-4-vinilpridin-co-divinilbenzen)(Pt-PVD)kopolimeri elementel analiz ve FT-IR ile karakterize edildi. Yüzey morfolojisi için SEM görüntüleri alındı.

Sentezlenen polimer platinin katı faz ekstraksiyonu ile ayırma ve zenginleştirilmesinde adsorban olarak kullanıldı. Yöntemin optimizasyonu amacı ile pH'nın, elüent derişiminin, örnek ve elüent hacminin, örnek ve elüent akış hızının ve metal matriks etkisinin geri kazanma değerine etkileri incelenerek, optimum şartlardaki adsorpsiyon izotermi ve adsorpsiyon kapasitesi hesaplandı. Yöntemin kesinliği, gözlenebilme sınırı ve geri kazanma değerleri incelendi. Geliştirilen yöntem optimum şartlarda cep telefonu (Nokia 3310) ve bilgisayar kart örneklerine uygulandı.

2. PLATİN

Platin ve platin alaşımlarının varlığı milattan önce 7. yüzyıldan beri bilinmektedir. Platin, Kristof Kolomb öncesi Amerikan yerlileri tarafından kullanılmışsa da Avrupalıların bu metalden ilk defa söz etmeleri 1557 yılına denk gelir. Bir İtalyan hümanisti olan Julius Sezar Skaliger (1484-1558), Panama ve Meksika arasındaki bir Orta Amerika madeninde bulunan bu gizemli metalden bahsederken onu “şimdiye dek bilinen hiçbir İspanyol sanatıyla ergitilemeyen” olarak tanımlamıştır.

İspanyollar bu metali ilk olarak Kolombiya’da bulduklarında ona “platina” veya “küçük gümüş” adını vermişlerdir. Platini gümüş cevherlerinde istenmeyen bir empürite olarak görmüşler ve çoğunlukla da atmışlardır.

Platin ilk olarak Antonio de Ulloa ve Don Jorge Juan y Santacilia adlı iki astronom tarafından keşfedilmiştir. Her ikisi de İspanya Kralı V. Philip tarafından 1735-1745 arasında Peru’daki bir keşif gezisi için görevlendirilmiştir. Ulloa, “platina” yı, New Granada’da (Kolombiya) altınla birlikte bulunan ve işlenemeyen metal olarak tanımlamıştır. Ulloa’nın gemisine dönüş yolculuğunda İngilizler tarafından el konulmuş ve İngiltere’ye götürülmüştür. Kendisine iyi davranılmış, hatta Royal Society’ye üye bile yapılmıştır. Ancak bu bilinmeyen metalden bahsetmesi, hakkında yayın yapması 1748’e kadar yasaklanmıştır. Oysa Charles Wood 1741’de bu gelişmelerden bağımsız olarak platini ayıştırmıştır. 18. yüzyılın başında platin cevherleri Güney Amerika’dan Avrupa’ya getirilmiş ve 1741 yılında Charles Wood, platini cevherinden ayıştırmıştır. 19. yüzyılda platin kimyası çalışmaları başlamıştır.

Uzun yıllar boyunca uzunluk ölçüsü birimi “metre”nin tanımı, Sevr’deki (Fransa) Bureau International des Poids et Mesures’de bulunan platin-iridyum alaşımından yapılmış bir çubuk üzerindeki iki işaret arasındaki mesafe olarak tanımlanmıştır. Yine aynı şekilde bir silindir de platin-iridyum alaşımından yapılmış kilogram standardı olarak aynı yerde bulunmaktadır. Platin, standart hidrojen elektrotunun tanımında da kullanılmaktadır[9].

2.1. Platinin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Platin soy metal olduğundan korozyona dayanıklıdır, aşınma ve kararma direnci çok yüksektir. Bu nedenle ideal bir kuyumculuk metalidir ve altından daha değerlidir. Platinin bazı özellikleri tablo 2.1’ de verilmiştir.

Tablo 2.1. Platinin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri

Sembölü	Pt
Atom Numarası	78
Atom Ağırlığı	195,084 g/mol
Atom Yarıçapı	135 pm
Görünüş	Grimsi beyaz
Kristal Şekli	Yüzey merkezli kübik
Elektron Dizilimi	Xe 4f14 5d9 6s1
İyonlaşma Enerjisi	870 kJ/mol
Elektronegatifliği	2,28 Pauling
Yoğunluğu (20 0C’de)	21,45 g/cm ³
Özgül Isı Kapasitesi	25,86 (25 °C) J/(mol·K)
Van der Waals Yarıçapı	175 pm
Erime Noktası	1768,3 °C
Kaynama Noktası	3825 °C
Buharlaşma Isısı	469 kJ/mol
Erime Isısı	22,17 kJ/mol
Isıl İletkenliği	71,6 W/(m·K)
Elektrik Direnci	105 nΩ·m (20°C'de)
Sertliği	3,5 mohs

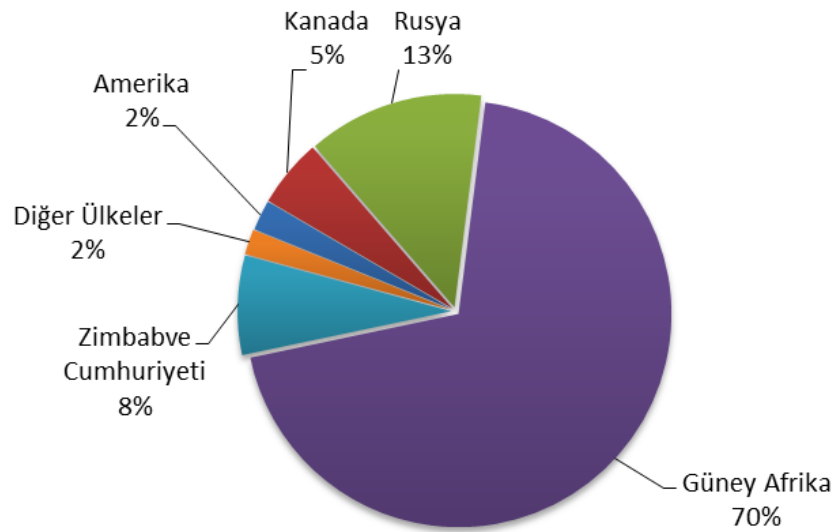
Platin saf haldeyken gümüşümsü renktedir. Diğer önemli özellikleri arasında; kimyasallara karşı direnci, çok üstün yüksek sıcaklık özellikleri ve kararlı elektriksel özellikler sayılabilir. Platin havada hiçbir sıcaklıkta korozyona uğramazken siyanür,

halojenler, kükürt ve alkaliler tarafından korozyona uğratılır. Hidroklorik asit (HCl) ve nitrik asit (HNO₃) içerisinde çözünmezken kral suyu (aqua regia) olarak bilinen karışımda kloro platinik asit oluşturarak çözünür. Bilinen oksidasyon kademeleri +2, +3, +4 ve +6 dır[10].

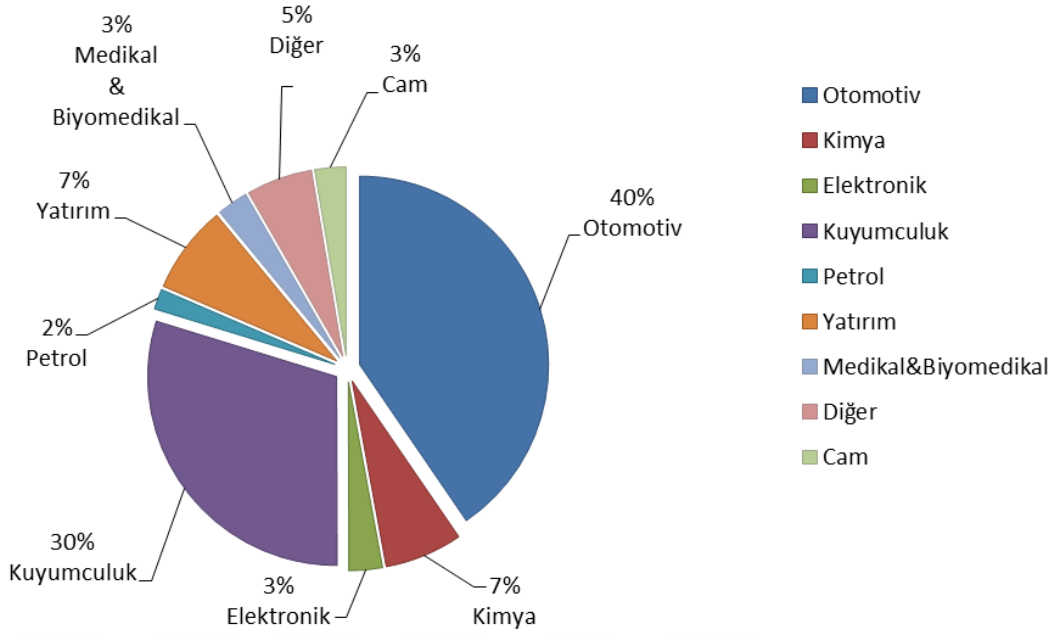
2.2. Platin Sektörü ve Platinin Kullanım Alanları

Dünya platin üretiminde %75'e yakını Güney Afrika'da gerçekleştirmektedir. Güney Afrika'yı çok daha düşük oranlarla Rusya ve Kuzey Amerika takip etmektedir. Platin üstün fiziksel ve kimyasal özellikleri ve doğada az bulunması sebebiyle fiyatı oldukça yüksek bir metaldir. Platine olan talebin her geçen gün daha da artması ve fiyatının yüksekliği sebebiyle platin geri dönüşümü ve rafinasyonu son yıllarda büyük önem kazanmıştır[1].

Her yıl düzenlenen dünya genelindeki üretim ve tüketim rakamlarının açıklandığı ABD Jeolojik Araştırma Mineralleri Yıllığı(USGS Minerals Yearbook) kitabı verilerine göre, 2016 yılında 172 ton platin üretilmiştir. Bunun % 70'i Güney Afrika Cumhuriyeti, % 13'ü Rusya, % 8'i Zimbabve Cumhuriyeti, % 7'si Kuzey Amerika (ABD ve Kanada) ve geri kalanı ise çoğunlukla Kolombiya, Gana, Uganda, Şile, Japonya ve Avustralya gibi ülkeler tarafından gerçekleştirilmiştir[11].



Şekil 2.1. Platin üretim yerleri ve miktarları



Şekil 2.2. 2016 yılı sektörlere göre yüzde platin kullanımı[12]

Otomobil sektörü: Otomobillerdeki katalitik konvertörler de paladyum ve rodyumla birlikte bulunan platin katalizör olarak kullanılır. Bugün dünyada kullanılan platinin %50'si bu sektörde kullanılır. Bu oranın gelecek yıllarda daha çok artış göstermesi beklenmektedir.

Kuyumculuk sektörü: Platin önemli miktarı mücevhercilikte 1905 yılından itibaren kullanılmaya başlandı. Mücevhere az miktarda ilave edilen iridyum ile elde edilen alaşımın saf platinden daha sert olduğunu göstermiştir. Platin estetik görünümü, saflığı ve kendine has özellikleri nedeniyle pahalı bir metal olup Avrupa ve Amerika'da normal saflığı %95 olan platinin diğer ülkelerde saflığı %85'in altında değerlere inebilir. Platinin dayanıklılığı, sertliği, pas ve kararmaya karşı direnci ve rengi metalin kuyumculuk sektöründeki avantajlarından biridir.

Elektrik Elektronik sektörü: Platin ve paladyum hard disk sürücülerin kaplamalarında ve fiber optik kablolarda kullanılır. Kişisel bilgisayar kullanımının artmasıyla platinin bu sektördeki talebini de arttıracaktır.

Kimya sektörü: Platin suni gübre ve patlayıcılarda amonyağın katalitik olarak nitrik aside dönüştürülmesinde kullanılır. Ayrıca havacılık, otomotiv ve inşaat sektörlerinde kullanılır. Yakıt sektöründe yanmayı arttırmak ve motor emisyonunu

düşürmek amacıyla kullanılır. Laboratuvar kaplarının, bozunmaya dayanıklı gereçlerin ve tellerin yapımında kullanılır.

Cam endüstrisi: Platin cam yapıcı malzeme olarak kullanılır. LCD ekran üretiminde ve Fiberglas destekli plastiklerin üretiminde kullanılır.

Petrol endüstrisi: Platin, paladyum ve rodyum endüstride katalizör olarak kullanılır.

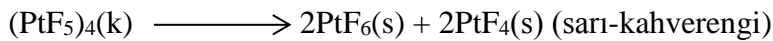
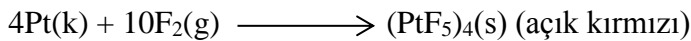
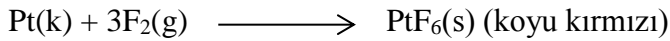
Tıp sektörü: Platin implantlarda ve anti kanser ilaçlarında kullanılır. Dişçilik sektöründeki aparatlarda ve de dolgu malzemelerinde kullanılır. Ayrıca kemik kırıklarında iç ve dış fiksatif olarak kullanılmaktadır.

Bujiler: Kuzey Amerika'daki arabaların çoğunda platin uçlu bujiler kullanılmaktadır. Ayrıca yüksek dayanım gerekliliğinden dolayı Avrupa'da da platin uçlu bujilerin kullanımını artırmıştır[13].

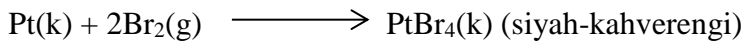
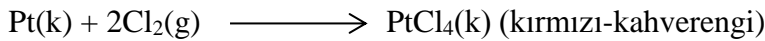
2.3. Platinin Reaksiyonları

Halojenler ile Reaksiyonu

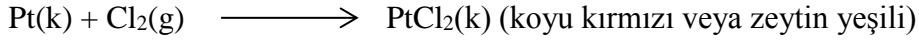
Platin metali çok dikkatli bir şekilde flor gazı ile reaksiyona sokularak PtF_6 ve $(PtF_5)_4$ bileşiğini oluşturur. $(PtF_5)_4$ bileşiğinin de bozunması ile PtF_4 bileşiği elde edilir.



Platin metali klor, iyot ve brom gazı ile aşağıdaki reaksiyonları verir.

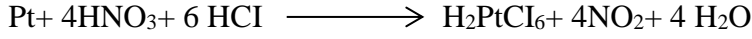


Platinin klor ile kontrollü reaksiyonu sonucunda iki farklı formda $PtCl_2$ bileşiği oluşur.



Asit ile reaksiyonu

Platin metali kral suyu ($\text{HNO}_3:3\text{HCl}$) hariç hiçbir asit ile reaksiyon vermez[14].



Hava ile Reaksiyonu

Platin metali havada hiçbir sıcaklıkta okside olmaz.

2.4. Platin ile İlgili Çalışmalar

Barbara Leśniewska ve arkadaşları, kolon dolgu maddesi olarak platine seçici platin iyon baskılı polimer sentezlemişlerdir. Çevre örneklerinden olan musluk suyu, tünel tozu ve anot sıvı örnekleri ET-AAS ile tayin etmişlerdir[15].

Plantz ve arkadaşları, Amberlit XAD reçinesine tutturulan bis(karboksimetil)ditiyokarbamat metal iyonlarının Cr(III), Ni(II), Co(II), Cu(II), Mo(VI), Pt (IV), Hg (II) ve Bi (III) on-line ayrımı ve indüktif eşleşmeli plazma kütle spektroskopisi (ICP-MS) ile tayini için kullanılmıştır. Metot 8–80 ng/L aralığında tayin limiti ile idrar ve deniz suyu numunelerine başarılı bir şekilde uygulanmıştır[16].

Elçi ve arkadaşları, 2 mol.L⁻¹ HCl'li ortamda altın, platin ve palladyumu 0,5 mol.L⁻¹ KI ile halojen komplekslerini oluşturmuşlar ve sonra Amberlit XAD-7 reçinesi ile zenginleştirmişlerdir. Metal içeriklerini FAAS ile tayin edilmiş ve yöntemin bağlı standart sapması < 9% olarak bulunmuştur[17].

Alonso Castillo M. L. ve arkadaşları çevresel numuler(NIST-2557 otokatalizörü, marina tortusu, deniz ve ırmak suları)deki platin, paladyum ve iridyumun aynı anda ICP-MS 'de tayini için bir yöntem geliştirmişlerdir. Optimize edilmiş çalışma koşulları: pH: 3.2, numune akış hızı: 1.1 mL.dk⁻¹; elüent akış hızı: 2.1 mL.dk⁻¹ ve eluent: 3.2 M HNO₃: % 0.03 tiyoüredir. Elde edilen gözlenebilme sınırı Pt: 78.5 ng.L⁻¹, Pd: 55.5 ng.L⁻¹ ve Ir: 0.1 ng.L⁻¹ olarak elde edilmiştir[18].

Niemelä, M. ve arkadaşları Finlandiya'daki otoyollarında bulunan yosun, çim ve çam iğnesi gibi bitki örneklerindeki cadde tozu için mikrodalga eritiş kullanarak örnekleri hazırlayıp ICP-MS ile platin ve rodyum tayini yapmışlardır[19].



3. ESER ELEMENT ZENGİNLEŞTİRME VE KATI FAZ EKSTRAKSİYONU

Matriks yani büyük miktardaki bir tür içerisinde daha küçük miktardaki bileşenlere eser bileşenler denir. Eser bileşen eğer bir element ise buna eser element denir. Eser elementler geçmiş yıllardan beri kimya, tıp, biyoloji, jeoloji, ziraat, farmakoloji gibi pek çok bilim alanının ilgisini çekmiştir[20].

Eser element kavramı katılarda % 0,01'in altındaki derişimlerde çözeltilerde ise mg/L ve µg/L düzeyinde bulunan elementler için kullanılır[23].

Eser element analizlerinde matriks ortamı olumsuz etki yapabilir. Böyle ortamlarda gerekli hassasiyette duyarlık, kesinlik ve doğrulukta sonuç alınmaz. Hatta bazı hallerde tayin yapmak imkansızdır. Çünkü eser element derişimi belirli bir düzeyin üzerinde olmalıdır. Aksi takdirde alınan sinyal aletin zemin sinyalinin altında kalır.

Eser element analizinde karşılaşılan problemler şöyledir[20-22].

1. Analit derişimi, tayin tekniğinin gözlenebilme sınırı altında kalması,
2. Analitin, örnek içinde homojen şekilde dağılmaması,
3. Numunenin yüksek toksiteli veya radyoaktif olması,
4. Analitin bulunduğu ortamda bozucu etki yapacak maddelerin varlığı,
5. Kalibrasyon için uygun standartların bulunamaması,

Eser elementler düşük derişimlerine rağmen, birçok alanda büyük öneme sahiptir. Bu yüzden biyokimya ve tıp, çevre, endüstri, teknoloji ve ziraat alanlarında eser element tayinleri sürekli yapılmaktadır. Düşük derişimleri ve belirtilen alanlardaki numunelerde büyük ve karmaşık ortam bileşenleri sebebiyle eser elementlerin tayininde spektroskopik, elektrokimyasal ve nükleer teknikler kullanılırken çoğu zaman bir ayırma-derişirme yöntemine ihtiyaç vardır.

3.1. Ayırma ve Zenginleştirme Yöntemleri

Ayırma, bir maddenin temasta bulunan iki faz arasında değişik oranda dağılması esasına dayanır. Bütün ayırma yöntemlerinde katı–sıvı, sıvı–sıvı, sıvı–gaz ve katı–gaz şeklinde olabilen iki faz bulunmaktadır. Eser element analizinde genel olarak ayırma yöntemlerinin 3 ayrı uygulaması vardır. Bunlar;

Makro–mikro ayırma: Ana bileşenlerin numuneden uzaklaştırılıp, eser bileşenler numunede kalmasıdır.

Mikro–makro ayırma: Eser bileşenlerin katı veya çözülmüş numuneden ayrılırken ana bileşenlerin çözeltide kalmasıdır.

Mikro–mikro ayırma: Eser bileşenlerin diğer eser bileşenlerden ayrılmasıdır.

Eser analizde makro-mikro ayırma pek kullanılmaz çünkü ana bileşenler ayrılırken, yanında eser elementleri de sürükleyebilir. Diğer iki uygulama eser analizde tercih edilen ayırma yöntemleridir.

Eser elementlerin analizinden önce matriksten ayrılması için kullanılan yöntemlere önderiştirme veya zenginleştirme denir.

Zenginleştirme yöntemlerinin değerlendirilmesinde iki önemli kriter kullanılır. Bunlardan birincisi geri kazanma verimi dir (R) ve aşağıdaki formülle hesaplanır.

Burada

$$\%R_A = \frac{Q_A}{Q_A^o} \times 100$$

Q_A^o : Numunede bulunan analitin miktarı

Q_A : Zenginleştirme sonrası ikinci ortamdaki analitin miktarıdır.

İdeal bir ayırmada R, % 100 olmalıdır. Fakat büyük geri kazanma değerine ulaşmak her zaman mümkün değildir. Düşük derişimlerde çalışıldığında % 90 veya % 95’lik geri kazanma verimleri yeterlidir. Kantitatif geri kazanma verimidir. İkinci terim ise zenginleştirme katsayısıdır. (RT/M) Aşağıdaki formülle hesaplanır.

$$R_{T/M} = \frac{Q_T/Q_T^o}{Q_M/Q_M^o}$$

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

Q_T^o ve Q_M^o : Numunedeki T ve M miktarını

Q_T ve Q_M : Zenginleştirme sonrası ikinci ortamdaki T ve M miktarıdır.

Eser analizde zenginleştirme yöntemleri önemli fonksiyonlar üstlenmektedir.

Zenginleştirme teknikleriyle;

Eser element miktarının, ortam miktarına oranı artırılır.

Orijinal ortam bileşenleri (matriks) yerine, yeni ve tayin tekniği için uygun ortam oluşturulur.

Özellikle çözme işlemiyle kombine olarak kullanılan zenginleştirme işlemiyle, yeni ortamda analit homojen dağılma gösterir.

Kalibrasyon için gerekli standart hazırlaması kolaylaşır.

Eser element zenginleştirme yöntemleri seçilirken şu ölçütler dikkate alınmalıdır;

- ❖ Zenginleştirme yöntemini takip eden tayin yöntemi
- ❖ İstenilen eser element sayısı
- ❖ Eser elementlerin en düşük derişim sınırları
- ❖ Yöntemin geri kazanma değeri
- ❖ Zenginleştirme faktörü
- ❖ Kontaminasyon
- ❖ Örnek büyüklüğü
- ❖ Örnek sayısı

- ❖ Tekniğin karmaşıklığı
- ❖ Zenginleştirme için geçen süre
- ❖ Fiyat ve laboratuvar şartları

Eser element zenginleştirme yöntemlerinden bazıları aşağıda verilmiştir.[22].

Ekstraksiyon ile Zenginleştirme

Birlikte Çöktürme ile Zenginleştirme

Elektrolitik Zenginleştirme

İyon Değiştirme

Uçurma ile Zenginleştirme

Adsorpsiyon ile Zenginleştirme

3.1.1. Adsorpsiyon ile Zenginleştirme

Bir katının ya da sıvının sınır yüzeyindeki derişim değışmesi durumuna adsorpsiyon denir. Bu olay gaz, sıvı ya da herhangi bir çözülden çözüneneye ait moleküle veya iyonların katı bir madde yüzeyinde tutularak birikmesiyle ortaya çıkar. Derişimin artması durumuna pozitif adsorpsiyon, azalması durumuna ise negatif adsorpsiyon denir. Adsorpsiyon olayını etkileyen faktörlerin başında adsorban maddelerin fiziksel ve kimyasal özellikleri gelir. Katılar, metaller ve plastikler az yada çok adsorplama gücüne sahiptirler. Adsorplama gücü yüksek olan bazı doğal katılar, kömürler, killer, zeolitler ve çeşitli metal filizleri yapay katılar ise aktif kömürler, silikajeller ve özel polimerlerdir. Adsorplama gücü yüksek olan katılarda adsorplanan madde miktarı yüzey büyüklüğü ve gözenekli yapıda olması durumuna bağlı olarak değışir[23,24].

3.2. Katı Faz Ekstraksiyon Yöntemi

Katı faz ekstraksiyonu (SPE) kompleks matrikslerin veya düşük derişimli analitlerin analizlerinde kullanılan bir ön derişirme veya ayırma tekniğidir. SPE sıvı fazdaki analitin katı fazın aktif alanlarına transferi temeline dayanmaktadır. Bu transfer sıvı

faz, analit ve katı faz arasında optimum koşulların seçilmesiyle hızlanır. SPE'de analit sulu faz ile katı faz arasında adsorbsiyon, birlikte çöktürme, kompleks oluşum ve diğer kimyasal tepkimelerin gerçekleşmesiyle dağılır[25]. Katı faz ekstraksiyonunda fazlardan biri katı diğeri sıvıdır ve bu fazlar arasındaki etkileşime dayanır. Bu uygulama yöntemi, katı faz üzerinde örnek içinde bulunan analit iyonlarının tutunması ile saflaştırma ve deriştirme sağlar. Yöntem genellikle sıvı haldeki örneğin, analitleri tutan kolon, kartuş ya da diskten geçirilmesi ile uygulanır. Örneğin, tamamı katı fazdan geçirildikten sonra analitler uygun bir çözücü yardımıyla katı fazdan alınır.

Katı yüzeyde meydana gelen adsorpsiyon olayı fiziksel, kimyasal ve iyonik olmak üzere üç gruba ayrılmıştır. Fiziksel adsorpsiyonda, adsorplayan ile adsorplanan arasında Vander Walls etkileşimi, dipol-dipol etkileşimi ve hidrojen bağları oluşumu söz konusudur. Fiziksel adsorpsiyonda gerekli olan enerji küçüktür, bu nedenle adsorpsiyon ve desorpsiyon hızlıdır. Kimyasal adsorpsiyonda ise adsorplanan moleküller ve adsorban yüzeyi arasında kovalent ve iyonik bağlar oluştuğu için kimyasal bağ oluşumu söz konusudur. Adsorplanan ve adsorplayıcı arasında elektron transferi olabilir[26]. İyonik adsorpsiyon, elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisiyle, yüzeydeki yüklü bölgelere iyonik özelliklere sahip adsorbatların tutunması olarak tanımlanabilir. Burada adsorplayan ile adsorplananın iyonik güçleri ve moleküler büyüklükleri önemlidir. Çünkü adsorpsiyon bu değerlere göre seçimli olarak oluşur. İyonlar eş yüklü ise daha küçük olan tercihli olarak yüzeye tutulur. İyon değişimi, katılar ve elektrolit çözelti arasındaki iyonların tersinir değişimidir. Fiziksel, kimyasal ve iyonik adsorpsiyon arasında kesin bir ayırım yapılamaz, üçü aynı anda veya ardı ardına görülebilir[27].

3.2.1. Katı Faz Ekstraksiyon Teknikleri

Katı faz ekstraksiyon yöntemi, sıvı faz içerisinde bulunan analitin katı bir faz üzerine toplanmasına dayanan bir yöntemdir. Bu yöntem ile tayin edilecek element hem kendi ortamından uzaklaştırılabilir hem de zenginleştirilebilir. Zenginleştirme yöntemleri arasında katı faz ekstraksiyon yöntemi, basit, daha hızlı, ucuz, düşük maliyet ve yüksek zenginleştirme faktörü elde edilebilmesinden dolayı en etkili zenginleştirme yöntemlerinden biridir. Son yıllarda sıvı-sıvı ekstraksiyonu yerine

katı faz ekstraksiyonu eser elementlerin zenginleştirilmesinde tercih edilmektedir. Bu yöntem sıvı-sıvı ekstraksiyonuna göre bir çok önemli üstünlükleri vardır.

Bunlar ;

- Katı faz ekstraksiyonu kolonda yapıldığında, analiz yapılacak örnek çözeltisi katı faz ekstraksiyonu kolon boyunca hızlıca geçirilebilir. Tutunan türler bir organik çözücü veya bir başka uygun geri alma çözeltisinin küçük bir hacmi ile hızla kolondan alınır. Bunun aksine, basit sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemi, ekstraksiyon sıvısının eklenmesi, çalkalanması, emülsiyonun ayrılmasının beklenmesi ve iki sıvı fazın dikkatlice ayrılması gibi elle yapılan önemli işlem basamakları içerir.

- Katı faz ekstraksiyon yönteminde geri alma çözeltisi olarak inorganik (çoğunlukla) ve organik çözücüler kullanılır. Geri alma çözeltisi olarak kullanılan çözelti miktarı genellikle 10 mL'yi aşmaz. Analitik ayırmalarda organik çözücülerin büyük miktarlarının kullanılması önemli çevresel sorunlar doğurur. Ayrıca, organik çözücüler nispeten büyük hacimlerde kullanıldığı zaman, tayin edilecek türün kirlenme riski artar.

- Katı faz ekstraksiyon yönteminin diğer bir üstünlüğü katı fazın tekrar tekrar kullanılabilmesidir. Halbuki sıvı-sıvı ekstraksiyonunda sıvı faz her defasında yenilenmelidir.

- Katı faz ekstraksiyon yöntemi yüksek zenginleştirme faktörüne sahiptir. Zenginleştirme faktörü, tayin edilecek türün orijinal örneğe göre kaç kez daha derişik hale getirildiğinin ölçüsüdür.

Katı faz üzerinde eser elementlerin tutunmasında fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon, iyon değıştirme ve kompleks oluşumu etkili olabilir. Bu mekanizmalar katı fazın karakterine ve eser elementin kimyasal yapısına bağılıdır. Bu anlamda katı faz ekstraksiyon yöntemi genelde iyon değıştirme ve adsorpsiyon olaylarına bağılıdır.

Zenginleştirme ve ayırma işlemlerinde katı faz ekstraksiyon yöntemi genelde iki farklı şekilde uygulanır. Bunlar, kolon tekniğı ve çalkalama tekniğıdir.

Kolon Tekniği

Katı faz ekstraksiyonunda en yaygın olarak kolon tekniği kullanılır. Eser element zenginleştirmesinde genellikle 100-500 mg adsorplayıcı içeren kolonlar kullanılır. Bu teknikte kullanılan örnek hacmi, çoğunlukla tayin edilecek türün derişimine bağlıdır. Genellikle kullanılan örnek hacmi 2 L'den daha azdır. Kolonda alıkonan tayin edilecek tür, küçük geri alma zltisi ile geri kazanılabilir. Böylelikle 1000 kata varan zenginleştirmeler yapılabilir.

Katı faz ekstraksiyonunda kullanılan kolon Şekil 3.1 'de verilmiştir.



Şekil 3.1. Katı faz ekstraksiyonunda kullanılan kolon

Bir katı faz ekstraksiyonu metodu aşağıdaki verilen basamaklardan oluşmuştur.

Bu basamaklar; yıkama-şartlandırma, katı fazı analit ile yükleme, yıkama, elüsyon başlıkları altında toplanır.

a) Yıkama ve Őartlandırma

Katı faza analitin yüklenmesinden önce katı fazın uygun bir üzücü ile yıkanarak saflaştırılması gerekir. Daha sonra analit zltisinin zcs ile katı faz uzun bir müddet beraber bekletilerek katı fazın zcs ile doyurulması gerekir. Böylece analit ile katı faz en yüksek oranda temas yüzeyine sahip olur.

b) Yükleme

Eser elementlerin katı adsorban üzerinde fiziksel yada kimyasal kuvvetlerle tutunması işlemidir. Bu işlemin kantitatif olması beklenir. Kantitatif tutunma için birkaç deneysel parametre optimize edilir.

c) Yıkama

Analit katı faza tutunmasından sonra katı fazda kalan ve analizi etkileyebilecek matriks bileşenleri analitin katı fazdan ayırmayacak bir çözücü ile yıkılarak saflaştırma yapılır.

d) Elüsyon

Analitin, katı fazdan uygun bir elüent çözeltisi ile ayrılması ve küçük bir hacimde toplanması işlemidir.

Çalkalama (Batch) Tekniği

Analitin içinde bulunduğu çözeltiye, katı faz maddesi (adsorban) katılarak belirli süre birlikte çalkalanır. Çalkalama mekanik veya ultrasonik yapılabilir. Tutunma dengesi kurulduktan sonra, katı faz, süzme veya dekantasyon ile çözülden ayrılır. Katı fazdaki elementler uygun çözücü ile geri kazanıldıktan sonra tayin edilebilir. Bu tür tayinlerde adsorbanın uygun bir çözücü ile çözelti halinde dönüştürülmesi gereklidir[28,29].

Uygulama teknikleri açısından katı faz ekstraksiyonu başlıca şu gruplarda toplanabilir.

3.2.1.1. Modifiye Edilmemiş Reçineler Üzerinde Ayırma ve Zenginleştirme

Bu yöntem ile reçine herhangi bir modifikasyona tabi tutulmadan üzerindeki fonksiyonel gruplar ya da adsorban özelliği kullanılarak ayırma işlemi gerçekleştirilir. Kullanılan katı adsorban doğal olabileceği gibi yapay da olabilir.

3.2.1.2. Immobilized (Kimyasal bağlı) Reçineler Üzerinde Ayırma ve Zenginleştirme

İmmobilizasyon prosesinde ise katı adsorbanın yüzeyine şelat yapıcı grupların kimyasal işlemle bağlanması temeline dayanır. Şelat yapıcı reaktif ile reaksiyona hazır hale getirilmiş katı adsorban reaksiyona sokulur. Böylece adsorban yüzeyi ile şelatlayıcı arasında kimyasal bir bağ oluşarak yeni bir şelatlayıcı yüzey elde edilir. Elde edilen adsorban kullanım ömrü açısından oldukça avantajlıdır.

3.2.1.3. Impregnated (Doyurulmuş) Reçineler Üzerinde Ayırma ve Zenginleştirme

Bu yöntemde ise, katı adsorbanın şelat yapıcı bir reaktif çözeltisinin içerisinde bir süre çalkalanması veya çözeltinin kolona doldurulmuş adsorban üzerinden geçirilmesi sonucu adsorban yüzeyinin şelatlayıcı hale getirilmesiyle uygulama alanı bulur. Adsorban yüzeyi ile şelatlayıcı arasında adsorpsiyona dayalı fiziksel bir kuvvet mevcuttur. Yöntem pratik olmakla birlikte kullanım ömrü sınırlıdır.

3.2.1.4. Imprinted (Baskılı) Reçineler Üzerinde Ayırma ve Zenginleştirme

Yöntem, monomerler herhangi bir metalle şelat kompleksi oluşturduktan sonra polimerleşerek katı adsorbani oluştururlar. Bu adsorban uygun bir elüentle muamele edilerek üzerindeki metal elüe olarak alınır. Böylece adsorban üzerinde o metale ait boşluklar oluşturularak katı fazın o metale spesifik olması sağlanır. Diğer reçinelere göre matriks etkisi daha az görülür[30].

3.2.2. Baskılı Polimerler

Baskılama tekniği; bir polimer matriks içinde, belirli bir moleküle ya da iyonla özgü, özel seçici bağlanma yerlerine sahip boşluklar oluşturmak için kullanılan bir tekniktir. Baskılama teknolojisi hedef molekül ya da iyon için, “kalıp molekül ya da kalıp iyon” kullanılarak oluşturulan, özel bağlanma yerleri bulunduran sentetik polimerler hazırlamaya imkân verir. Hazırlanan baskılanmış polimerler kalıp molekül veya iyonu anahtar-kilit tipi bir etkileşimle yeniden bağlama yeteneğine sahiptir[31].

Baskılama yöntemi, kullanılan kalıba göre adlandırılabilir.

1) Kalıp olarak amino asitler, peptitler, şekerler vb. moleküller kullanılıyor ise yöntem “Moleküler Baskılama” polimerler de “Moleküler Baskılı Polimer (MIP)”,

2) Kalıp olarak geçiş metal iyonları, toprak alkali metal iyonları, uranil vb. gibi iyonlar kullanılıyor ise yöntem “İyon Baskılama” polimerler de “İyon Baskılı Polimer (IIP)” adını alır[32].

İyon baskılama işleminde polimerik adsorbentin seçiciliği, ligandın seçiciliğine, iyonların koordinasyon sayısı ve geometrisine ve iyonların yüküne ve büyüklüğüne bağlıdır Baskılama işlemi sonucunda kalıp, sterik ve kimyasal bir hafızaya sahip olur. Birçok çalışmada iyon baskılama metodu, metal iyonlarını adsorplamak için kullanılmıştır[33].

3.2.2.1. İyon Baskılı Polimerlerin Genel Özellikleri

Metal iyonlarının seçici olarak tanınması, analitik kimyada (ekstraksiyon, dedeksiyon, miktar tayini vs.) geniş bir uygulama aralığı için bir takım zorluklar yaşanmaktadır. Bu amaçla, iyon baskılı polimerler (IIP 'ler), son 15 yılda moleküler imprinted polimerler (MIP 'ler) prensibi üzerine giderek daha fazla geliştirilmiştir[34].

IIP 'ler ilk kez Nishide (1976) ve arkadaşları tarafından metal iyon varlığında poli(4-vinilpiridin)in 1,4-dibromobütan ile çapraz bağlanması ile elde edilmiştir. MIP eldesinden farklı olarak burada kalıp molekülün yerini metal iyonu almıştır. Ayrıca MIP 'ta kalıp molekül, klasik fonksiyonel monomerlerle (AA, MAA, HEMA veya VP gibi) hidrojen bağları veya Van der Waals etkileşimleri yoluyla bağ yaparken IIP söz konusu olduğunda işin içine koordinasyon kimyası girmektedir. IIP 'lerin hazırlanmasında metal iyonuyla kompleks oluşturması için bir liganta ihtiyaç vardır. Bu ligant, metalin yıkanıp uzaklaştırılmasından sonra burada seçici bağlanma bölgeleri oluşmaktadır[35,36].

IIP 'nin genel prosedürü, metal-ligant kompleksinin hazırlanması ve polimerik yapı içinde üç boyutlu tanıma bölgeleri oluşturmak için bu kompleksin çapraz bağlayıcı ile kopolimerizasyonunu içermektedir. Denizli ve arkadaşları bu prosesi aşağıdaki gibi üç adımda tanımlamaktadır[37].

Baskılama tekniği temel olarak 3 basamaktan oluşmaktadır:

I. Basamak: Kompleks Oluşumu

Fonksiyonel gruplar içeren polimer yapabilme özelliği olan uygun monomerler kalıp ya da başka bir deyişle hedef moleküle kovalent veya kovalent olmayan etkileşimlerle bağlanarak kompleks oluşturur. Bu basamakta kalıp etrafında fonksiyonel monomerin bağlandığı bir yapı oluşumu söz konusudur. Bu etkileşimde hedef molekülün üç boyutlu yapısı ve kimyasal özellikleri önemli bir yer tutar.

II. Basamak: Polimerleşme

Monomer-kalıp kompleksi, uygun bir çapraz bağlayıcının da kullanılmasıyla fonksiyonel monomer üzerinden polimerleştirilir.

III. Basamak: Kalıp (hedef) molekülün uzaklaştırılması

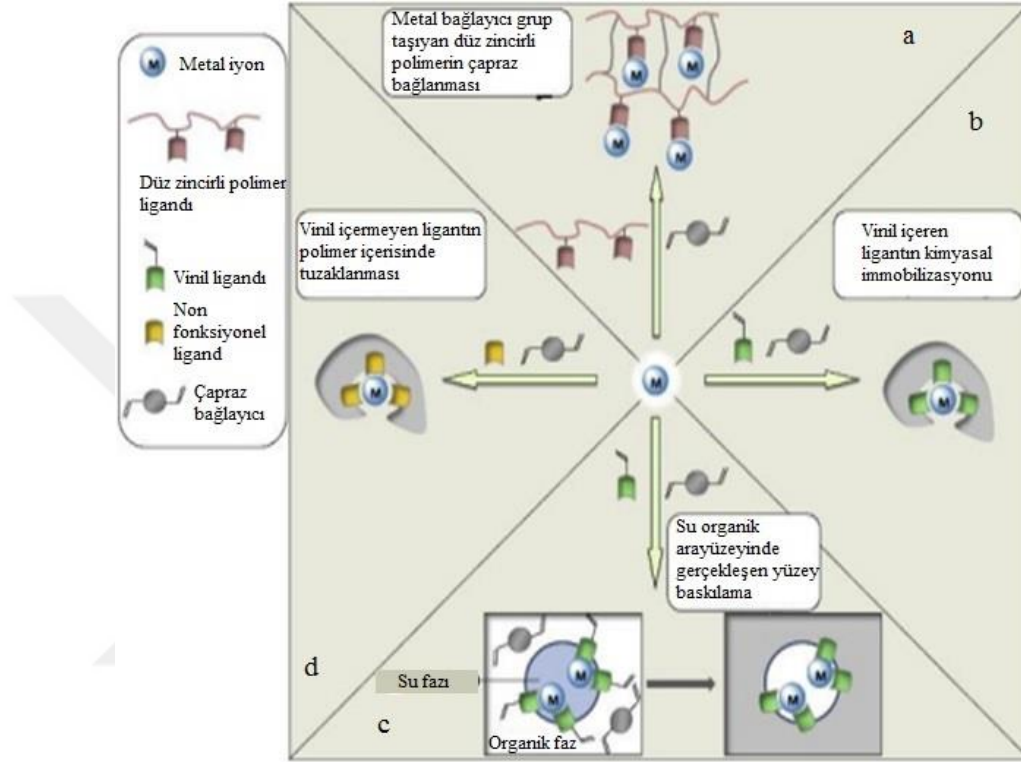
Yapıda hedef molekülün yerini alacak boşlukların oluşturulması amacıyla, kalıp molekülü polimerden asit kullanılarak uzaklaştırılır. Bu boşluklar kalıp molekülün boyutunu, yapısını ve fizikokimyasal özelliklerini tanır, seçici ve etkin olarak kalıp molekülü tekrar bağlayabilir[32].

Tıpkı MIP 'deki gibi burada da reaksiyon serbest radikal üzerinden yürümekte ve vinil grupları kullanılmaktadır. Literatürde ligantlar genellikle bifonksiyonel reaktif olarak geçer. Çünkü fonksiyonelliği hem metal ile şelatlaşma kalibiliyetinden hem de aynı zamanda vinil grubu sayesinde polimerleşebilmesinden gelmektedir. IIP sentezinde bifonksiyonellik dışında bir diğer yaklaşımda “trapping” olarak adlandırılan ligantın polimer matrisi ile herhangi bir kimyasal bağ yapmadığı gömülü halde olduğu IIP türüdür. Fakat hangi tür ligant kullanılırsa kullanılsın polimer yapı ile metal iyonu arasındaki etkileşim oksijen, azot, sülfür gibi donör heteroatomlarla metal iyonları arasında meydana gelen koordinasyon bağına dayanır.

3.2.3. IIP Sentezinde Farklı Yaklaşımlar

Bağlanma bölgelerinin oluşmasını sağlaması açısından çapraz bağlayıcının olduğu aşama IIP prosesi açısından her ne kadar kritik olsa da sınıflandırma n komplekste

kullanılan ligant üzerinden yapılmıştır. Ligant, polimerize olabilen vinil grubu içerebilir veya vinil grubu içermeyen bir ligant olabilir ya da düz zincirli bir polimer de olabilmektedir. Prasada Rao ve arkadaşları bu farklı mekanizmaları şu şekilde özetlemektedir[38].



Şekil 3.2. IIP sentez mekanizmalarının sınıflandırılması[34]

- a) Metal bağlayıcı grup içeren düz zincirli polimerlerin çapraz bağlanması
- b) Metal iyonu ile etkileşime giren ve vinil grubu içeren ligantların kimyasal immobilizasyonu
- c) Su-organik faz arayüzünde gerçekleşen yüzey baskılama
- d) Vinil grubu içermeyen ligantın polimer yapı içerisinde tuzaklanması

3.2.4. İyon Baskılı Polimerlerin Kullanım Alanları

IIP 'lerin özellikle umut vaat edici olduğu alan katı faz ekstraksiyonu (SPE) ile yapılan ayırmalardır. Burada eser miktarda bulunan analitin özenginleştirilmesi veya ortamdaki diğer türlerin varlığında ayırmayı gerçekleştirmek amacıyla

kullanılır. Yüksek seçiciliği ve hedef analite olan afinitesi sayesinde sıvı-sıvı ekstraksiyonu gibi daha eski yöntemlerle ulaşılamayan limitlere inmeyi sağlamaktadır. Diğer önemli kullanım alanları ise sensörler ve membran ayırmalarıdır.

SPE yöntemler arasında gerek yöntemin basitliği gerekse solvent ve diğer atıkları azaltmasından dolayı maliyeti düşürüp maruziyeti azaltsa da yeterli seçicilikte bir ayırma gerçekleştirememektedir. Bu alandaki eksikliği ise seçicilik özelliğinden dolayı iyon baskılanmış polimerler doldurmaktadır[34]. Eser ve ultraeser analizinde iyon imprinted polimerlerin (IIP 'ler) kullanılması, zenginleştirme veya ayırma yönteminde çok önemli bir yere sahiptir[39].

Son yıllarda çeşitli matrislerdeki platin ve paladyum içeriklerinin tayini için analitik yöntemlerin geliştirilmesi büyük ilgi görmüştür. Bu metallerin, özellikle çevresel numunelerdeki konsantrasyonu çok düşük olduğundan ve çoğunlukla analitik tekniklerin saptama limitlerinin altına düştüğü için, zenginleştirme / ayırma önemli bir basamaktır. Katı faz ekstraksiyon yöntemleri, soymetallerin matriks giderme ve zenginleştirilmesinde sıkça kullanılır[40].

3.2.5. İyon Baskılı Polimer Sentezinde Kullanılan Bileşenleri

İyon baskılı polimer tasarlanması ve hazırlanması aşamasında polimerizasyon bileşenlerinin; ligand, monomerler (çapraz bağlayıcı dahil), başlatıcı ve porojen (çözücü) dir. Uygun bileşenlerin seçilmesi hazırlanan polimerin kapasite ve seçicilik performanslarını etkiler.

3.2.5.1. Ligant: Ligant baskılama sürecinde iyon ile kompleks yapması nedeniyle önemli yere sahiptir. Literatürde ligantlar genellikle bifonksiyonel reaktif olarak geçer. Çünkü fonksiyonelliği hem metal ile şelatlaşma kalıbilietinden hem de aynı zamanda vinil grubu sayesinde polimerleşebilmesinden gelir. Kalıp molekülde bağ yapan grupların sayısı arttıkça bağlanma etkileşimi de artmaktadır.

3.2.5.2. Fonksiyonel Monomerler: Monomerler, baskılama işleminin gerçekleşmesi için anahtar bileşiklerdir. Baskılama işlemi esnasında monomer-kalıp kompleksinin kararlı olması için fonksiyonel monomer seçimi ve ayrıca kalıp molekülün ve

fonksiyonel monomerin fonksiyonel grupları da oldukça önemlidir. Eğer kalıp asidik grup taşıyorsa, seçilen monomerin bazik grup taşımaya dikkat edilir. Örneğin karboksilik asit grubu taşıyan kalıp molekülün baskılanması için monomer olarak özellikle vinil piridin tercih edilmelidir. Bunun aksine metakrilik asit, bazik grup taşıyan kalıp moleküllerin baskılanması için sıklıkla kullanılan fonksiyonel monomerdir. Genellikle baskılama çalışmalarında tek fonksiyonel monomer seçilmesine rağmen iki veya daha fazla fonksiyonel monomerin aynı anda kullanımı da tanıma kapasitesinin geliştirilmesi için kullanılmaktadır.

Monomerler, asidik, bazik, metallerle şelat oluşturabilen monomerler olmak üzere 3 grupta sınıflandırılabilir.

Asidik fonksiyonel monomerler: Akrilik asit, Metakrilik asit, Triflorometil akrilik asit gibi.

Bazik fonksiyonel monomerler: 4-vinilpiridin, 2-vinilpiridin, N,N-dimetilaminoetil metakrilat gibi.

Metallerle şelat oluşturabilen fonksiyonel monomerler: 5-vinilimidazol, 4-vinilbenzil iminodiasetik asit, 1-(4'-vinilbenzil)-1,4,7-triazacyclon gibi.

3.2.5.3. Çapraz Bağlayıcılar: Baskılama yapabilmenin ilk basamağı bir tanıma bölgesi oluşturmak ve uygun bir baskılama stratejisi belirlemektir. Bir sonraki basamak ise polimeri sentezlemektir. Baskılı polimerlerin hazırlanmasında en sık kullanılan yöntem serbest radikal polimerizasyonudur. Bu teknikle elde edilen baskılı polimerlerin en önemli özelliği yüksek miktarda çapraz bağ oranına (% 70-90) sahip olmalarıdır. Baskılama sisteminde kullanılan çapraz bağlayıcının üç temel işlevi vardır. Bunlardan ilki, çapraz bağlayıcının polimer ağ yapının morfolojisi (jel tipi, makroporoz veya mikrojel toz) üzerindeki etkisidir. İkincisi ise bağlanma bölgelerinin ağ yapısı içinde kararlılığını sağlar. Son olarak da yapıya mekanik dayanım kazandırır. Polimerizasyon açısından bakıldığında yüksek orandaki çapraz bağlayıcı mekanik dayanıma sahip kalıcı gözenekli (makroporoz) yapı elde etmek için tercih edilir. Bu nedenle bağlanma bölgelerinin kararlılığını korumak amacıyla yüksek oranda çapraz bağlayıcı kullanılmalıdır. Yüksek oranda kullanılan

çapraz bağlayıcı konuk molekül ağ yapıdan uzaklaştırıldıktan sonra, konuğa hem boyut hem de fonksiyonellik veya işlevsellik açısından uygunluk gösteren bağlanma bölgelerini oluşturan üç boyutlu mikro-boşlukların oluşumuna olanak sağlar.

Molekül baskılı polimerlerin hazırlanmasında yaygın olarak veya çoğunlukla kullanılan çapraz bağlayıcılar şunlardır; Trimetilolpropan Trimetakrilat(TRIM), Etilen Glikol Dimetakrilat(EGDMA), Divinilbenzen(DVB), Penta Eriotritol Triakrilat(PETRA), 2-Hidroksi-Etil-Metakrilat(HEMA).

3.2.5.4. Çözücüler: Polimerizasyon sentezinde kullanılan çözücü türünün ve miktarının baskılama süreci ve baskılı polimerin morfolojisi, gözenek boyut dağılımı, gözenek yapısı, şişme özelliği ve dayanıklılığı gibi fiziksel özellikleri üzerinde etkili olduğu Sellergren ve Shea tarafından bildirilmiştir[41].

Polimerizasyon çözücüsünün pek çok görevi vardır:

- ¥ Polimerizasyon öncesinde monomer ve çapraz bağlayıcıları çözer.
- ¥ Kalıp molekül-fonksiyonel monomerin oluşturduğu polimerizasyon öncesi kompleks kararlılığını sağlar.
- ¥ Elde edilen baskılı polimerin gözenekliliğini kontrol eden bir "porojen" olarak davranır. Çözücünün en önemli görevi kovalent olmayan baskılama sürecinde konuk molekül-monomer kompleks kararlılığını sağlamaktır. Çözücünün hidrojen bağı kapasitesi ve polarlığı baskılama sürecindeki etkileşimleri etkileyen özellikleridir. Sellergren ve Shea tarafından yapılan bir çalışmada polimer morfolojisi ile seçimlilik arasında net bir bağlantı yokken çözücünün hidrojen bağı kapasitesi ile seçimlilik arasında bir bağlantı olduğu ifade edilmiştir. Kullanılan çözücünün polaritesi arttıkça seçimliliğin azaldığı görülmüştür.

3.2.5.5. Başlatıcılar: Farklı kimyasal özelliklere sahip birçok kimyasal başlatıcı, serbest radikal polimerizasyonda radikal kaynak olarak kullanılmaktadır. Başlatıcılar, monomerlere göre oldukça az miktarlarda (yaklaşık olarak % 1) kullanılırlar. Genellikle 2,2'-azobis(izobütironitril) (AIBN) ve 2,2'-azobis(2,4- dimetilvaleronitril)

(ADVN) kullanılır. Monomer ile kalıp molekül arasındaki etkileşimlerin çok zayıf olduğu durumlarda çok yüksek sıcaklıklara çıkılamaz. Bu koşullarda, ısıl bozunma yerine UV bozunma tercih edilmektedir. Polimerizasyon esnasında en çok tercih edilen başlatıcıların kimyasal yapıları; 2,2'-azobis(izobütironitril) (AIBN), azobisdimetilvaleronitril(ABDV), benzoilperoksit (BPO), 4,4'-azo(4-siyanovalerik asit[3,42,43].

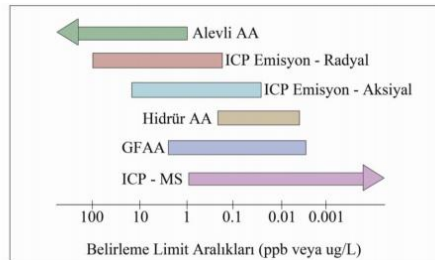


4. İNDÜKTİF EŞLEŞMİŞ PLAZMA - KÜTLE SPEKTROMETRİSİ (ICP-MS)

1980 yılında Robert Samuel Houk ve ekibi tarafından ICP-MS sistemi geliştirilmiş ve 1980 yılların başlarında ilk ticari sistemler piyasaya sunulmuştur. ICP-MS sistemi var olan iki sistemi esas alarak ortaya çıkmıştır. ICP-OES ve GC-MS. Piyasaya sunulan ilk cihazlarda birtakım problemler olmasına rağmen, yöntemin hassaslığı, hızlı olması ve çok düşük limitlere inebilmesi sayesinde hızla gelişen bir sistem olarak yerini almıştır. Kütle spektrometresi olarak daha sonraki yıllarda manyetik sektör veya uçuş zamanlı kütle spektrometreleri kullanılmasına rağmen, hiçbiri quadropole kütle analizörleri kadar yaygın kullanıma sahip olmamıştır. İlk çıkan ticari ICP-MS sistemleri oldukça büyük, pahalı ve bir takım limitli kullanıma sahip olmasına karşın, günümüzde çok daha küçük cihazlar yeni teknoloji ile geniş bir doğrusal aralıkta çalışmaya imkan tanımaktadır.

ICP-MS eser elementlerin analizi için sıklıkla kullanılan bir yöntemdir. Eser element analizi için kullanılan AAS, ICP-OES sistemlerine göre sağladığı avantajlar yönünden diğer yöntemlerin giderek önüne geçmiştir. ICP-MS ile sağlanan dedeksiyon limitleri diğer yöntemlerle sağlanamamaktadır ve izotop analizi yapılamamaktadır. ICP-MS cihazı ile çok geniş bir aralıkta g/L, mg/L, ng/L aralığında doğrusallık sağlanarak çalışılabilir. Analiz süresi bakımından da her iki yöntemle göre önemli derecede üstünlük sağlar. ICP-MS cihazında bir takım voltajlar değiştirilerek çok yüksek konsantrasyondaki mineral analizleri de yapılabilmektedir[44].

ICP-MS' in diğer atomik spektroskopik yöntemler ile belirleme limitlerinin karşılaştırılması şekil 4.1'de verilmiştir[45].



Şekil 4.1. ICP-MS' in diğer yöntemler ile belirleme limitlerinin karşılaştırılması

ICP-MS deki plazma optik emisyon spektrometride kullanılan Argon plazma ile aynıdır. Periyodik tablodaki birçok elementin birinci iyonlaşma enerjileri Argonun iyonlaşma enerjisinden küçük olduğu için elementler plazma içerisinde daha çok (+1) yüke sahip pozitif iyonlara dönüşürler. H, C, N, O, F, P elementleri ile asal gaz (He, Ne, Ar, Xe, Kr ve Rn) elementlerinin birinci iyonlaşma enerjilerinin argonun enerjisine yakın ya da daha yüksek olmaları ve bazı girişimlere sebep olmaları nedeniyle ICP MS ile ölçümleri yapılamamaktadır[46].



Şekil 4.2. ICP-MS Cihazı (Thermo Scientific – ICAP QC)

4.1. Çalışma Prensipleri

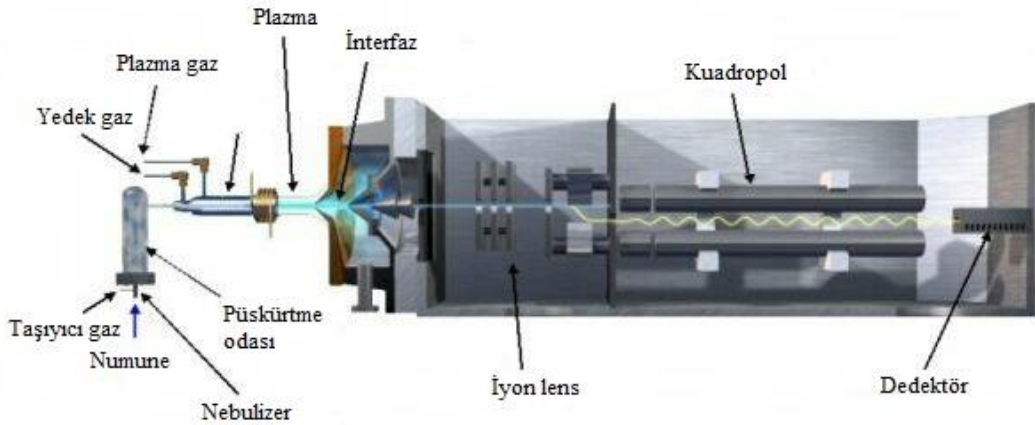
ICP-MS cihazı genel olarak bir iyonlaştırıcı kaynağı, bir kütle spektrometresi ve bir dedektörden oluşmaktadır. ICP-MS cihazı diğer birçok kütle spektrometri cihazında olduğu gibi ayrı ayrı iki ünitelerden değil tek bir cihazdan oluşmaktadır. Ancak ICP-MS cihazı diğer tekniklerle kombin şeklinde kullanılabilir. Örneğin HPLC, GC veya kapiler elektroforez bu bağlantılarda kullanılabilir.

ICP-MS cihazında yapılan ölçümler m/z oranına yani kütle/yük oranına dayanır. Cihazda genel olarak ölçümü yapılan tek pozitif yüklü iyonlardır. Çift yüklü iyonların oluşması daha zor olduğundan ve girişim riskini arttırdığından çalışılması pek doğru değildir. Sistemde çift yüklü iyonların oluşmasını engellemek amacıyla bir

takım önlemler alınabilir. Örneğin plazmayı oluşturmak için uygulanan RF gücünün azaltılması çift yüklü iyonların oluşumunu engeller.

ICP-MS' de sıvı halde verilen numune bir enjektör vasıtası ile plazma denilen ortama ulaşır. Plazma ortamındaki sıcaklık yaklaşık 8000-10000 K dolaylarındadır. Bu yüksek sıcaklığın etkisi ile madde atomlaşmaya uğrar. Son yörüngesinden elektron koparılan atom tek pozitif yüklü hale gelir. Bu arada sistemde istenmeyen iyonlar çeşitli kısımlar tarafından ayrılarak atılır.

Oluşan pozitif yüklü iyonlar bir kütle filtresi yardımı ile farklı kütle/yük oranlarına göre ayrıştırılıp dedektöre gönderilir. Dedektör gelen iyonları sayarak bir yazılım sayesinde ekranda bize saniyede sayılan sinyal cinsinden sonuç verilmesini sağlar.



Şekil 4.3. ICP-MS Blok Diyagramı[47]

4.2. Cihazın Genel Bileşenleri

4.2.1. Örnek Giriş Sistemi

ICP-MS cihazında numuneler cihaza genellikle sıvı halde verilir. Katı halde olan numuneleri direkt olarak çalışma imkanı vardır. Ancak bunun için ek bir sisteme ihtiyaç vardır. Katı örneklemede kullanılan sistem Lazer Aşındırma sistemleridir. Ancak bunlar oldukça pahalı sistemlerdir. Analizi yapılan maddede tekrarlanabilir sonuçlar alabilmek için homojen bir yapıya sahip olması gerekmektedir. Ayrıca kantitatif için her bir matrikse uygun standart bulunması ve bu standartların pahalı olması gerekçesiyle bu sistem daha az kullanılmaktadır.

ICP-MS için analizi yapılacak katı maddeler tamamen çözünürleştirme işlemine tabi tutulmuş olmalıdır. Numune çözünürleştirilmesinde her bir matriks için ayrı ayrı asitlerin kullanılması söz konusudur. Kullanılan asitlerde girişim riskini mutlaka göz önünde bulundurulması gerekmektedir. Çözünürleştirme işlemi sonrasında numunede herhangi bir bulanıklık veya tortu olması sistemdeki bir takım parçaların tıkanmasına neden olabilir. Bulanıklık veya tortuların oluşması numunenin tam olarak çözünmediği anlamına gelmektedir. Bu da sonuçların yanlış yorumlanmasına neden olabilir. Numunenin berrak olduğu durumlarda ufak tortuları ve oluşabilecek tıkanıkları engellemek amacıyla numuneler süzülerek cihaza verilir.

Sıvı numuneler cihaza verilirken peristaltik pompa yardımı ile cihaza taşınır. Şekil 4.4’ de peristaltik pompa- örnek giriş sistemi gösterilmiştir.



Şekil 4.4. Peristaltik Pompa- Örnek girişi

Peristaltik pompalar bir kaç kanallı olabilir. En çok kullanılan üç kanallı peristaltik pompalardır. Bir kanaldan numune verilirken diğer bir kanaldan numune fazlası atılır. Üçüncü kanal çoğunlukla iç standart eklemek için kullanılabilir.

Sıvı numunenin direkt olarak cihaza verilmesi durumunda plazma sönmesi meydana gelir. Bu yüzden sıvı numunenin çok küçük damlacıklar halinde sisteme verilmesi gerekmektedir. Bu işleme sisleştirme, bu işlemi yapan kısma ise nebulizer yani sisleştirici adı verilir. Nebulizer bir argon gazı yardımı ile sıvı numuneyi aerosol dediğimiz küçük damlacıklara çevirir. Şekil 4.5’de nebulizer gösterilmiştir. Buradaki gazın akış hızı belirli aralıklarla optimize edilir. İçeriye fazla akışta numune

yolladığımızda cihazda inebileceğimiz dedeksiyon limitleri aşağı çekilir, ancak sisteme giren su miktarı fazla olduğundan oksit oluşumu da artar bu da girişimlerin daha fazla olmasına neden olur.



Şekil 4.5. Sisleştirici- Nebulizer- Örnek girişi

Nebulizer ile sisleştirilen numune spray chamber denen kısma gelir. Burada büyük damlacıklar ve küçük damlacıklar yani aerosoller bir arada bulunur. Spray chamberin aşağı doğru konik yapısından dolayı büyük damlacıklar aşağı doğru yol alırken küçük damlacıklar itici gazın etkisi ile sisteme doğru ilerlerler. Şekil 4.6' da spray chamber gösterilmiştir.

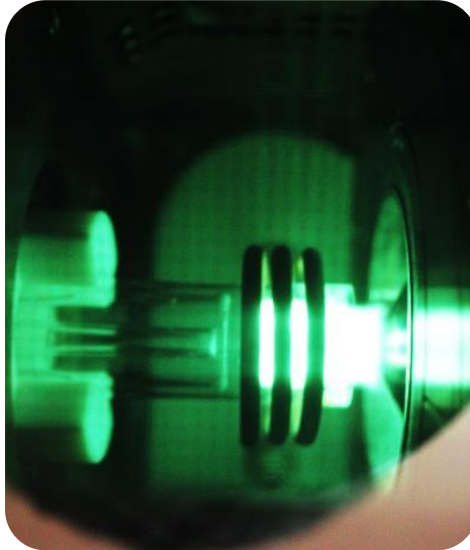


Şekil 4.6. Spray chamber- Örnek girişi

4.2.2. Plazma (Atomlaştırıcı)

Sıvı halde verilen numunenin atomlaştırılıp pozitif yüklü hale gelmesini sağlayan kısımdır. Plazmanın oluşturulduğu bölüm (Torch), iç içe geçmiş 3 kuartz kanaldan

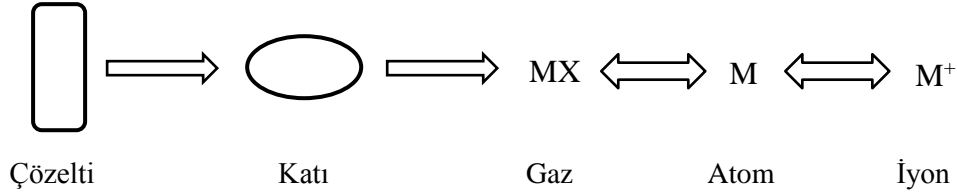
oluşmaktadır. Bu kanalların dış kısmındaki iki tanesinden Argon gazı, içteki küçük kanaldan (enjektör) ise argon gazı ile birlikte numune püskürtülmektedir. Argon gazı ile birlikte enjektörün uç kısmından püskürtülen numune, bu bölgenin kenarındaki metal bobine uygulanan Radyo Frekans sinyal ile indüklenerek plazma haline getirilir. Borular arasından dakikada 10-17 mL Argon gazı geçmektedir. En dıştaki borunun uç kısmında genellikle bakırdan yapılmış, su soğutmalı indüksiyon bobini bulunur ve bir Radyo Frekans jeneratörüne bağlanır. Dıştaki silindirin ucunda radyo frekans jeneratöründen gelen ve indüksiyon bobininden geçen akım nedeniyle bir elektromanyetik alan oluşur. Argon gazı akımında ilk elektronların oluşturulması bir elektron kaynağı ile sağlanır. Elektronlar indüksiyon sarımının oluşturduğu manyetik alanda hızlanarak argon atomlarıyla çarpışırlar ve argon iyonları ile daha fazla sayıda elektronun oluşmasını sağlarlar. Bu prosesin sürekli olarak tekrarlanmasıyla ortamdaki argon iyonu ve elektron sayısının artması sonucu oluşan plazma, manyetik alandan enerji absorplayarak ve 6000-10000 K arasında değişen bir sıcaklığa ulaşarak hazır duruma gelmektedir. Oluşan bu olaya indüktif eşleşmiş plazma (ICP) boşalımı denir. Şekil 4.7’de torch gösterilmiştir.



Şekil 4.7. Torch

Plazmaya sıvı halde verilen numune önce suyunu kaybeder ve küçük kristalize tuzlarına dönüşür. Bu katı kristaller yüksek sıcaklığı etkisi ile gaz haline geçerler.

Gaz halindeki moleküller önce atomlaşmaya sonrada iyonlaşmaya uğrar. Şekil 4.8’ de örnek çözeltisinin plazmadaki davranışı gösterilmiştir.



Şekil 4.8. Örnek çözeltisinin plazmadaki davranışı

4.2.3. Interface (Arayüz)

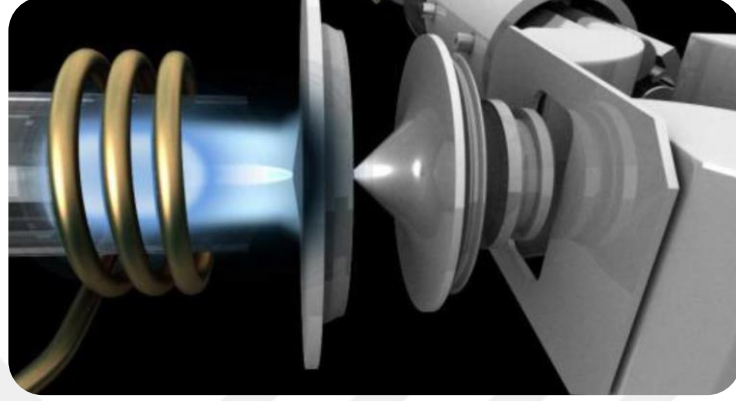
Plazmada oluşan pozitif yüklü, nötr iyonların süzme işleminin bir kısmı burada gerçekleşir. Interface kısmında plazmadan gelen yüksek sıcaklığın diğer kısımlara ulaşmaması için sürekli olarak bir soğutma suyu ile soğutulur. Temel olarak üç ayrı koniden oluşmaktadır. Bu koniler nikelden yapılmaz. Çok yüksek orandaki asitlerde çalışıldığında konilerin ömrünü uzatmak amacıyla platin malzeme tercih edilebilir. Konilerin arasına uygulanan vakum sayesinde farklı yüklerdeki iyonlar ve nötr parçalar sistemin içerisine doğru ilerler. Şekil 4.9’ da ICP-MS sistemindeki koniler gösterilmiştir.



Şekil 4.9. ICP-MS sisteminde kullanılan koniler

Koniler üzerindeki delikler iyonların geçişine izin verirler. Ancak bu delikler zamanla çalışılan numunenin cinsine ve kullanılan asitlerin yoğunluğuna bağlı olarak genişlerler. Koni deliklerinin genişlenmesi sistem içerisine daha fazla oksit girişine

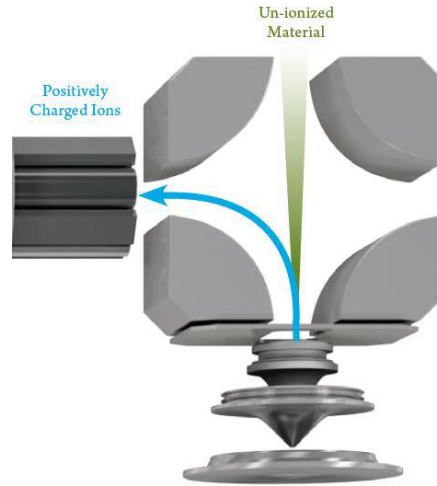
ve olası girişimlerin artmasına neden olur. Oksit oranları günlük olarak cihazda mutlaka kontrol edilir. Şekil 4.10' da arayüz kısmı verilmiştir.



Şekil 4.10. Arayüz – interface

4.2.4. İyon Lens Sistemi

ICP-MS sistemlerinde sadece istenen pozitif yüklü iyonların sistem içerisine geçişine izin verir. Analizi yapılacak olan iyonlar 90° döndürülerek sisteme iletilirken istenmeyen iyonlar dışarı atılır. Analizi yapılacak olan izotoplar değişken kütlelere göre uygulanan voltajlar sayesinde sistem içerisine girerler. Bu görevi gören iyon lens sistemi şekil 4.11' de gösterilmiştir.



Şekil 4.11. İyon Lens Sistemi

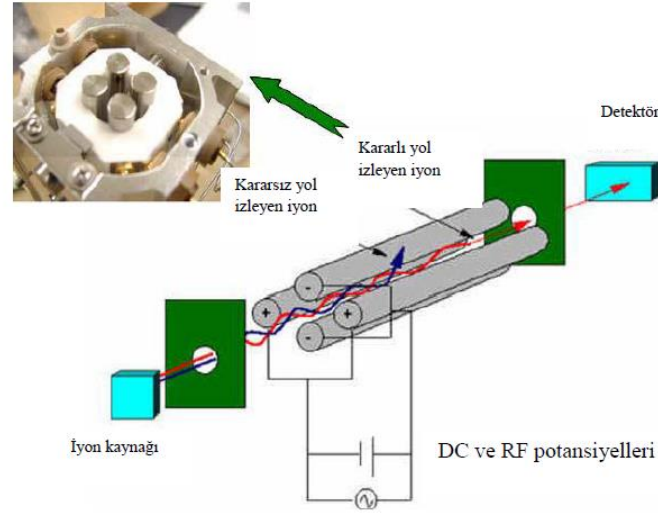
Hafif kütleler için daha az voltaj uygulanması gerekirken daha ağır kütleler için daha fazla voltaj uygulanması gerekir. ${}^9\text{Be}$ 'un sisteme girişi için uygulanan voltaj değeri ile ${}^{238}\text{U}$ için uygulanan voltaj değerleri birbirinden tamamen farklıdır. Bu yüzden

cihazın farklı kütlelere doğru voltaj uygulayıp sistem içerisine girişinin olması için belirli aralıklarla optimizasyon yapılması gereklidir.

Bunun için kütle skalasının başından, ortalarından ve sonundan belirli izotoplar seçilerek her biri için voltaj değeri belirli bir değerden başlayarak kademeli olarak arttırılır. Her bir izotop için maksimum sinyal değerine karşılık gelen voltaj değeri kaydedilir ve kütleye karşı voltaj değerleri bir grafiğe dökülür. Bu grafik sayesinde herhangi bir izotopu sistem içerisine yüksek verimlilikle göndermek için gerekli olan voltaj değeri yazılım tarafından otomatik olarak hesaplanır[44].

4.2.5 Kütle filtresi

Hareketli iyonların kütle/yük (m/z) oranlarına göre hızlı olarak ayrılmasını sağlayan bir cihazdır. Dört kutuplu (Kuadrapol), uçuş zamanlı, çift odaklamalı gibi farklı çeşitlerde kütle spektrometreleri mevcuttur. ICP-MS cihazlarındaki kullanım kolaylığı, sağlamlık, geniş kütle aralığı özelliklerinden dolayı genellikle dört kutuplu (kuadrapol) kütle spektrometreleri kullanılmaktadır. Elektrot görevi gören dört paralel silindir çubuktan oluşmaktadır. Karşılıklı çubuklar doğru akım (DC) kaynağının pozitif ve negatif taraflarına bağlıdır ve bu çubuk çiftlerine alternatif akım potansiyeli (AC) uygulanarak iyonların 5-10 V' luk potansiyelle çubuklar arasında hızlandırılması sağlanır. Radyo frekansı (RF) ve DC voltajları doğru seçildiğinde yalnızca istenen kütle/yük oranına sahip olan iyonlar çubuklar arasından geçerek güç çeviricisine (transdüser) ulaşır, diğer iyonlar çubuklara çarparak nötrale olarak kaybolurlar[48].



Şekil 4.12. Dört kutuplu (Kuadrapol) kütle filtresi

4.2.6 Dedektör

ICP-MS cihazlarında en çok elektron çoğaltıcı dedektörler yani Electron Transfer Photomultiplier tip dedektörler kullanılmaktadır. Kullanılan dedektörlerin yüksek duyarlılıkta, geniş bir doğrusal aralığa sahip ve gürültü seviyesinin düşük olması istenmektedir. Dört kutuplu (Kuadrapolu) kütle sistemini terk eden iyonlar dedektörün iç yüzeyine doğru çekilirler. Bu koni ya da boynuz şeklindeki tüpe belirlenmek istenen iyonla zıt yüklenecek şekilde yüksek voltaj uygulanmaktadır. Bu iyonlar yüzeyde bulunan dinodlara çarptığında ikincil elektronlar yayımlanır ve tüpün içine doğru ilerledikçe yayımlanan ikincil elektronların sayısı artmaya devam eder. Elektron demetleri cihazda kaydedilerek elektrik sinyallerine dönüştürülür[48]. Dedektörün iki farklı modu vardır. Düşük konsantrasyonları algılayan Pulse modu ve yüksek konsantrasyonları algılayan Analog modudur. Gelen sinyalin yoğunluğuna göre dedektör de iki moda birden okuma yapılır. Her iki mod aynı anda kullanıyorsa dual modda çalışma yapıyor demektir. Belirli aralıklarla analog ve pulse modun birbiri ile uyum içerisinde çalışması için dedektör kalibrasyonu ve dual dedektör kalibrasyonu yapılır [44].

Tablo 4.1. ICP-MS çalışma koşulları

ICP-MS Çalışma Parametreleri	
ICP-MS enstrümanı	Thermo Scientific – ICAP QC
Plazma gücü, W	1550
Plazma gaz akışı, L.dk ⁻¹	14
Nebülizör gazı akışı, L.dk ⁻¹	0.9343 (Ar)
Seyreltme gazı akışı, L.dk ⁻¹	0.80 (Ar)
Örnekleme derinliği, mm	7.5
Örnek alımı oranı, L.dk ⁻¹	0.3
Bekleme süresi, s	0.01
Tekrar sayısı	3
İzotop	¹⁹⁵ Pt ⁺

4.3.Validasyon

Validasyon; bir cihazın, metodun veya sistemin performansını belirlenme koşullara uygun olduğunu göstermek için yapılan işlemlerdir. Başka bir ifadeyle validasyon; bir cihazın, metodun veya ölçüm sisteminin belirlenen amaca uygun olduğunun test edilerek yazılı kayıtlarla onaylanmasıdır.

4.3.1. Metot Validasyonu

Bir ölçüm prosedürünün belirlenen amaçlara uygunluğunun objektif olarak test edilerek yazılı delillerle kanıtlanmasıdır.

4.3.2. Metot Validasyon Parametreleri

- Doğruluk (Accuracy)
- Kesinlik (Precision)
- Tekrarlanabilirlik (Repeatability)
- Tekrar Gerçekleştirilebilirlik (Reproducibility)
- Duyarlılık (Sensitivity)
- Gözlenebilir Sınır (Limit of Detection, LOD)
- Tayin Sınır (Limit of Quantification, LOQ)
- Özgüllük/Seçicilik (Specificity, Selectivity)
- Ölçüm/Çalışma Aralığı (Working Range)
- Doğrusal Aralık (Linear Range)
- Sağlamlık (Robustness)
- Geri Kazanım (Recovery)

4.3.2.1. Doğruluk (Accuracy)

Ölçülen değerin doğru ya da doğru kabul edilen değere yakınlığını gösterir.

4.3.2.2. Kesinlik (Precision)

Ölçüm sonuçlarının birbirine yakınlığının ölçüsüdür ve ölçüm sonuçlarının ortalama değer etrafındaki dağılımını gösterir. Standart sapma veya % RSD olarak ifade edilir.

4.3.2.3. Tekrarlanabilirlik (Repeatability)

Bir metodun; aynı laboratuarda, aynı cihazla, aynı kişi tarafından kısa zaman aralığında yaptığı ölçüm sonuçlarının birbirine yakınlığının ölçüsüdür.

4.3.2.4. Tekrar Üretilirlik (Reproducibility)

Bir metodun; farklı laboratuvarında, farklı cihazla, farklı kişi tarafından, farklı kimyasallar kullanılarak, farklı günlerde yaptığı ölçüm sonuçlarının birbirine yakınlığının ölçüsü tekrar üretilebilirliği ifade eder.

4.3.2.5. Duyarlılık (Sensitivity)

Birim derişim değişimi için cihazın vermiş olduğu sinyalin değişimidir. Bir ölçüm cihazının veya metodunun duyarlılığı o metot veya cihazla yapılacak analizin en düşük tayin sınırını belirler.

4.3.2.6. Gözlenebilme Sınırı (Limit of Detection, LOD)

Belli bir güven seviyesinde rapor edilebilir en küçük derişimdir.

4.3.2.7. Tayin Sınırı (Limit of Quantification, LOQ)

Uygun doğruluk ve kesinlikle miktarı saptanabilen en küçük derişimdir.

4.3.2.8. Özgüllük/Seçicilik (Specificity, Selectivity)

Metodun, bir karışım veya bir matrixsin içindeki belirli analitleri benzer davranış gösteren diğer bileşimlerin girişimi olmadan belirleme yeteneğini ifade eder.

4.3.2.9. Doğrusal Aralık (Linear Range)

Tayin edilebilen en düşük derişimden (LOQ), kalibrasyon eğrisinin doğrusallıktan sapma gösterdiği (doğrusallık sınırı veya LOL) derişime kadar olan aralığı kapsar.

4.3.2.10. Sağlamlık (Robustness)

Metodu uygularken koşullardaki değişimin analiz sonucuna etkisinin ölçüsüdür. Bir metod koşullardaki ufak değişimlerden ne kadar az etkileniyorsa o kadar sağlamdır.

4.3.2.11. Geri Kazanım (Recovery)

Analitik metotlar ile her zaman örnekteki analit miktarı tam olarak tayin edilemeyebilir. Geri kazanım, kullanılan metodun analit miktarının tamamını tespit edebilme etkinliğini ifade eden bir büyüklüktür. Geri kazanım üç şekilde yapılabilmektedir:

- 1- Numuneye bilinen miktarda analit eklenerek
- 2- Sertifikalı referans malzeme kullanılarak
- 3- Referans metotla analiz yapıp incelenerek.

4.3.3. Validasyon Araçları

Tekrarlanabilirlik için homojen test örneği, doğruluk ve geri kazanım testi için sertifikalı referans madde (aynı matrikste olmalı), kalibrasyon standardı, gerekli kimyasal reaktifler (istenen özelliklerde), test örneğinden analiz amacıyla alınan kısmı olan örnek, analiz yapana kadar örnek hazırlamak için kullanılan tüm reaktifleri içeren reaktif körü çözeltisi, ölçülen bileşeni içermeyen örnek körü maddeleri gerekir.

4.3.4. Standart Metodun Validasyonu

Laboratuvar kullandığı her metodun valide edilmiş olduğunu yazılı belgelerle kanıtlamak zorundadır. Standart metotlar kullanılıyorsa, standart metodun validasyon sonuçlarının laboratuvarın analiz ihtiyaçlarına uygunluğu doğrulanmalıdır. Laboratuvarın metotta belirtilen performansı sağladığı doğrulanmalıdır. Standart metotta validasyon parametreleri ile ilgili yeterli bilgiler yoksa tam validasyon yapılmalıdır.

4.3.5. Metodun Tekrar Validasyonu

Bir metodun uygulama koşullarında veya kapsamında değişiklik olduğu zaman tekrar validasyonu gerekir. Metot ilk defa valide edilirken metodun sağlamlığı testlerinde metot parametrelerindeki değişikliğin metot performansına etkisi ölçülmeli ve hangi koşullarda yeniden validasyon yapılacağı belirlenmelidir. Metodun uygulama sınırları dışındaki değişiklikler için metodun yeniden valide edilmesi gerekir.

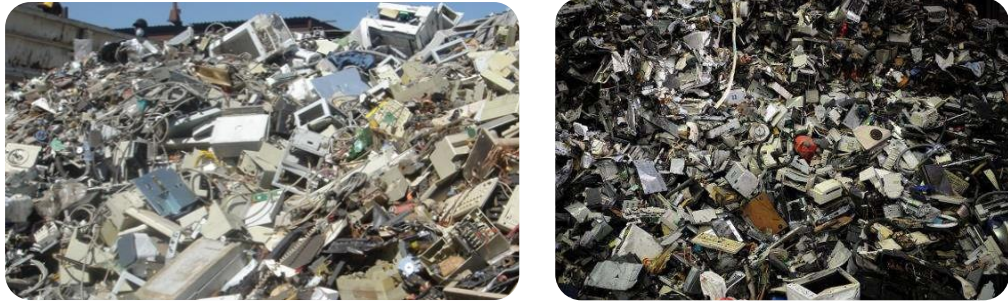
Örneğin kolon çalışma sıcaklığı 30-40 °C için validasyon yapılmışsa ve parametre 45 °C olarak uygulanacaksa veya farklı bir matrikste analiz yapılacaksa yeniden validasyon gerekir[49]



5. ELEKTRONİK ATIK

Elektrikli ve elektronik atıklar, materyal ve kompozisyon özellikleri açısından farklılıklar gösteren ve hızla büyük oranlarda açığa çıkan kompleks yapılardır. E-Atık (elektronik atık) ya da İngilizce tanımıyla WEEE (Waste Electrical and Electronic Equipment), kullanım ömrünü tamamlamış, içerisinde bir veya daha fazla elektrik iletim elemanı bulunduran ürünlere verilen addır[50].

Teknolojinin sürekli gelişimi ile birlikte elektrikli-elektronik eşya (EEE) sektöründeki ürün çeşidi her geçen gün artmakta, tüketicinin en yeni ve en güçlü araçlara olan talebine bağlı olarak kullanım süreleri kısalmaktadır. EEE kullanımındaki sirkülasyonun artmasının bir sonucu olarak da, büyük miktarlarda atık elektrikli ve elektronik eşya (AEEE) kütleleri oluşmaktadır. Büyük ev eşyaları, küçük ev aletleri, bilişim ve telekomünikasyon ekipmanları, aydınlatma ekipmanları, elektrikli ve elektronik aletler (büyük ve sabit sanayi aletleri hariç olmak üzere), oyuncaklar, eğlence ve spor ekipmanları, tıbbi cihazlar, izleme ve kontrol aletleri ve otomatlar şeklinde kategorize edilen; bu kategorilerde yer alan ürünlerin kullanım ömrü dolduğu andaki bütün bileşenleri ve içerdiği sarf malzemeler “elektronik atık (e-atık)” olarak tanımlanmaktadır.



Şekil 5.1. Çeşitli elektrikli ve elektronik atıklar

Uluslararası bir girişim olan Solving the E-waste Problem (StEP) tarafından sunulan sonuçlara göre, 2013 yılında dünyada 48,9 milyon ton e-atık üretilmiştir. StEP, bu rakamın %33 artarak 2017’de 65,4 milyon tona ulaşacağını öngörmektedir. Çevre ve Şehircilik Bakanlığının 2014 yılı verilerine göre ise, Türkiye’de 539.000 ton e-atık üretilmiş olup, her yıl %5 artacağı düşünülürse 2020 yılında bu miktarın 894.000 ton olacağı öngörülmektedir. E-atıkların geri dönüşümü yalnızca atık yönetimi

noktasında değil, değerli metallerin geri kazanılması yönünden de oldukça önemlidir[6].

5.1. Elektronik Atıkların Genel olarak Sınıflandırılması

E-Atık tanımlaması yapılırken elektrikli ve elektronik eşya sınıflandırılması şu şekilde tanımlanabilir;

- Büyük ev eşyaları (Buzdolabı, çamaşır makinesi vb.)
- Küçük ev aletleri (Elektrik süpürgesi, tost makinesi vb.)
- Bilişim ve telekomünikasyon ekipmanları (Bilgisayarlar, telefonlar vb.)
- Tüketici ekipmanları (Video kameralar, müzik enstrümanları vb.)
- Aydınlatma ekipmanları (Flüoresan lambalar vb.)
- Elektrikli ve elektronik aletler (büyük ve sabit sanayi aletleri hariç olmak üzere) (Matkaplar, testereler vb.)
- Oyuncaklar, eğlence ve spor aletleri (Video oyunları, jetonlu makineler vb.)
- Tıbbî cihazlar (Diyaliz ekipmanları, analiz ekipmanları vb.)
- İzleme ve kontrol aletleri (Termostatlar, ısı ayarlayıcıları vb.)
- Otomatlar (Para, içecek otomatları vb. [51])

Son yıllarda doğrudan AEEE yönetimini düzenleyen bazı adımlar atılmıştır. Avrupa Komisyonu, 2003 yılından itibaren yürürlükte olan 2002/96/EC sayılı “Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE) (Atık Elektrikli ve Elektronik Eşyalar)” yönergesini yayınlamış ve son olarak 2012/19/EU sayılı yönerge ile güncellemiştir. Bu yönergede, elektrikli ve elektronik eşyalar on farklı kategoride yukarıda olduğu gibi değerlendirilmiştir. Üreticiler için, her ürün kategorisine yönelik olarak, ulaşılması gereken geri kazanım ve tekrar kullanma/geri dönüşüm hedefleri üç zaman aralığı için (2012-2015, 2015-2018 ve 2018 sonrası) ayrı ayrı belirlenmiştir. Büyük ev aletleri (buzdolabı, çamaşır makinası vb.) için, 2012-2015

yılları arasında hedeflenen geri kazanım oranı %80 ve bilgisayar, yazıcı, cep telefonu gibi eşyalar için %75'dir. Bu yönerge kapsamında, 2015 yılına kadar kişi başına toplanacak AEEE miktarı 4 kg/yıl olarak hedeflenmiştir. Söz konusu yönergede, konuyla ilgili çeşitli kavramların tanımları için 2008/98/EC sayılı yönergeye (EC, 2008) atıf yapılmıştır:

•Yeniden kullanım (reuse): Atıkların toplama ve temizleme dışında hiçbir işleme tabi tutulmadan aynı şekli ile ekonomik ömrü doluncaya kadar defalarca kullanılmasına denir.

•Geri dönüşüm (recycling): Değerlendirilebilir atıkların çeşitli fiziksel ve kimyasal işlemlerden geçirilerek yeni bir ham maddeye veya ürüne dönüştürülmesine denir.

•Geri Kazanım (recovery): Tekrar kullanım ve geri dönüşümü de kapsayan; atıkların özelliklerinden yararlanılarak içindeki bileşenlerin fiziksel, kimyasal veya biyokimyasal yöntemlerle başka ürünlere veya enerjiye çevrilmesine denir[52].

E-atıklar, çeşitli büyüklük ve boyutlarda 1000'den fazla bileşenden oluşan heterojen karmaşık yapılardır. E-atıkların içerikleri genellikle beş grupta toplanmıştır: demir içeren metaller (fe metal), demir içermeyen metaller (non-fe metal), cam, plastik, diğerleri. Demir ve çelik gibi fe metaller, e-atıklar içerisinde en çok bulunan maddelerdir ve e-atığın toplam ağırlığının yaklaşık olarak % 50'sini oluştururlar. Plastikler yaklaşık % 21 ile e-atıklar içerisinde bulunan en büyük ikinci bileşenlerdir. Non-fe metaller, e-atıkların toplam ağırlığının % 13'ünü oluşturur. Alüminyum (Al), Bakır (Cu) ve Kalay (Sn) gibi yüksek değere sahip elementler toplam non-fe metallerin % 15'ini oluşturmaktadır.

E-atıkların insan sağlığı ve çevrenin sürdürülebilirliği üzerindeki negatif etkilerinin yanı sıra e-atıklar içerisinde Altın (Au), Gümüş (Ag) ve Platin (Pt) gibi önemli miktarda değerli metalleri barındırır. Değerli metallerin yüksek miktarı eğlence ve tüketici ekipmanlarının yanı sıra ofis, bilgi ve iletişim ekipmanlarının ana bileşeni olan Printed Circuit Board(PCB)'lerde bulunur. Bir ton PCB'nin içerisinde 520 gr gümüş ve 68 gr altın ve bir ton DVD oynatıcının içerisinde 700 gr gümüş ve 100 gr

altın bulunabilir. Bu kartlar elektronik atıkların küçük bir bölümünü oluşturuyor olmasına rağmen çok kıymetli metaller içerdiği bilinmektedir[53].

Bazı elektrikli ve elektronik eşyaların kullanım ömürleri Tablo 5.1’ de sunulmuştur. Bir bilgisayarın ortalama ömrü 4,5 yıldan 2-3 yıla (1992-2005) ve bir işlemcinin (CPU) ömrü 4-6 yıldan 2 yıla (1997-2005) düşmüştür. Cep telefonlarının kullanım ömürleri 2 yıldan daha aza gerilemiştir.

Tablo 5.1. Bazı elektrikli ve elektronik eşyaların ağırlıkları ve kullanım ömürleri

Elektrikli Ve Elektronik Eşyalar	Ağırlık (kg)	Tipik kullanım ömrü (yıl)
Kişisel bilgisayar (PC)	25	2-3
Cep telefonu	0,1	<2
Faks	3	5
Fotokopi makinası	60	8
Televizyon	30	5
Video, DVD	5	5
Radyo	2	10

AEEE'nin metal içeriği, atık türüne göre büyük ölçüde değişmektedir. Özellikle, bilgisayar, cep telefonu gibi AEEE'nin bakır ve değerli metal (Au, Ag ve Pd) içerikleri yüksektir. Yüksek metal ve değerli metal içerikleri nedeniyle, atıl duruma gelen elektrikli ve elektronik eşyalardan metallerin, uygun yöntemlerle kazanılması ve yeniden ekonomiye kazandırılması, hem ekonomik hem de doğal kaynakların korunması yönünden büyük önem taşımaktadır. AEEE'de bulunan metal (Cu, Fe, Ni vb.) ve özellikle değerli metallerin (Au, Ag, Pd vb.) önemli bölümü baskılı devre kartlarında bulunmaktadır.

5.2. Baskılı Devre Kartları (PCB)

Elektronik cihazların temel parçalarından biri baskılı devre kartlarıdır. E-atıkların içerdiği metallerin önemli bölümünün kaynağı da baskılı devre kartlarıdır. Bu kartlar elektronik atıkların %3'lük bir bölümünü oluşturmaktadır[55]. Birçok araştırmada

PCB'lerde metal %40, seramik %30 ve plastik %30 bileşimin de bulunduğu ortaya konulmuştur[54].

Tablo 5.2. PCB bileşenleri

	%	Seramik	%	Plastik	%
Cu	6–27	SiO ₂	15–30	PE	10–16
Fe	1.2–8.0	Al ₂ O ₃	6.0–9.4	PP	4.8
Al	2.0–7.2	Alkali-earthoxides	6.0	PS	4.8
Sn	1.0–5.6	Titanates-micas	3.0	Epoxy	4.8
Pb	1.0–4.2	-	-	PVC	2.4
Ni	0.3–5.4	-	-	PTPE	2.4
Zn	0.2–2.2	-	-	Nylon	0.9
Sb	0.1–0.4	-	-	-	-
Au (ppm)	250–2050	-	-	-	-
Ag (ppm)	110–4500	-	-	-	-
Pd (ppm)	50–4000	-	-	-	-
Pt (ppm)	5–30	-	-	-	-
Co (ppm)	1–4000	-	-	-	-

Yüksek maliyetleri sebebiyle baskılı devre kartlarındaki değerli metal içeriğinin azaldığı bildirilmiştir. Eski nesil kişisel bilgisayarların (PC) altın içeriği, bilgisayar başına 4 kat azalmıştır. Ayrıca, AEEE'de bulunan değerli metallerin (Au, Ag, Pd, Pt, Ru, Rh ve Ir) geri kazanım oranının çok düşük (<%15) seviyede olması bu metallerin kazanımını daha da önemli hale getirmektedir. Baskılı devre kartlarındaki değerli metallerin azalmasına karşın, metal/element çeşitliliği ise artmaktadır. Bir Intel devre kartında, 1980'li yıllarda 12 element bulunmakta iken bu rakam 1990'larda 15 elemente yükselmiştir. Aynı çalışmada, 2000'li yıllarda bu rakamın, büyük bölümü metallerden oluşmak üzere 60'tan fazla olacağı öngörülmüştür. Bu bilgiler göz önüne alındığında, önümüzdeki yıllardaki AEEE profilinin hem metal yönünden daha düşük içeriğe sahip hem de daha karmaşık/heterojen karakterde olacağı söylenebilir. Bu nedenle, AEEE'den metal kazanımı için ekonomik ve proses açısından esnek geri kazanım yöntemlerinin geliştirilmesi önem arz etmektedir[52].

6. MATERYAL

6.1. Kullanılan Reaktifler

Tüm çalışmalarda ultra saf su kullanılmıştır.

1 M HCl çözeltisi; Yoğunluğu 1.19 kg/L olan %37'lik HCl'den 82,9 mL alındı ve saf su ile son hacim olan 1 L'ye tamamlandı.

1 M HCl+ 1% Tiyoüre:10 g tiyoüre 1 M HCl'de çözülerek 1 L'ye tamamlandı.

1 M HNO₃: Yoğunluğu 1.39 kg/L olan %65'lik HNO₃'den 69,7 mL alındı ve saf su ile son hacim olan 1 L'ye tamamlandı.

Tablo 6.1. Tampon çözelti hazırlığı için gerekli miktarlar

pH: 3	0.38 g CH ₃ COONa	25.3 mL 14.3 M CH ₃ COOH
pH: 4	3.8 g CH ₃ COONa	25.3 mL 14.3 M CH ₃ COOH
pH: 5	3.8 g CH ₃ COONa	2.5 mL 14.3 M CH ₃ COOH
pH: 6	3.8 g CH ₃ COONa	0.25 mL 14.3 M CH ₃ COOH
pH: 8	1.07 g NH ₄ Cl	80 µL 14.7 M NH ₃

pH <7 için; CH₃COONa: 14.3 M CH₃COOH:100 mL 'ye saf su ile tamamlandı.

pH >7 için; NH₄Cl: 14.7 M NH₃: 100 mL 'ye saf su ile tamamlandı.

10 mL 100 µg/mL'lik Pt(IV) ara stok çözeltisi: 1000 µg/mL'lik stok çözülden 1 mL alınarak son hacim olan 10 mL'ye tamamlandı.

Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasal maddeler ve özellikleri Tablo 6.2’de verilmiştir.

Tablo 6.2. Kullanılan kimyasal maddeler ve özellikleri

Kullanılan Kimyasallar	Kapalı Formülü	Firma	Kullanımı
1-(2-Aminofenil)pirol	$C_{10}H_{10}N_2$	ABCR	Reaktif
Divinilbenzen	$C_{10}H_{10}$	Merck	Monomer
4-Vinilpidin	C_7H_7N	Aldrich	Monomer
Metakrilolil Klorür	C_4H_5ClO	ABCR	Monomer
Trietilamin	$C_6H_{15}N$	Merck	Reaktif
AIBN	$C_8H_{12}N_4$	Merck	Başlatıcı
Hidroklorik Asit	HCl	Merck	Elüent
Tiyoure	CH_4N_2S	Merck	Elüent
1000 ppm Pt	Pt	Sigma	Analit

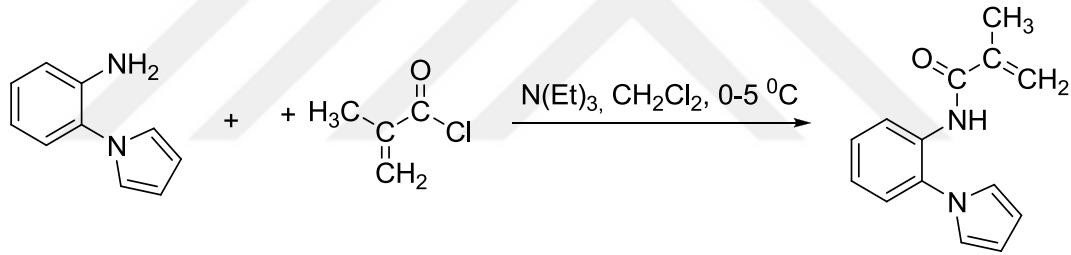
6.2. Kullanılan Cihazlar

- ¥ ICP-MS- Thermo Scientific- ICAP-Q
- ¥ Hassas Terazi – Shimadzu – AUX320
- ¥ pH metre- Consort- C931
- ¥ Ultra Distile Su Cihazı – MP Minipure –Super Up Oto
- ¥ FT-IR spektrometresi- Perkin Elmer- Two
- ¥ Taramalı Elektron Mikroskopu (Alan Emisyonlu-Çevresel Taramalı Elektron Mikroskopu-Enerji Dağılım Spektrometresi (FE-ESEM-EDS))- FEI- Quanta FEG 450
- ¥ Elementel analiz- Elementar Vario Micro Cube

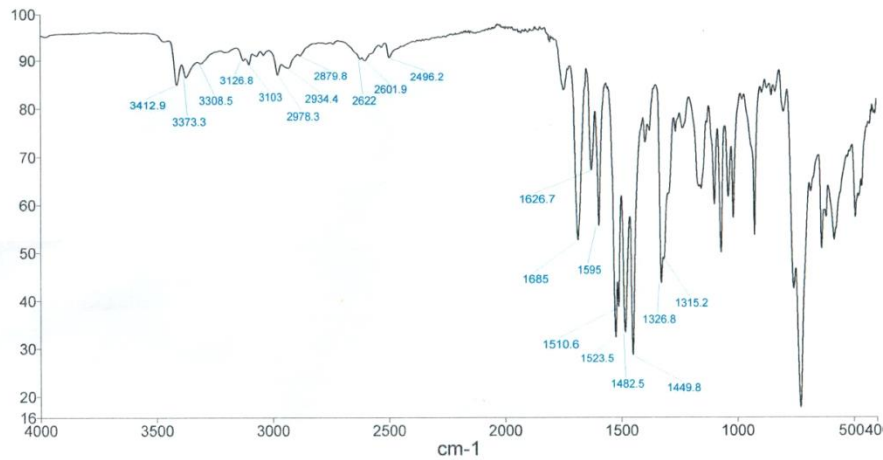
7. PLATİN(IV) İYON BASKILI POLİ (PİROLOBENZO METAKRİLAMİD -CO-4- VİNİLPRİDİN-CO-DİVİNİLBENZEN (Pt-PVD) KOPOLİMERİNİN SENTEZİ KARAKTERİZASYONU VE PLATİN ZENGİNLEŞTİRMEDE KULLANIMI

7.1. Pirolobenzometakrilamid Sentezi

0,7910 g (0,005 mol) 1- (2- aminofenil) pirol balona alındı ve üzerine 15 mL diklormetan(CH_2Cl_2) ilave edilerek manyetik karıştırıcı üzerinde çözüldü. Çözeltiye 1,40 mL (0,005 mol) trietilamin $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ilave edildi. Damlatma hunisine 5 mL diklormetan içerisinde çözülen 0,5 mL (0,005 mol) metakriloil klorür karışımı konularak 1- (2- aminofenil) pirol çözeltisi üzerine damla damla ilave edildi. 0-5 °C'de gerçekleşen esterleşme reaksiyonu sonucu oluşan tuz süzülerek ayrıldı. Süzüntüden çözücünün uzaklaşması için rotary evaporator kullanıldı ve pirolbenzometakrilamid monomer eldesi gerçekleşti. Oda sıcaklığında kurutuldu.



Şekil 7.1. Pirolobenzometakrilamid bileşiğinin sentezi

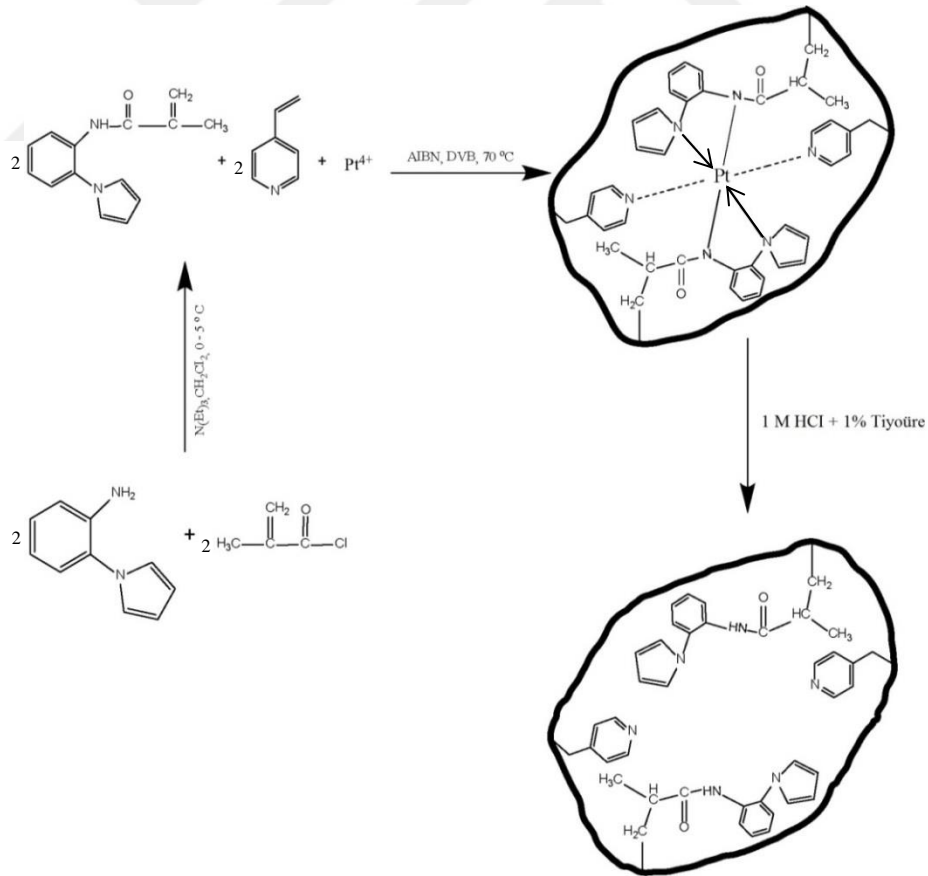


Şekil 7.2. Pirolobenzometakrilamid bileşiğinin FT-IR Spektrumu

Şekil 7.2 'de verilen FT-IR spektrumunda 3373-3412 cm^{-1} 'de N-H pikinin, 1685 cm^{-1} 'de karbonil(C=O) pikinin ve 1626 cm^{-1} 'de alkil grubuna ait(C=C) pikinin,1315-1326 cm^{-1} 'de ise N-C pikinin olduğu görülmektedir.1400-1600 cm^{-1} 'de aromatik (C-H) pikinin olduğu gözlenmektedir. Elde edilen bileşiğin yapısı ile FT-IR uyumludur.

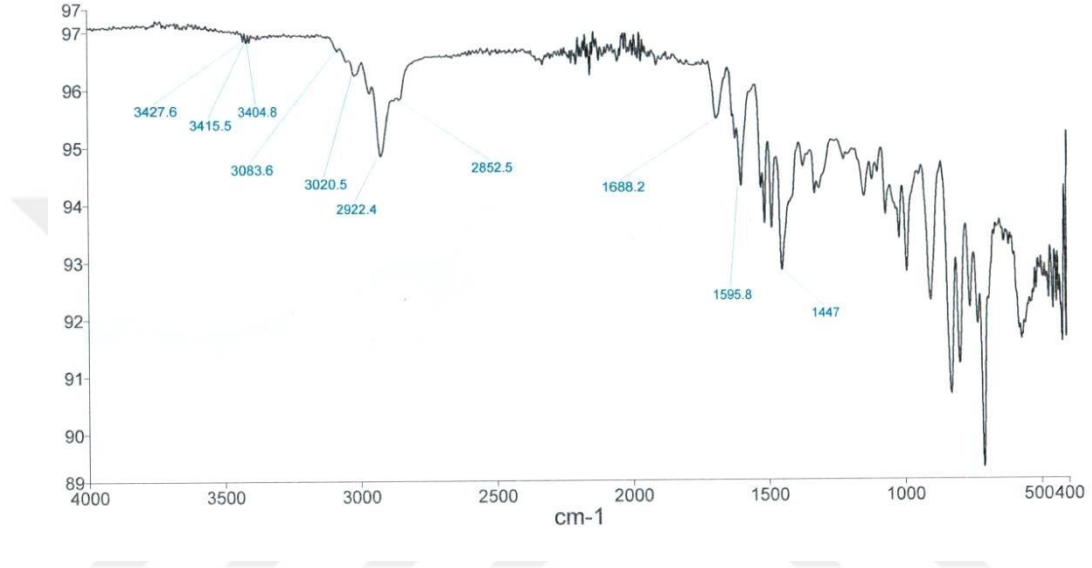
7.2. Pt(IV) iyon baskılı poli(pirolobenzometakrilamid-co-4-vinilpridin-co-divinilbenzen) Kopolimerinin Sentezi

0,2263 g(1 mmol) pirolbenzometakrilamid ve 0,1080 mL(1 mmol) 4-Vinilpridin(4-VP) monomerleri ayrı ayrı dimetilsülfoksit(DMSO)'de çözülerek karıştırılıp kompleks ortamı hazırlandı. Üzerine 0,1330 g(0,5 mmol) H_2PtCl_6 (Kloroplatinik asit) ilave edildi. 1,0730 mL(7,5 mmol) divinil benzen çapraz bağlayıcı, 0,0320 g başlatıcı AIBN eklenerek 70°C'de Pt(IV) iyon baskılı polimer sentezi gerçekleştirildi.



Şekil 7.3. Pt(IV) iyon baskılı poli(pirolobenzometakrilamid -co-4- vinilpridin-co-divinilbenzen) bileşiğinin sentez reaksiyonu

Şekil 7.4’de verilen Pt-PVD polimerine ait FT-IR spektrumunda 2852-3020 cm^{-1} ’de özellikle divinil benzen yapısında bulunan alifatik CH pikleri 1447-1617 cm^{-1} arasında aromatik CH pikleri görülmektedir. Polimer yapısında bulunan karbonil piki 1688 cm^{-1} ’de görülmekte iken monomerde bulunan ve 1625 cm^{-1} ’de görülen alkil grubuna ait C=C pikinin kaybolduğu görüldü.



Şekil 7.4. Poli(pirolobenzometakrilamid -co-4- vinilpidin-co-divinilbenzen) bileşiğinin FT-IR spektrumu

7.3. İyon Baskılı Polimerden Hedef İyonun Uzaklaştırılması (Leach işlemi)

Elde edilen koyu kahve renkli Pt(IV) iyon baskılı polimeri saf su ile yıkanarak 50 °C’de etüvde kurutuldu. Adsorban alınarak 1 M HCl içerisinde hazırlanmış 1%’lik tiyoüre ile 1 L çözeltiler halinde 10 defa üç boyutlu karıştırıcı ile toplamda 10 L elüent kullanılarak hedef iyon uzaklaştırıldı. Sonuçlar ICP-MS ile analiz edildi. Süzüntüden ayrılan polimerik adsorban saf su ile yıkandı ve 70 °C’ de 12 saat etüvde kurularak platin iyonunun geri kazanma çalışmaları için hazır hale getirildi.

7.4. Baskılanmamış Polimer(Non Imprinted Polymer) Sentezi

0,2263 g(1 mmol) pirolbenzometakrilamid ve 0,1080 mL(1 mmol) 4-Vinilpidin(4-VP) monomerleri ayrı ayrı Dimetilsülfoksit(DMSO)’de çözülerek karıştırılıp kompleks ortamı hazırlandı. Üzerine 1,0730 mL(7,5 mmol) divinil benzen çapraz

bağlayıcı, 0,0320 g başlatıcı AIBN eklenerek 70°C’de polimer sentezi gerçekleştirildi. Baskılanmamış polimerde Pt(IV) olmadan tüm koşullar sabit tutularak sentezlenmiştir.

Sentezlenen kopolimerlerin % oranının bulunması amacı ile elde edilen bileşiklerin elementel analizleri alındı.

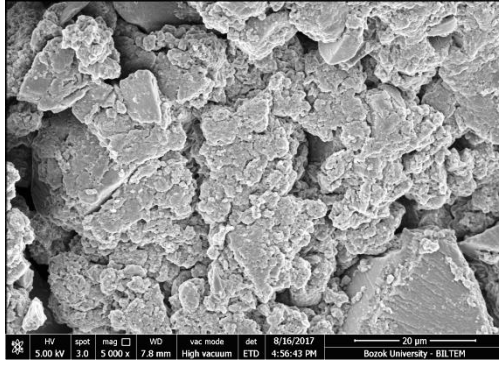
Tablo 7.1. Elementel analiz sonuçları

	%C	%H	%N
Pt(IV) iyon baskılı poli(pirolobenzometakrilamid-co-4-vinilpridin-co-divinilbenzen) Kopolimeri	61.86	7.226	2,56
Pt(IV) iyon baskılı poli(pirolobenzometakrilamid-co-4-vinilpridin-co-divinilbenzen) Kopolimer-Leach	80.62	7.437	2,83
Nonimprinted Polimer(NIP)	86.64	7.952	1,91

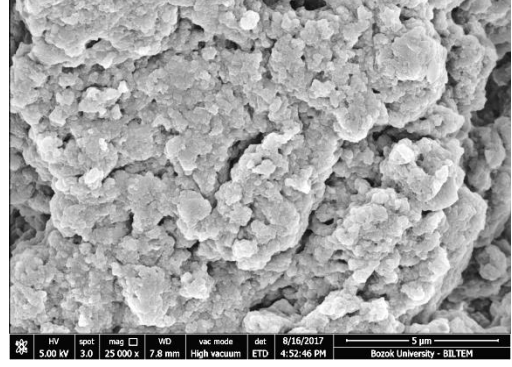
Sentezlenen Pt-PVD kopolimeri FT-IR ile karakterize edildikten sonra elementel analizleri yapıldı. Platin ihtiva eden baskılı polimerden platin leach edildiğinde beklendiği gibi % C, %H, %N değerlerinde artış görüldü. Leach edilen polimer ile baskı yapılmamış nonimprinted polimerin elementel analiz sonuçlarının birbirine yakın olması ise polimerden platinin leach olduğunun göstergesidir.

7.5. Sentezlenen Polimerlerin Yüzey Morfolojisi

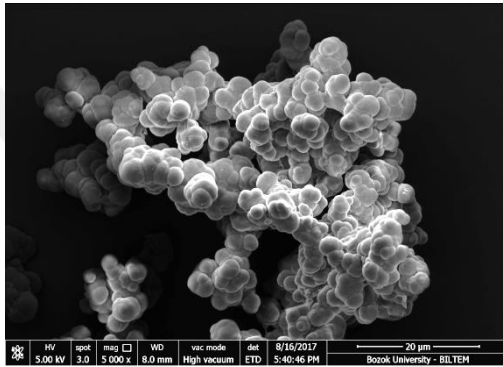
Pt(IV)-Baskılı Polimer(Pt(IV)-IP), Non imprinted polimer(NIP) ve baskılanmış polimerin içi boşaltılmış (Leach) yapıları, yüksek büyütme sağlaması nedeniyle taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir.



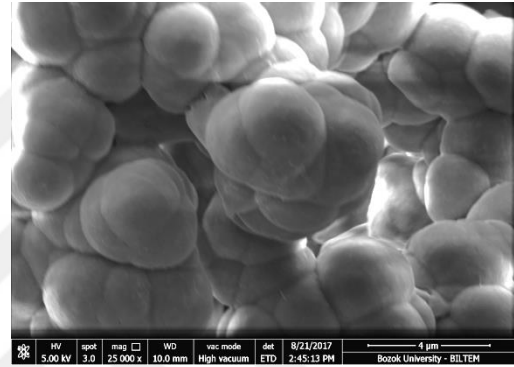
a) IIP 5000



b) IIP 25000



c) NIP 5000



d) NIP 25000

Şekil 7.5. Pt(IV) IP ve NIP polimerleri SEM fotoğrafları

Literatürde de verildiği gibi[56], iyon baskılı polimerin kesikli yapıda olduğu, baskılı olmayan polimerin ise küresel yapılardan meydana geldiği sentezlenen polimer yapılarında da görülmüştür. Pt(IV) iyon baskılı polimerin gözenekleri sayesinde yapı oldukça pürüzlüdür ve büyük yüzey alanına sahiptir.

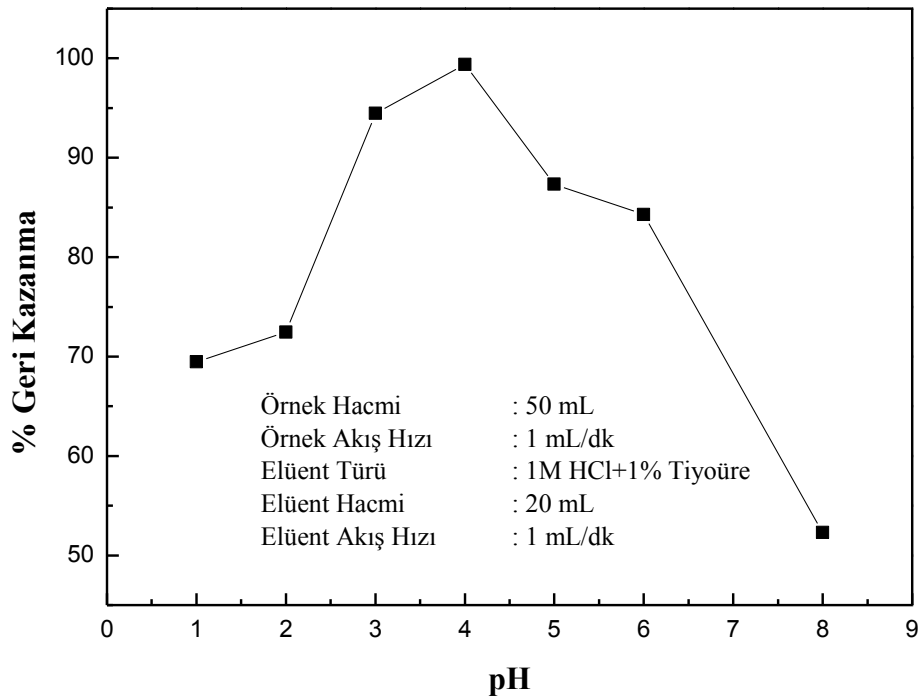
7.6. Pt(IV) iyon baskılı poli(pirolobenzometakrilamid-co-4-vinilpridin-co-divinilbenzen) Kopolimerinin Platin Zenginleştirmede Kullanımı

7.6.1. Platinin Geri Kazanma Değerleri Üzerine pH' ın Etkisi

Platinin ayrılması ve zenginleştirilmesi için hazırlanan 50 mL 0.03 mg platin içeren model çözeltiler değişik pH değerlerinde tamponlanarak (Asidik Bölge için: HCl ve NaCH₃COO/CH₃COOH Bazik Bölge için: NH₃/NH₄Cl) hazırlandı. Bu çözeltiler 1 mL/dk akış hızı ile kolondan geçirildi. 20 mL 1 M HCl içerisinde hazırlanmış 1%'lik tiyoüre ile 1 mL/dk akış hızı ile elüe edildi. Üç tekrar çalışılarak bunların ortalamaları alındı ve geri kazanma değerleri hesaplandı. Geri kazanma değerleri Tablo 7.2'de verilmiştir. En yüksek geri kazanma değeri kantitatif olarak pH:4'de elde edildi.

Tablo 7.2. Pt-PVD polimeri ile platinin geri kazanma değeri üzerine pH'nın etkisi

pH	1	2	3	4	5	6	8
%Geri Kazanma ($\bar{x}_{ort} \pm SS$)	69.5 ± 3.9	72.4 ± 2.2	94.5 ± 0.2	99.4 ± 1.0	87.3 ± 6.6	84.3 ± 3.6	52.3 ± 7.0



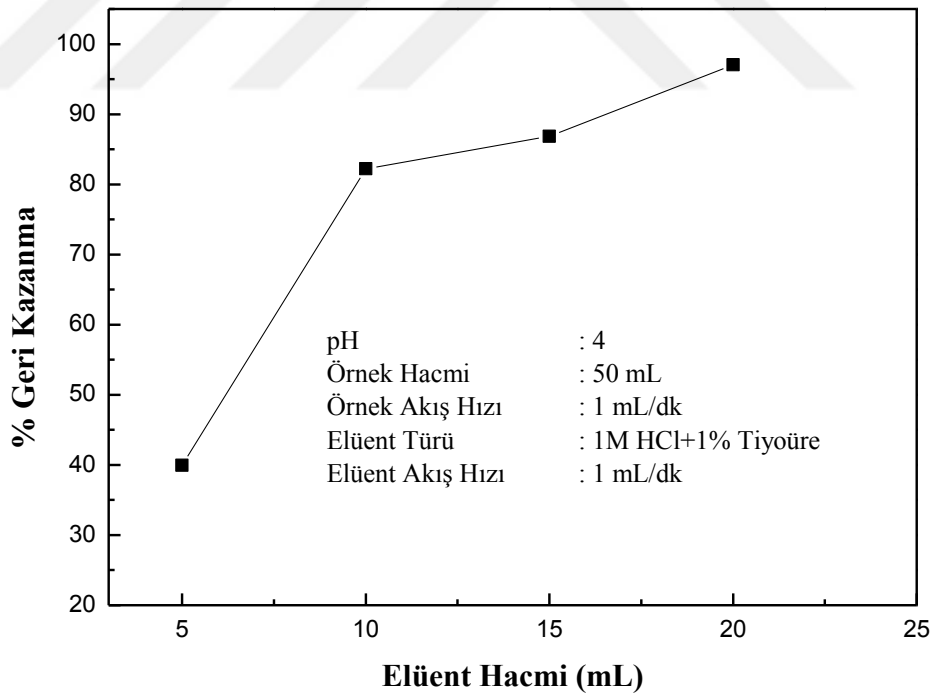
Şekil 7.6. Pt-PVD polimeri ile platinin geri kazanma değerleri üzerine pH'ın etkisi

7.6.2. Platinin Geri Kazanma Değerleri Üzerine Elüent Hacminin Etkisi

Platinin ayrılması ve zenginleştirilmesi için hazırlanan 50 mL 0.03 mg platin içeren model çözeltiler NaCH₃COO/CH₃COOH tampon çözeltisi kullanılarak pH:4'e tamponlandı. Bu çözeltiler 1 mL/dk akış hızı ile kolondan geçirildi ve değişik hacimlerde 1 M HCl içerisinde hazırlanmış 1%'lik tiyoüre, 1 mL/dk akış hızı ile elüe edildi. Üç tekrar çalışılarak geri kazanma değerleri hesaplandı. Geri kazanma değerleri Tablo 7.3'de verilmiştir. Platinin kantitatif geri kazanma değeri 20 mL elüent hacminde elde edildi.

Tablo 7.3. Pt-PVD polimeri ile platinin geri kazanma değerleri üzerine elüent hacminin etkisi

Elüent Hacmi (mL)	5	10	15	20
%Geri Kazanma ($\bar{x}_{ort} \pm SS$)	39.9±0.6	82.2±1.0	86.9±3.4	97.0±1.0



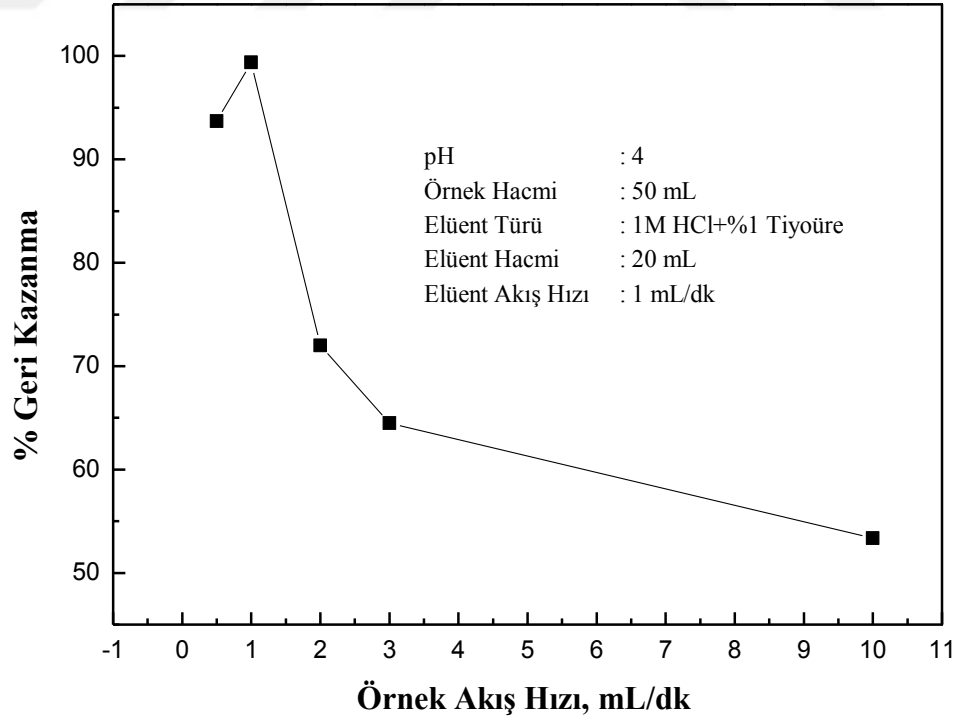
Şekil 7.7. Pt-PVD polimeri ile platinin geri kazanma değerleri üzerine elüent hacminin etkisi

7.6.3. Platinin Geri Kazanma Değerleri Üzerine Örnek Akış Hızı Etkisi

Platinin ayrılması ve zenginleştirilmesi için hazırlanan 50 mL 0.03 mg platin içeren model çözeltiler $\text{NaCH}_3\text{COO}/\text{CH}_3\text{COOH}$ tampon çözeltisi kullanılarak pH:4'e tamponlandı. Bu çözeltiler değişik akış hızları ile kolondan geçirildi ve 20 mL hacimde 1 M HCl içerisinde hazırlanmış 1%'lik tiyoüre, 1 mL/dk akış hızı ile elüe edildi. Üç tekrar çalışılarak geri kazanma değerleri hesaplandı. Geri kazanma değerleri Tablo 7.4'de verilmiştir. Platinin en uygun geri kazanma değeri 1 mL/dk olarak belirlendi.

Tablo 7.4. Pt-PVD polimeri ile platinin geri kazanma değeri üzerine örnek akış hızının etkisi

Örnek Akış Hızı, mL/dk	0.5	1.0	2.0	3.0	10.0
%Geri Kazanma ($\bar{x}_{\text{ort}} \pm \text{SS}$)	93.7 \pm 2.2	99.4 \pm 1.0	72.0 \pm 4.6	64.5 \pm 8.4	53.3 \pm 3.6



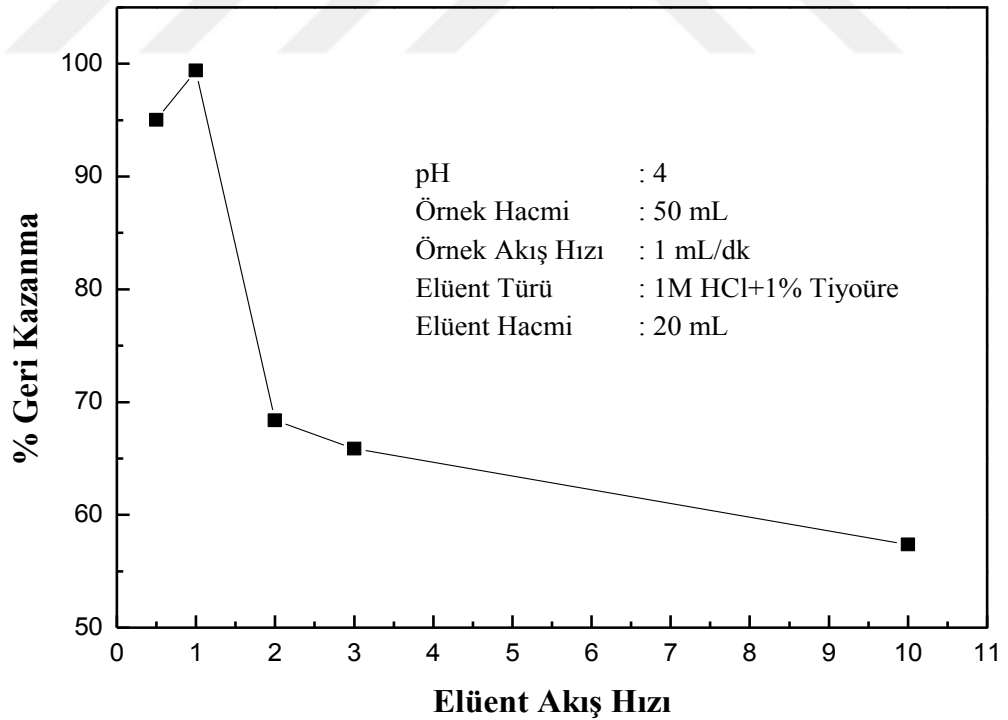
Şekil 7.8. Pt-PVD polimeri ile platinin geri kazanma değeri üzerine örnek akış hızının etkisi

7.6.4. Platinin Geri Kazanma Değerleri Üzerine Elüent Akış Hızı Etkisi

Platinin ayrılması ve zenginleştirilmesi için hazırlanan 50 mL 0.03 mg platin içeren model çözeltiler NaCH₃COO/CH₃COOH tampon çözeltisi kullanılarak pH:4'e tamponlandı. Bu çözeltiler 1 mL/dk akış hızı ile kolondan geçirildi ve 20 mL hacimde 1 M HCl içerisinde hazırlanmış 1%'lik tiyoüre ile değişik akış hızlarında elüe edildi. Üç tekrar çalışılarak geri kazanma değerleri hesaplandı. Geri kazanım değerleri Tablo 7.5'de verilmiştir. Platinin kantitatif olarak geri kazanılması için en uygun elüent akış hızı değeri 1 mL/dk olarak belirlendi.

Tablo 7.5. Pt-PVD polimeri ile platinin geri kazanma değeri üzerine elüent akış hızının etkisi

Elüent Akış Hızı, mL/dk	0.5	1.0	2.0	3.0	10.0
%Geri Kazanma (x _{ort} ±SS)	95.0±2.0	99.4±1.0	68.4±6.1	65.8±15.5	57.4±0.7



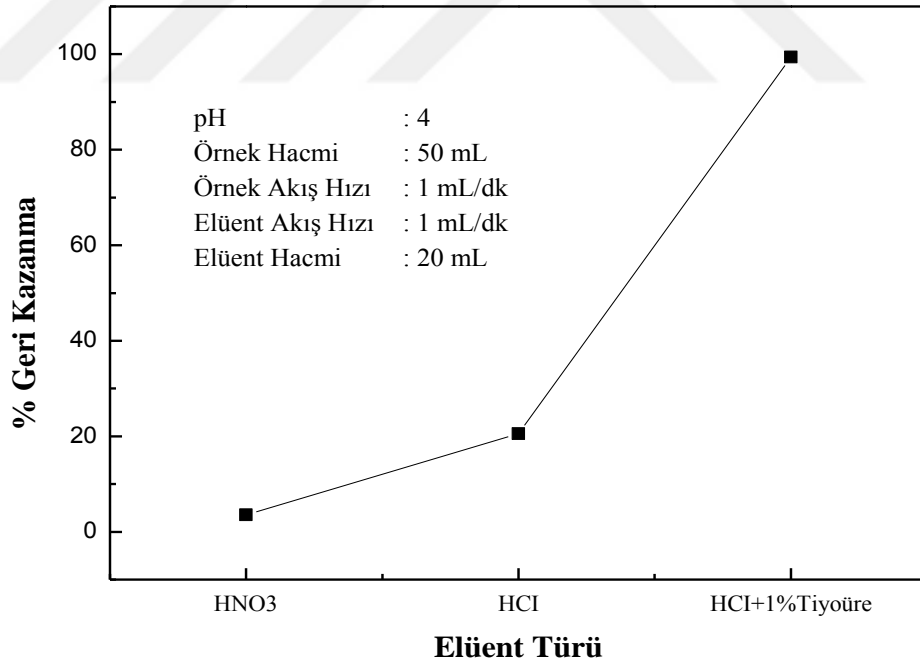
Şekil 7.9. Pt-PVD polimeri ile platinin geri kazanma değeri üzerine elüent akış hızının etkisi

7.6.5. Platinin Geri Kazanma Değerleri Üzerine Elüent Türünün Etkisi

Platinin ayrılması ve zenginleştirilmesi için hazırlanan 50 mL 0.03 mg platin içeren model çözeltiler $\text{NaCH}_3\text{COO}/\text{CH}_3\text{COOH}$ tampon çözeltisi kullanılarak pH:4'e tamponlandı. Bu çözeltiler 1 mL/dk akış hızı ile kolondan geçirildi ve değişik elüent türlerinde 1 mL/dk akış hızı ile elüe edildi. Üç tekrar çalışılarak geri kazanma değerleri hesaplandı. Geri kazanma değerleri Tablo 7.6'de verilmiştir. Platinin en yüksek geri kazanma değeri 1 M HCl içerisinde hazırlanmış 1%'lik tiyöüre ile elüsyonu sonucu elde edildi.

Tablo 7.6. Pt-PVD polimeri ile platinin geri kazanma değeri üzerine elüent türünün etkisi

Elüent Türü	1 M HNO_3	1 M HCl	1 M HCl+1% Tiyöüre
% Geri Kazanma ($\bar{x}_{\text{ort}} \pm \text{SS}$)	3.5 \pm 0.4	20.5 \pm 0.1	99.4 \pm 1.0



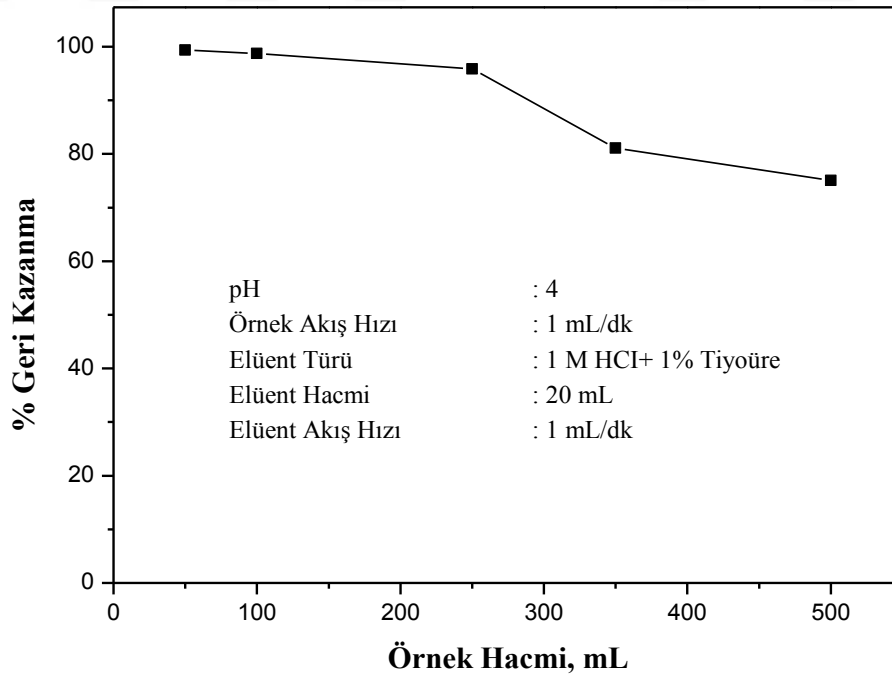
Şekil 7.10. Pt-PVD polimeri ile platinin geri kazanma değeri üzerine elüent türünün etkisi

7.6.6. Platinin Geri Kazanma Değerleri Üzerine Örnek Hacminin Etkisi

Platinin ayrılması ve zenginleştirilmesi için hazırlanan farklı hacimlerde 0.03 mg platin içeren model çözeltiler $\text{NaCH}_3\text{COO}/\text{CH}_3\text{COOH}$ tampon çözeltisi kullanılarak pH:4'e ayarlandı. Bu çözeltiler 1 mL/dk akış hızı ile kolondan geçirildi ve 20 mL hacimde 1 M HCl içerisinde hazırlanmış 1% tiyoüre ile 1 mL/dk akış hızı ile elüe edildi. Üç tekrar çalışılarak geri kazanma değerleri hesaplandı. Geri kazanma değerleri Tablo 7.7'de verilmiştir. Platinin geri kazanma değeri için 250 mL örnek hacmi değerine kadar kantitatif değerler elde edildi. Zenginleştirme faktörü 12,5 olarak belirlendi.

Tablo 7.7. Pt-PVD polimeri ile platinin geri kazanma değeri üzerine örnek hacminin etkisi

Örnek Hacmi ml	50	100	250	350	500
%Geri Kazanma ($\bar{x}_{ort} \pm SS$)	99.4 \pm 1.0	98.7 \pm 3.2	95.8 \pm 1.6	81.1 \pm 2.9	75.0 \pm 2.5



Şekil 7.11. Pt-PVD polimeri ile platinin geri kazanma değerleri üzerine örnek hacminin etkisi

7.6.7. Platinin Geri Kazanma Değerleri Üzerine Matriks Etkisi

Metal matriksi hazırlığı ve aynı anda içerdiği iyonların derişimleri aşığıdaki gibidir.

500 mL suda 1.3414 g $\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 1.2386 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.4196 g $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, 0.050 g Al, 0.1998 g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, 0.0999 g $\text{AuCl}_4\text{H} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ çözümlenerek hazırlandı. Metal matriksi çözeltilisi aşığıdaki oranlarda iyonlar içermektedir;

Tablo 7.8. Metal matriks bileşimi

İyon	Derişim mg/L
Cu^{2+}	1000
Ni^{2+}	500
Zn^{2+}	250
Al^{3+}	100
Pb^{2+}	250
Au^{3+}	100

Platinin geri kazanma değerleri üzerine matriks bileşenlerinin etkisini incelemek amacı yukarıda bileşimi verilen metal matriks kullanılarak 50 mL hacimde 0.03 mg platin içeren model çözeltiler hazırlandı ve $\text{NaCH}_3\text{COO}/\text{CH}_3\text{COOH}$ tampon çözeltilisi kullanılarak pH 4'e ayarlandı. Bu çözeltiler 1 mL/dk akış hızı ile kolondan geçirildi ve 20 ml hacimde 1 M HCl içerisinde hazırlanmış 1% tiyoüre ile 1 mL/dk akış hızı ile elüe edildi. Üç tekrar çalışılarak geri kazanma değerleri hesaplandı. Geri kazanma değerleri Tablo 7.9' de verilmiştir.

Tablo 7.9. Pt-PVD polimeri ile platinin geri kazanma değerleri üzerine metal matriksinin etkisi

Matriks Bileşimi	Metal Matriksi
%Geri Kazanım ($\bar{x}_{\text{ort}} \pm \text{SS}$)	97.2±1.0

7.6.8. Gözlenebilme Sınırı

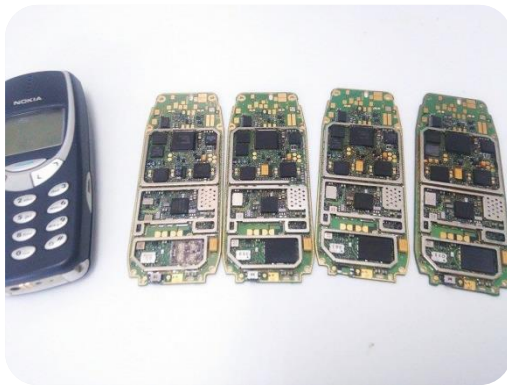
Belirlenen optimum şartlardan sonra geliştirilen yöntemin gözlenebilme sınırını incelemek amacıyla hazırlanan model çözeltiler, Pt-PVD dolgulu kolondan geçirilip zenginleştirme işlemleri uygulandı. Elde edilen sonuçlar Tablo 7.10'da verilmiştir. Gözlenebilme sınırı değerleri $x = \bar{x}_{k\ddot{o}r} + 3SD_{k\ddot{o}r}$ formülü zenginleştirme faktörü (ZF) kullanılarak hesaplandı.

Tablo 7.10. Gözlenebilme sınırını (DL).

Analit	DL, $(X_{ort} + 3SD)/ZF$ $\mu\text{g/L}$	N
Pt(IV)	22.45	21

7.6.9. Örnek Uygulaması

Kullanım ömrünü tamamlamış Nokia 3310 telefonlar(4 adet) plastik kısımlarından ayrılarak kart kısmı(71,7846 g) alındı. Ayrılan kartlar öğütüldü ve öğütme sonrası asit (HNO_3) işlemine tabi tutuldu ve süzme yapıldı. Bu işlem 2 kez gerçekleştirildi. Süzme sonucu kalan katı kısmın üzerine kral suyu($\text{HNO}_3:3\text{HCl}$) eklendi. Kral suyunda çözünen kartların süzülerek süzüntüsü alındı. Platinin ayırma ve zenginleştirilmesi gerçekleştirilerek tayini yapıldı. Aynı işlemler bilgisayar kartları için uygulandı. Bu amaçla 100 mL hacminde 3 tekrar çalışma yapıldı ve yöntemin geri kazanma uygulamasının yapılabilmesi amacı ile 0.4 mg ve 0.8 mg platin ilave edilerek geri kazanım değerleri belirlendi.



Şekil 7.12. Kullanım ömrünü tamamlamış Nokia 3310 telefon kartları ve masaüstü bilgisayar baskılı devre kartları

Tablo 7.11. PCB örneklerinde platin tayini ve geri kazanma değerleri

Örnek	Analit	Eklenen µg/L	Bulunan µg/L	%G.K.
		0	GSA*	-
Nokia 3310	Pt(IV)	400.0	390.0±5.0	97.3±1.2
		800.0	780.6±16.6	98.4±0.7
		0	GSA*	-
Bilgisayar PCB	Pt(IV)	400.0	402.6±18.2	100.7±4.6
		800.0	795.8±11.4	99.49±1.4

*GSA: Gözlenebilme Sınırı Altında

7.6.10. Tekrarlanabilirlik

50 mL'lik model çözeltiler optimize edilen parametrelere göre Pt-PVD dolgulu kolondan geçirilerek yöntemin tekrarlanabilirliği araştırıldı. Sonuçlar Tablo 7.12'de görülmektedir.

Tablo 7.12. Yöntemin tekrarlanabilirliği

Pt(IV)	% BSS*
	0.16

* Bağıl Standart Sapma, N = 7

7.6.11. Kapasite Çalışması

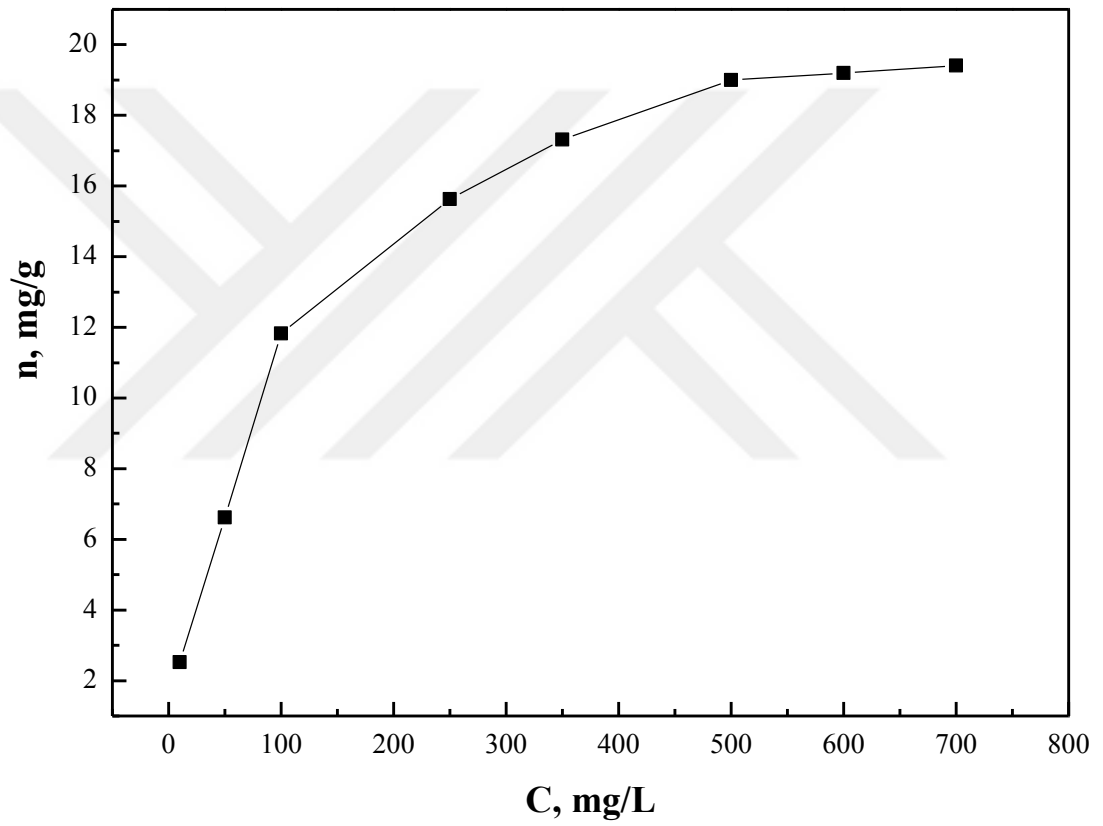
Pt(IV) Elementinin Adsorpsiyon İzotermi

50 mL lik çözeltideki elementin artan derişimlerine göre 1 g polimerin şelatlaştırdığı Pt(IV) miktarı Tablo 7.13'de görülmektedir.

Tablo 7.13. Polimerin gram başına şelatlaştırdığı Pt(IV) miktarı.

C, mg/L	10	50	100	250	350	500	600	700
n ±SD, mg/g	2.5 ±0.1	6.6 ±0.1	11.8 ±0.1	15.6 ±0.5	17.3 ±0.3	18.9 ±0.1	19.2 ±0.2	19.4 ±0.5

Pt(IV) için çalışılan adsorpsiyon izotermi Şekil 7.8’de görülmektedir.

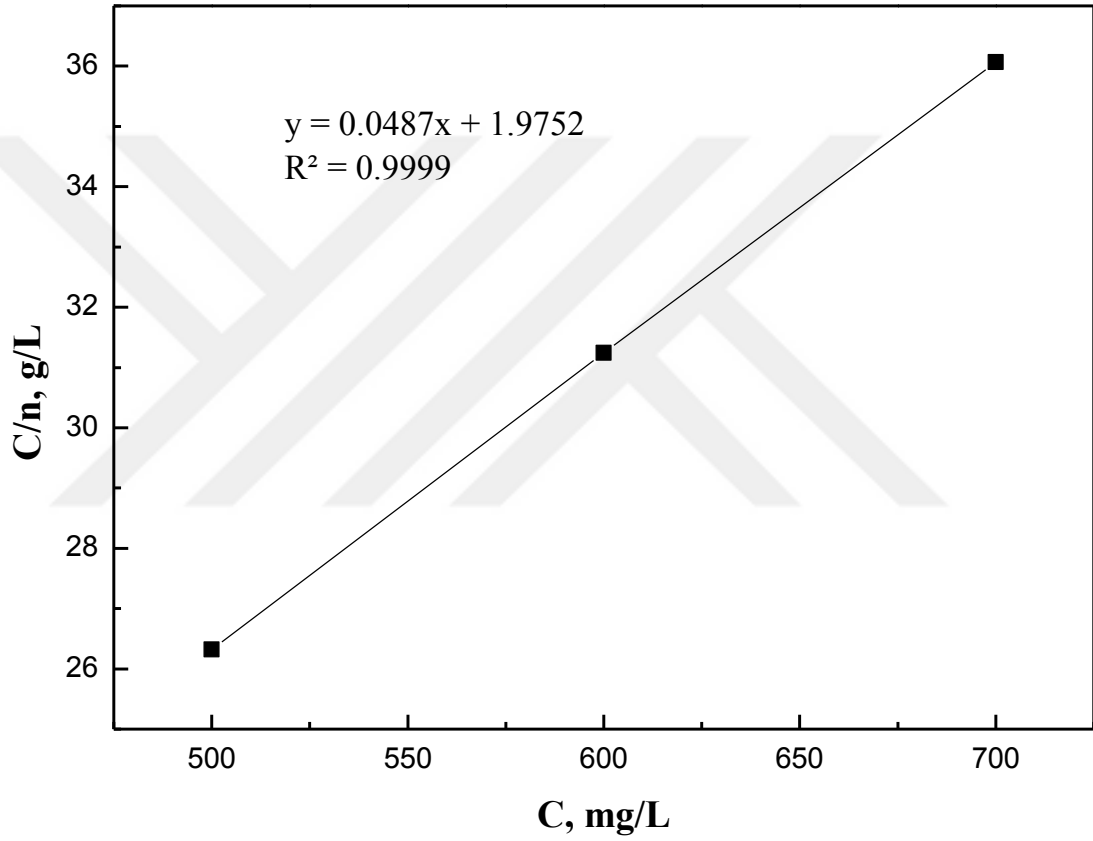


Şekil 7.13. Pt(IV) iyonu için adsorpsiyon izotermi

Grafik Langmuir izotermiyle uyumludur. Langmuir doğrusu Şekil 7.14’de ve Pt(IV)’ün artan derişimlerine karşı polimerde adsorplanmayan miktarları Tablo 7.14’de gösterilmiştir;

Tablo 7.14. Pt(IV) için Langmuir doğrusu

C, mg/L	500	600	700
C/n, g/L	32.92	39.06	45.10



Şekil 7.14. Pt(IV) için Langmuir doğrusu

$$C/n = 1/nmK + (1/nm)C \quad (y = a + bx)$$

Adsorpsiyon kapasitesi: $nm = 1/b$, $nm = 1/0.0487 = 20.5 \text{ mg/g}$

Bağlanma denge sabiti: $K = 0.0057 \text{ L/mg}$

8.SONUÇ VE YORUM

Tez çalışmasında poli(pirolobenzometakrilamid-co-4-vinilpridin-co-divinilbenzen) (Pt-PVD)kopolimeri ve baskılı olmayan nonimprinted polimer sentezlendi ve karakterize edildi.

Sentezlenen bileşikler FT-IR spektrometri ve elementel analiz gibi spektroskopik ve enstrümantal teknikler kullanılarak karakterize edildi ve yüzey morfolojisi için SEM görüntüleri alındı.

Yapılan çalışmalar sonucunda sentezlenen baskılı polimerin platin zenginleştirilmesi amacıyla katı faz ekstraksiyonunda adsorban olarak kullanımı araştırıldı ve bu amaçla gerekli parametreler incelenerek optimize edildi. Optimum şartlar Tablo 8.1’de verildi.

Tablo 8.1. Geliştirilen yöntem için belirlenen optimum deneysel parametreler

Parametre	Pt-PVD kopolimeri
pH	4
Örnek Akış Hızı	1 mL/dk
Elüent Akış Hızı	1mL/dk
Elüent Türü	1 M HCl:1% Tiyöre
Elüent Hacmi	20 mL
Örnek Hacmi	250 mL

Optimum parametreler belirlendikten sonra baskılı olmayan nonimprinted polimere uygulandı ve geri kazanma değeri 31.50 ± 3.9 olarak bulundu. Bu ise baskılanmanın net olarak etkisini göstermektedir.

Sentezlenen polimerin analitik parametreleri belirlenerek Tablo 8.2’ de verildi.

Tablo 8.2. Analitik performanslar

PARAMETRE	Pt-PVD kopolimeri
Adsorpsiyon kapasitesi	20.5 mg/g
Zenginleştirme faktörü	12.5
Gözlenebilme sınırı	22.45 µg/L
Matriks etkisi	1000 ppm Cu; 500 ppm Ni; 250 ppm Zn; 100 ppm Al; 250 ppm Pb; 100 ppm Au

Ayrıca polimerin literatürde verilen bazı çalışmalarla kıyaslandığında birbirlerine göre çeşitli üstünlükleri olduğu görüldü.

Tablo 8.3. Literatürde mevcut değerlerle karşılaştırma

Adsorban	Gözlenebilme sınırı(µg/L)	Adsorpsiyon Kapasitesi(mg/g)	
Dowex 50Wx8	35 µg/L	129.9 mg/g	[57]
Fe ₃ O ₄ nano partiküler	-	13.26 mg/g	[58]
Ethyl-3-(2-aminoethylamino)-2-chlorobut-2-enoate modified activated carbon	9 µg/L	126 mg/g	[59]
Dowex 1-X8	110 µg/L	-	[60]
Pt-PVD kopolimeri	22.45 µg/L	20.5mg/g	Bu çalışma

Sentezlenen polimer için optimum parametreler belirlendikten sonra optimum şartlarda Nokia 3310 ve bilgisayar kartı örnekleri uygulandı. Sonuçlar Tablo 7.11’de verildi.

Bu çalışma sonucunda yüksek ekonomik değere sahip platinin adsorpsiyonu için platine özgü bir polimer sentezlenerek yeni bir katı faz ekstraksiyon yöntemi geliştirildi. Yöntem yoğun matrikse sahip elektronik atıklarda başarıyla uygulandı. Ayrıca yönteme ait analitik performanslarda tespit edildi.



KAYNAKLAR

- 1- Kılıç, Y., Platin ve Paladyum Çözümleme ve Pt-Pd Alaşımlarından Saf Metal Üretimi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, İstanbul, 2014.
- 2- Erdoğan, M., Katı Faz Özütlemesi(SPE) Tekniği Kullanılarak Bazı Su ve Gıda Örneklerinde Alüminyumun Ayrılması/Zenginleştirilmesi ve Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi ile Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Ahi Evran Üniversitesi, Kırşehir, 2015.
- 3- Soysal, M., Bazı Pestisitler ile Organik Moleküllerin Voltametrik Tayini İçin Molekül Baskılı Polimer Esaslı Sensörlerin Geliştirilmesi, Doktora Tezi, Adnan Menderes Üniversitesi, Aydın,2013.
- 4- Topalak, Z., Katı Faz Ekstraksiyonu ile Metal Önderiştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 2012.
- 5- Kan F., Afyon Manda Kaymağı ve Kaymakaltı Sütlerinde Bazı Ağır Metallerin ICP-MS ile Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Afyonkarahisar, 2015.
- 6- Yapıcı, E., Elektronik Atıklardan Değerli Metallerin Biyosorpsiyon Yoluyla Geri Kazanımı, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Anadolu Üniversitesi, Eskişehir, 2016.
- 7- Morcalı, M., H., Nikel Sülfür Ateş Analizi Metodu İle Katalitik Konvertörlerdeki Platin, Paladyum ve Rodyum Metallerinin Tayini ve Metodun Optimizasyonu, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, 2014.
- 8- BouzBouz S., Sanselme M. “A rapid and efficient synthesis of a new pyrrolbenzodiazocines via an intramolecular Friedel–Crafts reaction”, Tetrahedron Letters 50, 5884–5887, 2009.
- 9- Akmirza, U., Hurda Katalitik Konvertörlerden Hidrometalurjik Yöntemler ile Platin, Paladyum ve Rodyumun Geri Kazanımı ve Optimizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, İstanbul, 2015.
- 10- Güney, E., Piridin Bazlı N-Heterosiklik Ligantlar İçeren Palladyum(II) Ve Platin(II) Sakkarinat Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Özellikleri, Doktora Tezi, Uludağ Üniversitesi, Bursa, 2011.
- 11- USGS Mineral Commodity Specialist Platinum-Group Metals Statistics and Information, <https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/2017/mcs2017.pdf>, June 2017.
- 12- The statistics portal, <https://www.statista.com/statistics/271231/use-of-platinum/>, June 2017.
- 13- Kızılaslan, E., Katalitik Konvertörlerden Platin Geri Kazanımı ve Optimizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, İstanbul, 2008.

- 14-** Özadam, S., Uşak Yöresi Altın Cevherinde Değerli Metal Analizleri , Yüksek Lisans Tezi, Dumlupınar Üniversitesi, Kütahya, 2009.
- 15-** Leśniewska, B., et al., Selective Solid Phase Extraction Of Platinum on an İon İmprinted Polymers For its Electrothermal Atomic Absorption Spectrometric Determination in Environmental Samples, *Microchim Acta*, 175:273–282, 2011.
- 16-** Plantz, M. R., et al., Separation of Trace Metal Complexes for Analysis of Samples of High Salt Content by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, *Analytical Chemistry*, 61, 149, 1989.
- 17-** Elçi, L., et al., Separation of gold, palladium and platinum from metallurgical samples using an Amberlite XAD-7 resin column prior to their Atomic Absorption Spectrometric Determinations. *Analytical Sciences*, 19, 12, 1621-1624, 2003.
- 18-** Alonso Castillo M. L., et al., Multi-Element Determination of Pt, Pd and Ir Traces in Environmental Samples by ICP-MS after Pre-Concentration, *Talanta*, 99, 853–858, 2012.
- 19-** Niemelä, M., et al., Determination of platinum and rhodium in dust and plant samples using microwave-assisted sample digestion and ICP-MS, *Analytica Chimica Acta*, 521, 137–142, 2004.
- 20-** Arslan, T., Değerli Metal İyonlarının Önderiştirilmesi ve Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi İle Tayinleri, Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi, 2013.
- 21-** İnce, M., Ultra Eser Düzeydeki Ağır Metallerin Amberlite-XAD ile Önderiştirilmesi Ve Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresiyle Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, Elazığ, 2005.
- 22-** Turan, Ş., Şelat Yapıcı Polimer ve Katı Faz Ekstraksiyonu ile Bazı Ağır Metal İyonlarının Zenginleştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 2013.
- 23-** Çelebi, H., *Anoxybacillus kamchatkensis* subs. *assaccharedens* (KG8), Tutturulmuş Amberlit XAD-4 Kullanarak Katı Faz Ekstraksiyonu İle Zn (II) ve Mn (II) İyonlarının FAAS ile Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Dicle Üniversitesi, Diyarbakır, 2013.
- 24-** Çetin, V., Amberlite XAD-1180 / Titosalisilik Asit Şelat Yapıcı Reçine ile Katı Faz Ekstraksiyonu Sonrası Bazı Eser Metallerin FAAS ile Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 2006.
- 25-** Yener, İ., *Anoxybacillus* sp. SO-B1 Bakterisi ile Modifiye Edilmiş Amberlit XAD-16 Reçinesi Kullanılarak Th(IV) ve Ce(III) İyonlarının Katı Faz Ekstraksiyonu, Zenginleştirilmesi ve ICP-OES ile Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Dicle Üniversitesi, Diyarbakır, 2011.

- 26-** Akalın, Ç., Katı Faz Ekstraksiyonu İle Ponceau 4R ve Sudan Orange G Boyalarının Zenginleştirilmesi ve Spektrofotometrik Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Nevşehir Üniversitesi, Nevşehir , 2012.
- 27-** Soysal, E., S., Katı Destek Üzerine İmmobilize Edilmiş Bazı Bakteriler ile Ağır Metal İyonlarının Ayırma ve Deriştirme Şartlarının Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Adnan Menderes Üniversitesi, Aydın, 2009.
- 28-** Hazer, O., Yeni Şelat Yapıcı Reçine Sentezleri ve Uranyum Zenginleştirilmesinde Uygulanması, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 2008.
- 29-** Saatci, A., D., Eser Elementlerin Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi ile Tayininde Modifiye Edilmiş Nano Malzemelerle Ayrılması ve Zenginleştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, 2011.
- 30-** Eşer, S., *Salinivibrio Sharmensis* Tutturulmuş Amberlit XAD-4 Kullanarak Katı Faz Ekstraksiyonu ile Cd(II) ve Ni(II) İyonlarının FAAS ile Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Dicle Üniversitesi, Diyarbakır, 2012.
- 31-** Vallano, P.T., Remcho, V.T., 2000. Highly Selective Separations by Capillary Electrochromatography: Molecular Imprint Polymer Sorbents. *J. Chromatography A*, 887, 125-135.
- 32-** Yolcu, Z., Vinil Grubu İçeren Cu(II) ve Zn(II) Komplekslerinin Sentezlenmesi ve Bazı Polimerlerinin Metal İyon Baskılama Özelliklerinin Araştırılması, Doktora Tezi, Ondokuzmayıs Üniversitesi, Samsun, 2011.
- 33-** Yılmaz, F. T. Yeni Nesil İyon Baskılı Polimerik Oksim Adsorbentlerin Sentezini(II) ve Cu(II) İyonlarına olan İlgisinin ICP-OES ile Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Sütçü İmam Üniversitesi, Kahramanmaraş, 2012.
- 34-** Branger, C., et al., Recent Advances on İon-İmprinted Polymers, Reactive & Functional Polymers, 73, 859–875, 2013.
- 35-** Nishide, H., et al., Selective adsorption of metal ions on crosslinked poly(vinylpyridine) resin prepared with a metal ion as a template. *Chem. Lett.*, 5, 169-174, 1976.
- 36-** Sözen, E., Zn(II) İyon Baskılanmış Polimer ve Analitik Uygulaması, Yüksek Lisans Tezi, Adnan Menderes Üniversitesi, Aydın, 2014.
- 37-** Denizli, A., et al., Binding Behavior of Fe³⁺ Ions on Ion-Imprinted Polymeric Beads for Analytical Applications, *J. Appl. Polym. Sci.*, 101, 3520-3528, 2006.
- 38-** Prasada, Rao, T., et al., Metal Ion-İmprinted Polymers—Novel Materials for Selective Recognition of Inorganics, *Analytica Chimica Acta*, 578, 105–116, 2006.

- 39-** Prasada Rao, T., et al., Tailored Materials for Preconcentration or Separation of Metals by Ion-Imprinted Polymers for Solid-Phase Extraction (IIP-SPE), Trends in Analytical Chemistry, 23, 28-35, 2004.
- 40-** Pyrzyńska, K., Recent Advances in Solid-Phase Extraction of Platinum and Palladium, Talanta, 47, 841–848, 1998.
- 41-** Akbulut M., Radyasyonla Başlatılan Aşılama ve Polimerizasyon Yöntemleri ile Atrazin Baskılı Polimerlerin Hazırlanması, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara, 2013.
- 42-** Çubuk Demiralay, E., Nikel Baskılanmış Monolitik Kolonlar, Doktora Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Isparta, 2007.
- 43-** Danacı, S., Toryuma Seçici İyon Baskılı Polimerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi, İzmir, 2013.
- 44-** Caner, M., ICP-MS ile Demir Analizlerindeki Girişim Etkilerinin Gıda, Cam ve Su Örneklerinde İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, 2014.
- 45-** Seven Erdemir, Ü., Gıda Ve Yağmur Suyu Örneklerinde Mangan ile Bakır Türleştirmesi/Fraksiyonlaması ve HPLC-ICP-MS Tekniği, Doktora Tezi, Uludağ Üniversitesi, Bursa, 2013.
- 46-** Uyar, A., Zonguldak İlindeki İnsanların Saç ve Tırnak Örnekleri Üzerinden Toplam Arsenik Konsantrasyonlarının Endükif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi (ICP-MS) Kullanılarak Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Bülent Ecevit Üniversitesi, Zonguldak, 2013.
- 47-** <http://eecelabs.seas.wustl.edu/ICP-MS.aspx>, 2017.
- 48-** Güzelsoy, A.,N., ICP-MS ile Bazı Gıda Takviyelerinde Element Analizleri ve Analitik Problemler, Yüksek Lisans Tezi, Uludağ Üniversitesi, Bursa, 2013.
- 49-** Yumuşakbaş H., Malatyanın Farklı Yörelerinde Yetiştirilen Bazı Kırmızı Renkli Meyvelerin Mineral Madde Miktarlarının ICP (İndüksiyonla Eşleşmiş Plazma) ile Tayini ve Yöntemin Validasyonu Üzerine Çalışmalar, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya, 2013.
- 50-** Atasoy Kocatüfek, Ö., Baskılı Devre Kartlarından Kıymetli Metal Geri Kazanımında Ergitme Şartlarının İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul, 2012.
- 51-** Çiftlik S. ve ark., Elektrikli ve Elektronik Atıkların (E-Atık) Yönetimi, Ekonomisi ve Metal Geri Kazanım Potansiyeli Bakımından Değerlendirilmesi, Türkiye’de Katı Atık Sempozyumu, Türkay 2009.

- 52-** Yazıcı, E.,Y., Elektronik Atıklardan Metallerin Fiziksel ve Hidrometalurjik Yöntemlerle Geri Kazanımı, Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Trabzon, 2012.
- 53-** Kamanlı, A., Ankara Büyükşehir Belediyesi Sınırları İçinde Oluşan Ambalaj Atıkları ile Elektrikli ve Elektronik Atıkların Belirlenmesi Ve Ekonomik Analizi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Ankara, 2013.
- 54-** Kaya M. Recovery of Metals And Nonmetals From Electronic Waste By Physical and Chemical Recycling Processes, Waste Management, 57, 64–90, 2016.
- 55-** Ay E., Atık Elektrikli ve Elektronik Eşyaların Geri Kazanımının Değerlendirilmesi ve Samsun İlinde Seçilen Pilot Bir Bölgede Uygulanması, Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Samsun, 2012.
- 56-** Jian Y., et al, Synthesis and Selective Sorption Behavior of Pt(IV) Ion-Imprinted Polymer Particles, Industrial & Engineering Chemistry Research, 53,13340–13347,2014.
- 57-** Hubicki, Z., et al, Ion Exchange Method for Removal and Separation of Noble Metal Ions, Journal of Hazardous Materials,136, 770– 775, 2006.
- 58-** Uhedia, A., et al, Sorption of palladium(II), rhodium(III), and platinum(IV) on Fe₃O₄ nanoparticles, Journal of Colloid and Interface Science, 301, 402-408, 2006.
- 59-** Z., Tu, et al, Selective solid-phase extraction and separation of trace gold, palladium and platinum using activated carbon modified with ethyl-3-(2-aminoethylamino)-2-chlorobut-2-enoate, Microchim Acta, 173, 231–239, 2011.
- 60-** Jarvis, I., et al, Assessment of Dowex 1-X8-based Anion-exchange Procedures for the Separation and Determination of Ruthenium, Rhodium, Palladium, Iridium, Platinum and Gold in Geological Samples by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, Analyst, 122, 19–26, 1997.

ÖZGEÇMİŞ

1991 yılında Kayseri’de doğan Merve PELTEK, öğrenimini sırasıyla Taşhan İlköğretim Okulu ve Necati Kurmel Lisesinde tamamlamıştır. 2009 yılında kazandığı Bozok Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünü 2013 yılında başarıyla bitirmiştir.

2013 yılında yüksek lisans eğitimine Bozok Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında başlamıştır. Doç. Dr. Orhan HAZER danışmanlığında hazırladığı “Platin İyon Baskılı Polimer Sentezi ve Elektronik Atıklarda Uygulamaları” başlıklı tezi ile 2017 yılında mezun olmuştur.

İletişim Bilgileri

Adres: Kayseri /Yahyalı/ Taşhan Mahallesi

Telefon: 05459407294

E-posta: mervepeltek_38@hotmail.com