

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**LİNEER ALKİL TRİAMİNLERDE AZOT ATOMLARI
ARASINDAKİ ZİNCİR UZUNLUĞUNUN ANYONİK PLATİN(IV)
İYONLARININ ADSORPSİYONU ÜZERİNE ETKİSİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Fatih BİLGİN

Kimya Anabilim Dalı

Analitik Kimya Bilim Dalı

OCAK 2023

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**LİNEER ALKİL TRİAMİNLERDE AZOT ATOMLARI
ARASINDAKİ ZİNCİR UZUNLUĞUNUN ANYONİK PLATİN(IV)
İYONLARININ ADSORPSİYONU ÜZERİNE ETKİSİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Fatih BİLGİN

Kimya Anabilim Dalı

Analitik Kimya Bilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Mustafa İMAMOĞLU

OCAK 2023

Fatih BİLGİN tarafından hazırlanan “Lineer Alkil Triaminlerde Azot Atomları Arasındaki Zincir Uzunluğunun Anyonik Platin(IV) İyonlarının Adsorpsiyonu Üzerine Etkisi” adlı tez çalışması 19.01.2023 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Analitik Kimya Bilim Dalı’nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

Jüri Başkanı : **Prof. Dr. Mustafa İMAMOĞLU** (Danışman)
Sakarya Üniversitesi

Jüri Üyesi : **Prof.Dr. Mustafa GÜLFEN**
Sakarya Üniversitesi

Jüri Üyesi : **Dr. Öğretim Üyesi Hülya DEMİRHAN**
Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi



ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Lisansüstü Eğitim-Öğretim Yönetmeliğine ve Yükseköğretim Kurumları Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesine uygun olarak hazırlamış olduğum “LİNEER ALKİL TRİAMİNLERDE AZOT ATOMLARI ARASINDAKİ ZİNCİR UZUNLUĞUNUN ANYONİK PLATİN(IV) İYONLARININ ADSORPSİYONU ÜZERİNE ETKİSİ” başlıklı tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın tüm aşamalarında yukarıda belirtilen yönetmelik ve yönergeye uygun davrandığımı, tezin içerdiği yenilik ve sonuçları başka bir yerden almadığımı, tezde kullandığım eserleri usulüne göre kaynak olarak gösterdiğimi, bu tezi başka bir bilim kuruluna akademik amaç ve unvan almak amacıyla vermediğimi ve 20.04.2016 tarihli Resmi Gazete’de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince Sakarya Üniversitesi’nin abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Enstitü tarafından belirlenmiş ölçütlere uygun rapor alındığını, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun ortaya çıkması halinde doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi beyan ederim.

19/01/2023

Fatih BİLGİN



TEŞEKKÜR

Yüksek lisans öğrenimim ve tez çalışmalarım boyunca benden değerli bilgilerini esirgemeyen, bana her zaman ve her konuda destek olan değerli danışman hocam sayın Prof. Dr. Mustafa İMAMOĞLU'na teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans eğitimim boyunca bilgi ve tecrübelerini paylaşan Sakarya Üniversitesi Kimya Bölümü'nün tüm öğretim üyelerine teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca bu çalışmayı BAPK-2021-7-24-58 nolu proje ile destekleyen Sakarya Üniversitesine teşekkür ederim.

Hayatım boyunca desteklerini bir an olsun esirgemeyen ve bugünlere gelmeme vesile olan aileme, yüksek lisans eğitim boyunca benden desteğini esirgemeyen değerli eşime ve hayatıma katmış olduğu mutluluktan ötürü kızıma sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Fatih BİLGİN



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ	v
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
SİMGELER	xiii
TABLO LİSTESİ	xv
ŞEKİL LİSTESİ	xviii
ÖZET	xix
SUMMARY	xxi
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR ÖZETİ	5
3. MATERYAL VE METOD	17
3.1. Kullanılan Cihazlar	17
3.2. Kullanılan Kimyasallar	18
3.3. DeneySEL Yöntem	19
3.3.1. Bis(3-aminopropil)amin bağlı silika jel sentezi	19
3.3.2. Dietilentriamin bağlı silika jel sentezi	20
3.3.3. Kesikli adsorpsiyon deneyleri	20
3.3.4. Kolon katı faz ekstraksiyonu ile zenginleştirme prosedürü	21
4. SONUÇLAR	25
4.1. Saf Ve Modifiye Silika Jellerde Elementel Analiz	25
4.2. Saf ve Modifiye Silika Jellerin İnfrared Spektrumları	25
4.3. Kesikli Adsorpsiyon Çalışmaları	28
4.3.1. Asit derişiminin Pt(IV) adsorpsiyonuna etkisi	28
4.3.2. Klorür derişiminin Pt(IV) adsorpsiyonuna etkisi	29
4.3.3. Karıştırma süresinin etkisi	31
4.3.4. Pt(IV) başlangıç derişiminin etkisi	32
4.3.5. Pt(IV) iyonlarının adsorpsiyon kinetiğı	34
4.3.6. Pt(IV) iyonlarının adsorpsiyon dengesi	37
4.4. Kolon Çalışmaları	42
4.4.1. Elüentin etkisi	42
4.4.2. Numune akış hızının etkisi	44
4.4.3. Numune hacminin etkisi	44
4.4.4. Matriks iyonlarının etkisi	45
5. TARTIŞMA VE ÖNERİLER	47
KAYNAKLAR	49
ÖZGEÇMİŞ	55



KISALTMALAR

APDEMS	: 3-aminopropil(dietoksi)metilsilan
AV	: Adsorptif voltametriye
BAPA-SG	: Bis(3-aminopropil)amin bağlı silika jel
BSS	: Bağlı standart sapma
DETA-SG	: Dietilentriamin bağlı silika jel
EDS	: Enerji dağılımlı spektroskopi
ETA-AAS	: Elektro-termal atomik absorpsiyon spektrometresi
FAAS	: Alevli atomik absorpsiyon spektrometresi
FE-SEM	: Alan emisyon taramalı elektron mikroskobu
FT-IR	: Fourier dönüşümlü infrared spektrometresi
GFAAS	: Grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometresi
HNATR	: 5-(2-hidroksi-5-nitrofenilazo)tiyorodanin
ICP-MS	: İndüktif eşleşmiş plazma kütle spektroskopisi
ICP-OES	: İndüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektroskopisi
MGO	: Manyetik grafen oksit
NAA	: Nötron aktivasyon analizi
PABA-SG	: Poli(m-aminobenzoik asit) bağlı silika jel
PEI	: Polietilenimin
PGE	: Platin grup elementleri
PGM	: Platin grup metalleri
PMs	: Değerli metaller
PSTH	: 1,5-bis(2-piridil)-3-sülfofenil metilen tiyokarbono-hidrazid
PVC	: Polivinil klorür
SPE	: Katı faz ekstraksiyonu
TG	: Termogravimetri
USEPA	: Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı
X-RAY	: X-ışını floresans spektrometresi
XRD	: X-ışını kırınımı



SİMGELER

% R	: % Geri kazanım
% T	: % Geçirgenlik
°C	: Santigrad derece
µg	: Mikrogram
C_e	: Çözeltide adsorplanmadan kalan Pt(IV) derişimi (mg/L)
C_{el}	: Elüatta bulunan Pt(IV) derişimi (mg/L)
C_o	: Çözeltideki Pt(IV) iyonlarının başlangıç derişimi (mg/L)
C_s	: Numunede bulunan Pt(IV) derişimi (mg/L)
dk.	: Dakika
L	: Litre
m	: Modifiye silika jelin miktarı (g)
M	: Molarite
mL	: Mililitre
ng	: Nanogram
q_e	: Adsorban üzerinde adsorplanan Pt(IV) miktarı (mg/g)
V	: Pt(IV) içeren numune çözeltisinin hacmi (L)
V_{el}	: Elüat hacmi (L)
V_s	: Numune çözeltisinin hacmi (L)



TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 3.1. FAAS ile Pt(IV) derişimi ölçüm koşulları.	17
Tablo 3.2. ICP-MS Pt(IV) derişimi ölçüm koşulları	18
Tablo 4.1. Bis(3-aminopropil)amin bağı silika jel ve dietilentriamin bağı silika jelde C, H ve N miktarları.	25
Tablo 4.2. Pt(IV) iyonlarının adsorpsiyonuna hidronyum derişiminin etkisi.	28
Tablo 4.3. Pt(IV) iyonlarının adsorpsiyonuna klorür derişiminin etkisi.	30
Tablo 4.4. Pt(IV) iyonlarının adsorpsiyonuna karıştırma süresinin etkisi.	31
Tablo 4.5. Pt(IV) iyonlarının adsorpsiyonuna Pt(IV) başlangıç derişiminin etkisi... 33	
Tablo 4.6. Pt(IV) iyonlarının modifiye silika jeller ile adsorpsiyonu için sahte birinci dereceden ve sahte ikinci derece denklemlerin sabitleri.	37
Tablo 4.7. Bis(3-aminopropil)amin bağı silika jel ve dietilentriamin bağı silika jel üzerinde Pt(IV) iyonlarının adsorpsiyonu için Freundlich ve Langmuir izoterm sabitleri.....	42
Tablo 4.8. Pt(IV) geri kazanımına elüent çözeltisinin etkisi.	43
Tablo 4.9. Pt(IV) geri kazanımına numune akış hızının etkisi.....	44
Tablo 4.10. Pt(IV) geri kazanımına numune hacminin etkisi.	45
Tablo 4.11. Pt(IV) geri kazanımına matriks iyonlarının etkisi.....	46
Tablo 5.1. Modifiye silika jellerin Pt(IV) adsorpsiyon kapasitesinin diğ adsorbanlarla karşılaştırılması.....	48



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 3.1. 3-kloro propil grubu bağlı silika jel sentez reaksiyonu	19
Şekil 3.2. Bis(3-aminopropil)amin ile 3-kloropropil bağlı silika jelin reaksiyonu....	20
Şekil 3.3. Dietilentriamin bağlı modifiye silika jelin sentez reaksiyonu	20
Şekil 3.4. Kolon katı faz ekstraksiyonu düzeneği.....	22
Şekil 4.1. Aktif silika jelin FT-IR spektrumu.	26
Şekil 4.2. 3-kloro propil bağlı silika jelin FT-IR spektrumu.	26
Şekil 4.4. Bis(3-aminopropil)amin bağlı silika jelin FT-IR spektrumu.....	27
Şekil 4.3. Bis(3-aminopropil)amin bağlı silika jelin FT-IR spektrumu.....	27
Şekil 4.4. Dietilentriamin bağlı silika jelin FT-IR spektrumu.	27
Şekil 4.5. Pt(IV) iyonlarının adsorpsiyonunun hidronyum derişimi ile değişimi.....	29
Şekil 4.6. Pt(IV) iyonlarının adsorpsiyonunun klorür derişimi ile değişimi.....	30
Şekil 4.7. Pt(IV) iyonlarının adsorpsiyonunun karıştırma süresi ile değişimi	32
Şekil 4.8. Pt(IV) iyonlarının adsorpsiyonunun Pt(IV) başlangıç derişimi ile değişimi.	33
Şekil 4.9. Bis(3-aminopropil)amin bağlı silika jel üzerinde Pt(IV) iyonlarının adsorpsiyon kinetiği için sahte birinci derece grafiği.	35
Şekil 4.10. Dietilentriamin bağlı silika jel üzerinde Pt(IV) iyonlarının adsorpsiyon kinetiği için sahte birinci derece grafiği.....	35
Şekil 4.11. Bis(3-aminopropil)amin bağlı silika jel üzerinde Pt(IV) iyonlarının adsorpsiyon kinetiği için sahte ikinci derece grafiği.	36
Şekil 4.12. Dietilentriamin bağlı silika jel üzerinde Pt(IV) iyonlarının adsorpsiyon kinetiği için sahte ikinci derece grafiği.	36
Şekil 4.13. Bis(3-aminopropil)amin bağlı silika jel ve dietilentriamin bağlı silika jel ile Pt(IV) iyonlarının adsorpsiyon izotermmleri	38
Şekil 4.14. Bis(3-aminopropil)amin bağlı silika jel üzerinde Pt(IV) iyonlarının adsorpsiyonu için doğrusal Freundlich izoterm grafiği	40
Şekil 4.15. Dietilentriamin bağlı silika jel üzerinde Pt(IV) iyonlarının adsorpsiyonu için doğrusal Freundlich izoterm grafiği.....	40
Şekil 4.16. Bis(3-aminopropil)amin bağlı silika jel üzerinde Pt(IV) iyonlarının adsorpsiyonu için doğrusal Langmuir izoterm grafiği.	41
Şekil 4.17. Dietilentriamin bağlı silika jel üzerinde Pt(IV) iyonlarının adsorpsiyonu için doğrusal Langmuir izoterm grafiği.	41



LİNEER ALKİL TRİAMİNLERDE AZOT ATOMLARI ARASINDAKİ ZİNCİR UZUNLUĞUNUN ANYONİK PLATİN(IV) İYONLARININ ADSORPSİYONU ÜZERİNE ETKİSİ

ÖZET

Bu tezde, farklı zincir uzunluğuna sahip lineer alkil aminlerin Pt(IV) iyonlarının sulu çözeltilerden katı faz ekstraksiyonu için etkinliği araştırılmıştır. Bu amaçla bis(3-aminopropil)amin (BAPA-SG) ve dietilentriamin (DETA-SG) olmak üzere iki farklı alkil zincir uzunluğuna sahip amin bileşiği silika jelin yüzeyine kovalent bağla bağlanarak iki farklı modifiye silika jel hazırlanmıştır. Sentezlenen modifiye silika jeller, C,H,N elementel analizleri ve FTIR spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. Modifiye silika jeller ile Pt(IV) iyonlarının katı faz ekstraksiyonu kesikli yöntem adsorpsiyon tekniği ile incelenmiştir. Pt(IV) iyonlarının BAPA-SG ve DETA-SG ile adsorpsiyonuna etki eden faktörler olan çözeltideki hidronyum ve klorür derişimi, karıştırma süresi ve Pt(IV) başlangıç derişimi araştırılmıştır. Pt(IV) iyonlarının adsorpsiyonunun 0,1 M hidronyum ve 0,1 M klorür içeren çözeltilerde en verimli olduğu gözlenmiştir. Pt(IV) iyonlarının başlangıç derişiminin artmasıyla adsorplanan Pt(IV) miktarının arttığı bulunmuştur. Pt(IV) iyonlarının adsorpsiyonunun bis(3-aminopropil)amin immobilize edilmiş silika jel ile 2 saatte ve dietilentriamin bağlı silika jel ile 4 saatte dengeye geldiği ve her iki modifiye silika jel üzerinde Pt(IV) adsorpsiyon kinetiğinin sahte ikinci derece kinetik model üzerinden yürüdüğü bulunmuştur. Bis(3-aminopropil)amin bağlı silika jel ve dietilentriamin bağlı silika jel ile Pt(IV) iyonlarının adsorpsiyonunun dengesinin Langmuir izotermiyle uyumlu olduğu ve maksimum adsorpsiyon kapasitelerinin sırasıyla 158,7 ve 227,3 mg/g olduğu hesaplanmıştır. Kolon katı faz ekstraksiyon deneylerinde numune hacmi ve akış hızı, elüentin türü, hacmi ve derişimi ile matriks iyonlarının etkisi incelendi. Her iki modifiye silika jel ile kolon katı faz ekstraksiyon tekniği ile Pt(IV) iyonlarının 500 mL hacmindeki numuneden kantitatif olarak adsorplanıp ardından asidik tiyoüre çözeltisi ile sıyrılarak kantitatif olarak geri kazanılabildiği bulunmuştur. Matriks iyonlarının etkilerinin incelendiği çalışmalar sonunda Pt(IV) iyonlarının iki modifiye silika jel ile geri kazanımının yüksek derişimdeki klorür iyonlarından etkilendiği görülmüştür. Ayrıca BAPA-SG ile Pt(IV) iyonlarının geri kazanımı 100 mg/L derişimdeki bakır(II) ve nikel (II) iyonlarından %90'nın altına düşerken DETA-SG ile geri kazanımların kantitatif olduğu gözlenmiştir. 1000 mg/L Ca(II) ve Mg(II) ile 2000 mg/L Na(I) ve K(I) içeren çözeltilerden Pt(IV) iyonlarının geri kazanımının iki modifiye silika jel ile de kantitatif olarak yapılabildiği bulunmuştur. Sonuç olarak, Pt(IV) adsorpsiyonunda ve geri kazanımında bis(3-aminopropil)amin bağlı silika jel ile dietilentriamin bağlı silika jelin kullanılabileceği ve dietilentriamin bağlı silika jelin Pt(IV) adsorpsiyonunda ve geri kazanımında daha verimli olduğu sonucuna varılmıştır.



EFFECT OF SPACER LENGTH BETWEEN N ATOMS OF LINEAR ALKYL TRIAMINES ON ADSORPTION OF ANIONIC PLATINUM(IV) IONS

SUMMARY

Platinum is a member of the platinum group metals (PGM) and is also classified among the noble metals having resistance to corrosion and oxidation. In addition, platinum group metals together with gold and silver are called precious metals because they are economically valuable. Platinum is scarce in the world, with important ores in Transvaal, South Africa, Sudbury, Canada and Siberia, Russia. Generally, PGMs are found with metal sulfides in low concentrations in ores and their concentrations are in the range of 2-10 g/tonne (Jha et al., 2013). Due to the extraordinary catalytic properties of platinum, it is widely used as a catalyst, especially in the chemical industry. In addition, it is widely used in the production of catalytic converter for automobile exhausts and in the jewelry industry. Despite its limited availability in the world, the demand for platinum is constantly increasing with the development of technology (Hughes et al. 2021). Therefore, recycling of platinum from secondary sources such as industrial wastes has become mandatory nowadays (Boudesocque et al., 2019).

The selective recovery of Pt(IV) ions is an important step in the production of platinum by the hydrometallurgical method. Since oxidative reagents are used in this method, platinum ions are present as +4 valence in the obtained leaching solutions (Öztürk et al., 2020). On the other hand, Pt(IV) ions can be found in wastes produced from mining facilities and mine leachate. The release of these polluted waters to the environment without treatment and reaching of Pt(IV) ions to humans and other living things through the food chain can cause serious health problems such as DNA damage. Therefore, it is necessary to remove and recover Pt(IV) ions from these wastewaters (Mosai et al., 2020, Park et al., 2018).

Electro-thermal atomic absorption spectrometry (ET-AAS), neutron activation analysis (NAA), inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) are used for the determination of Pt level in several samples including wastewater and ores etc.. However, Pt determination with these techniques is difficult due to the interference of matrix ions and the fact that the Pt concentration can be found below the detection limit of the instrument. In order to eliminate these problems, separation and pre-concentration procedures should generally be performed before determination step by the instrument (Abdulbur-Alfakhoury et al. 2021).

Solid phase extraction (SPE), based on the use of solid adsorbents, is one of the most efficient methods used for the recovery of Pt(IV) ions from leaching solutions, removal of Pt(IV) ions from wastewater and preconcentration of Pt(IV) ions prior to the measurement. Activated carbon, silica gel, ion exchangers, impregnated resins, chelating polymers, biomass or natural polymers have been used as adsorbent for SPE of the analytes (Öztürk et al., 2020).

Anion exchange and chelating resins are very efficient in the separation and recovery of Pt(IV) ions. Trace levels of Pt(IV) ions can be recovered and separated from other base metal ions by the selective binding properties of these resins (Cyganowski et al. 2020). No requirement to phase separation, no usage of organic solvents and providing a high enrichment factor are the advantages of SPE procedures over liquid-liquid extraction (Öztürk et al., 2020). However, due to the complex chemistry of the platinum element, it makes the separation of Pt(IV) ions difficult by the SPE method, and therefore, scientists have been working extensively in the synthesis and applications of different materials with ion exchange and/or chelating properties in the last two decades (Cyganowski et al. 2020). For this purpose, various adsorbents such as zeolite functionalized with 3-aminopropyl(diethoxy)methylsilane (Mosai et al., 2018), cellulose modified with polyethyleneimine (Hong et al., 2019), poly(m-aminobenzoic acid) chelating polymer (Öztürk et al., 2020), 3-aminopropyl-(diethoxy)methylsilane modified bentonite (Mosai et al., 2020), 1,10-phenanthroline-2,9-dicarbaldehyde cross-linked chitosan, [2,2'-bipyridine]-5,5'-dicarbaldehyde cross-linked chitosan and 8-hydroxyquinoline-2-carbaldehyde-grafted cross-linked chitosan (Mincke et al., 2019) for SPE of Pt(IV) ions have been reported in the literature.

Diethylenetriamine bonded silica gel was previously used for preconcentration of Pd(II), Au(III) and Cu(II) ions from aqueous solutions (İmamoğlu et al., 2005). Bis(3-aminopropyl)amine bonded silica gel was synthesized and used for adsorption of Pd(II) (Sivrikaya et al., 2011), selective determination of Cr(VI) (Akyüz et al., 2013) and solid-phase extraction of Cu(II) in water and food samples (Çağırıcı et al., 2014). According to our literature survey, adsorption and recovery of Pt(IV) ions have not been studied using diethylenetriamine bonded silica gel and bis(3-aminopropyl)amine bonded silica gel.

In this study, diethylenetriamine bonded silica gel (DETA-SG) and bis(3-aminopropyl)amine bonded silica gel (BAPA-SG) were synthesized and used for the recovery of Pt(IV) ions from aqueous solutions. The fabricated adsorbents were characterized by C,H,N elemental analysis and FTIR spectroscopy. SPE of Pt(IV) ions using the modified silica gels was investigated by batch adsorption technique. The hydronium and chloride concentration in the solution, contact time and initial Pt(IV) concentration, which are the factors affecting the adsorption of Pt(IV) ions with BAPA-SG and DETA-SG, were investigated. In column SPE studies, the sample volume and flow rate, the type, volume and concentration of the eluent solution and the effect of matrix ions were investigated.

In the batch adsorption studies of Pt(IV) ions, it was found that the adsorption of Pt(IV) ions was most efficient in solutions containing 0,1 M hydronium and 0,1 M chloride, and the amount of adsorbed Pt(IV) increased with increasing initial concentration of Pt(IV) ions. It was also found that the adsorption of Pt(IV) ions reached equilibrium in 2 hours with bis(3-aminopropyl)amine bonded silica gel and 4 hours with diethylenetriamine bonded silica gel, and the Pt(IV) adsorption kinetics were consistent with the pseudo-second-order kinetic model. The adsorption of Pt(IV) ions with bis(3-aminopropyl)amine bonded silica gel and diethylenetriamine bonded silica gel was compatible with the Langmuir isotherm and their maximum adsorption capacities for Pt(IV) ions were 158,7 and 227,3 mg/g, respectively. By the comparison of the Pt(IV) adsorption capacities of the modified silica gels with the adsorbents reported in the literature, it was seen that some adsorbents in the literature have higher Pt(IV) adsorption capacities than the bis(3-aminopropyl)amine bonded

silica gel and diethylenetriamine bonded silica gel. But some of them have lower capacities than the modified silica gels. So, it can be concluded that the Pt(IV) adsorption capacity of bis(3-aminopropyl)amine bonded silica gel and diethylenetriamine bonded silica gel have moderate Pt(IV) adsorption capacities.

In column solid phase extraction studies, the sample volume and flow rate, the type, volume and concentration of the eluent solution and the effect of matrix ions were investigated. It was found that Pt(IV) ions could be quantitatively recovered from a sample volume of 500 mL by column solid phase extraction technique using both modified silica gels. It was also found that the recovery of Pt(IV) ions using both modified silica gels was decreased by high concentrations of chloride ions.

As a result, it was concluded that diethylenetriamine bonded silica gel was more effective for Pt(VI) adsorption, and bis(3-aminopropyl)amine bonded silica gel and diethylenetriamine bonded silica gel could be used for the adsorption and recovery of Pt(IV) ions.





1. GİRİŞ

Platin (Pt), platin grubu metallerin (PGM) bir üyesidir. Platin grubu metalleri rutenyum, rodyum, paladyum, osmiyum, iridyum, ve platin'den oluşmaktadır. Bu metaller aynı zamanda korozyona ve oksidasyona karşı dirençli olduklarından soy metaller arasında sınıflandırılır. Ayrıca platin grubu metaller, altın ve gümüş ile birlikte ekonomik açıdan da değerli oldukları için kıymetli metaller olarak adlandırılmaktadır (Padamata ve ark, 2020, Hagelüken ve ark, 2012, Rao ve ark., 2000, Pyrzynska, 1998).

PGM'ler, katalitik aktivite, korozyon direnci, termoelektrik stabilite, kimyasal inertlik ve muhteşem renk gibi farklı özelliklerinden dolayı onlarca yıldır birçok endüstriyel sektörde kullanılmaktadır (Boudesocque ve ark., 2019, Dong ve ark., 2015). Platin grup metallerinin (PGM) başlıca uygulamaları, otomotiv endüstrisinde, petrol rafinasyonunda, çevresel (gaz arıtma), endüstriyel kimyasal üretimde (amonyak üretimi), elektronikte ve tıbbi alanlarda enzim olarak bulunmaktadır. Ayrıca elektrolizörler ve yakıt hücreleri gibi hidrojen üretimi için yeni nesil enerji teknolojilerin gelişmesinin artmasıyla, PGM'lere olan talebin daha da artması beklenmektedir (Hughes ve ark.2021). Fakat PGM'lerin doğal kaynakları çok sınırlı olup miktarları tüm dünyada sadece 66.000 ton civarındadır (Dong ve ark., 2015). Genellikle PGM'ler cevherlerde düşük derişimlerde metal sülfürlerle birlikte bulunur ve derişimleri 2-10 g/ton aralığındadır (Jha ve ark., 2013). Çoğunlukla Güney Afrika, Kuzey Amerika, Kanada ve Rusya'da bulunur. Güney Afrika, dünyanın en büyük platin üreticisi olarak kabul edilmektedir (Öztürk ve ark., 2020). Çeşitli endüstrilerdeki yüksek talebe kıyasla mevcudiyetin düşük olması nedeniyle, bu metallerin maliyeti hızla artmaktadır. Özellikle 2015 yılında PGM'lerin küresel arz ve talebine göre toplam brüt talepten (239,8 ton) daha düşük olan toplam platin arzı 172,3 ton olup, ikincil kaynaklardan toplam geri dönüştürülen platin miktarı sadece 48,9 ton olmuştur (Matthey ve ark., 2016). Bu nedenle, PGM'leri ikincil kaynaklardan geri kazanmak oldukça önemlidir.

Hidrometalurjik yöntemle platin üretim adımlarından biri, diğer düşük fiyatlı metal iyonları da dahil olmak üzere atıkların çözünme işleminden sonra Pt(II) veya Pt(IV) iyonlarının seçici olarak geri kazanılmasıdır. Çözünme işlemleri sırasında oksidatif reaktifler kullanıldığından, liç çözeltilerinde Pt(IV) iyonu şeklinde bulunmaktadır. Bu nedenle, liç çözeltilerinden Pt(IV) iyonlarının geri kazanılması veya ayrılması önemlidir (Öztürk ve ark., 2020).

Diğer taraftan maden tesislerinden üretilen atıklarda ve maden sızıntı sularında platin bulunabilir. Yüksek konsantrasyonlarda platine maruz kalmanın insanlarda solunum yolu ve cilt sorunları gibi olumsuz yan etkileri olabilir. Platin komplekslerinin varlığı ile bazı hücrel fonksiyonlar engellenebilir. Platinin ayrıca sıçanlarda DNA hasarına ve protein denatüre olmasına neden olduğu rapor edilmiştir. Bu nedenle platinin sulu çözeltilerden uzaklaştırılması hem ekonomik hem de sağlık açısından önemli olacaktır. Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı (USEPA) tarafından belirlenen şekilde suda platin için izin verilen maksimum limit 0,1 mg/L'dir, ancak madencilik atık suları normalde > 2 mg/L platin içerir (Mosai ve ark., 2020). Atık suluarda Pt(IV) iyonlarının geri kazanılması yoluyla hem çevre kirliliği önlenir hem de değerli bir metal ekonomiye kazandırılmış olur (Park ve ark., 2018).

PGM'lerin tayini için elektro-termal atomik absorpsiyon spektrometresi (ET-AAS), nötron aktivasyon analizi (NAA), indüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi (ICP-OES) ve indüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometresi (ICP-MS) kullanılmaktadır. Çevresel numunelerde PGM'lerin tayini, derişimlerinin düşük olması ve matriks iyonlarının yaptığı girişimler nedeniyle zordur. Bu amaçla tayin adımıdan önce genellikle ayırma ve ön-deriştirme işlemleri yapılır. (Abdulbur-Alfakhoury ve ark. 2021, Pyrzynska, 1998). Bu teknikler arasında katı adsorbanların kullanımına dayalı katı faz ekstraksiyonu çok verimlidir.

Pt(IV) iyonlarının liç çözeltilerinden geri kazanımı, atık sulardan giderimi ve analiz öncesi önderiştirilmesi amacıyla kullanılan birçok adsorban vardır. Aktif karbon, silika jel, iyon değıştiriciler, emprenye reçineleri, şelatlama polimerleri, biyokütle veya doğal polimerler farklı araştırmacılar tarafından kullanılmıştır (Pyrzynska, 1998). Adsorbanların yeniden kullanılabilir olması da adsorpsiyon yöntemini avantajlı kılan diğer bir özelliktir (Öztürk ve ark., 2020).

Anyon değiştirme ve şelatlama reçineleri, PGM'lerin ayrılması ve geri kazanılmasında oldukça verimlidir. Bu reğinelerin PGM'leri seçici bağlama özellikleri sayesinde eser miktarda PGM içeren atıkların işlenmesine olanak sağlamakta ve bu da anyon değiştirme ve şelatlama reğinelerini birçok endüstriyel uygulamada yeri doldurulamaz kılmaktadır (Cyganowski ve ark. 2020). PGM'lerin şelatlama reçinesi ile adsorpsiyonu, faz ayrımında kolaylık ve yüksek zenginleştirme verimliliği avantajlarına sahip olduklarından, düşük konsantrasyonlarda PGM'lerin geri kazanılması için önemlidir. Ayrıca bu reğinelerin kullanımında organik çözücü gerekmemesi de diğer bir avantajdır. Diğer taraftan PGM'lerin karmaşık kimya davranışı, ayrılmalarını zorlaştırır (Öztürk ve ark., 2020). Bu nedenle, bilim insanları iyon değişimi ve şelatlama özelliklerine sahip farklı malzemelerin sentezine ve uygulamalarına sürekli ilgi göstermektedir (Cyganowski ve ark. 2020). Bu amaçla 3-aminopropil(dietoksi)metilsilan ile fonksiyonelleştirilmiş zeolit (Mosai ve ark., 2018), polietilenimin ile modifiye edilmiş selüloz (Hong ve ark., 2019), poli(m-aminobenzoik asit) şelatlama polimeri (Öztürk ve ark., 2020), 3-aminopropil(dietoksi)metilsilan ile modifiye edilmiş bentonit (Mosai ve ark., 2020), 1,10-phenanthroline-2,9-dicarbaldheyde çapraz bağlı kitosan, [2,2'-bipiridin]-5,5'-dikarbaldheyit çapraz bağlı kitosan ve 8-hidroksikinolin-2-karbaldheyit ile aşılanmış çapraz bağlı kitosan (Mincke ve ark., 2019) literatürde rapor edilmiştir.

Dietilentriamin bağlı silika jel sulu çözeltilerden Pd(II), Au(III) ve Cu(II) iyonlarının zenginleştirilmesi için daha önce kullanılmıştır (İmamoğlu ve ark., 2005). Bis(3-aminopropil)amin bağlı silika jel ise Pd(II) adsorpsiyonu (Sivrikaya ve ark., 2011), Cr(VI)'nın seçici tayini (Akyüz ve ark., 2013) ve su ve gıda numunelerinde Cu(II)'nin katı faz ekstraksiyonu için kullanılmıştır (Çağırdı ve ark., 2014). Literatür araştırmamıza göre, dietilentriamin bağlı silika jel ve bis(3-aminopropil)amin bağlı silika jel kullanılarak Pt(IV) iyonlarının adsorpsiyonu ve geri kazanımı çalışılmamıştır.

Bu çalışmada, Pt(IV) iyonlarının geri kazanımında kullanılmak üzere dietilentriamin kovalent bağlı silika jel (DETA-SG) ve bis(3-aminopropil)amin grubu ile fonksiyonelleştirilmiş silika jel (BAPA-SG) sentezlendi. Üretilen modifiye silika jeller, C,H,N elementel analizleri ve FTIR spektroskopisi ile karakterize edildi. Modifiye silika jeller ile Pt(IV) iyonlarının katı faz ekstraksiyonu kesikli yöntem adsorpsiyon tekniği ile incelendi. Pt(IV) iyonlarının BAPA-SG ve DETA-SG ile

adsorpsiyonuna etki eden faktörler olan çözeltinin pH'sı, klorür derişimi, karıştırma süresi ve Pt(IV) başlangıç derişimi araştırıldı. Her iki modifiye silika jel ile doldurulmuş kolonlar kullanılarak Pt(IV) iyonlarının geri kazanılması çalışıldı. Bu deneylerde örnek hacmi ve akış hızı, elüentin türü, hacmi ve derişimi ile yabancı iyonların etkileri incelendi.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

Hasegawa ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, karmaşık matrislerden Au, Pd veya Pt elementlerinin seçimli olarak ayrılması için dokuz katı faz ekstraksiyon yönetimi değişen çözelti pH'larında (2 ile 10 arasında) değerlendirilmiştir. Deneyler, makro döğü yapılı bir SPE kullanılarak asidik atık çözeltilerden seçici olarak Au, Pd veya Pt ayrımı için bir teknik geliştirmek için yapılmıştır. Besleme çözeltisinin akış hızları ve eluent tipi hedef analitlerin maksimum ayırma verimini elde etmek için optimize edilmiştir. Katı fazdaki makro-döğülerin Au, Pd veya Pt iyonlarına olan göreceli afinitesi, önerilen tekniğin temel fenomenidir ve konak-konuk tipi etkileşiminin reçine bazlı ayırma işlemlerinden daha kararlı olması beklenmiştir. Ayrıca, makro döğü ile donatılmış SPE sisteminin uygulanması, bir arada bulunan iyonların matris içindeki etkisini en aza indirdiği ve birkaç yükleme-elüsyon döğüsü için değiştirilmemiş ayırma performansı sağladığı için ekonomi açısından avantajlı olduğu rapor edilmiştir (Hasegawa ve ark., 2018).

Lee ve arkadaşları tarafından yapılan derleme makale çalışmasında, iyon değişim reçinesi kullanarak platin, paladyum ve rodyumun sulu çözeltilerden ayrılması incelenmiştir. Platin grubu metallere platin (Pt), paladyum (Pd) ve rodyum (Rh) talepleri, uygulamalarının artması ile artmaya devam ettiği belirtilmiştir. Bu metallerin ekstraksiyonu için halojenürler, sülfat-klorür ve siyanür kullanan liç bazlı proses dahil olmak üzere çeşitli ekstraksiyon yöntemleri geliştirildiği rapor edilmiştir. Yaygın olarak uygulanan teknikler arasında, reçine kullanımıyla iyon değişimi en önemli yaklaşımlardan biri haline gelmiştir. Endüstriyel ve önerilen akış şemaları dahil olmak üzere iyon değişim reçinelerinin temel çözelti kimyası, tipi, özellikleri ve hazırlanması da sunulmaktadır. Ek olarak, bu alandaki daha fazla çalışma için bir görünüm sağlanmıştır (Lee ve ark., 2020).

Sharma ve arkadaşları tarafından yapılan derleme makale çalışmasında, biyopolimerler, polimerik reçineler, karbonlu malzemeler ve silika bazlı malzemeler kullanılarak sıvı-sıvı ekstraksiyonu ve adsorpsiyon gibi yöntemler, giderme verimleri, adsorpsiyon kapasiteleri, rejenerasyon ve diğer parametrelere göre

tartışılmaktadır. İnceleme, paladyumun sulu çözeltiden, kullanılmış katalizörlerden ve endüstriyel atıklardan uzaklaştırılmasıyla ilgili olarak son yıllarda kullanılan bazı önemli adsorbanların uygulanabilirliğine dayalı bir perspektife bakmaktadır (Sharma ve ark., 2017).

Araújo ve arkadaşları tarafından rapor edilen uygulamada, poliüretan köpük üzerinde klorür kompleksleri olarak platin sorpsiyonu esasına dayanan platinin demirli matrislerden ayrılması için bir prosedür geliştirilmiş ve ardından ICP-OES ile belirlenmiştir. Prosedür, iki seviyeli tam faktöryel ve Doehlert tasarımları kullanılarak optimize edilmiştir. Ekstraksiyon optimizasyonunda dört değişken (poliüretan köpük kütlesi, çalkalama süresi, kalay klorür konsantrasyonu ve hidroklorik asit konsantrasyonu) faktörler olarak kabul edilmiştir. Platin ayırımı için optimum koşulları belirlemek üzere Doehlert tasarımı uygulanmıştır. Önerilen prosedür, 10,0 mg/L platin konsantrasyonu için 10 ölçümlük bir sette 66 mg/L tespit limiti ve % 1,2 nispi standart sapma (RSD) olarak hesaplanan hassasiyetle platin belirlemeye izin verdi. İncelenen prosedür, çeşitli demirli matrislerde (demir cevherleri, saf demir ve katalizörler) platin tayini için uygulandı. Demir cevherleri ve saf demir üzerinde yapılan başak testleri, platin geri kazanımında iyi performans gösterdi. Önerilen prosedürün iyi doğruluğu, bir cevher platin standart referans malzemesinin (SARM-7) analizi ile teyit edildi (Araújo ve ark., 2012).

Pyrzyńska tarafından yapılan derleme makale çalışmasında, otomobillerde kullanılan katalitik konvertörlerin piyasaya sürülmesinden bu yana çevresel örneklerde platin derişimlerinin yıllar içinde arttığı ifade edilmiştir. Ayrıca, platin esaslı anti-tümör ilaçların yoğun kullanımı, insan vücudu tarafından emilen eser miktarda platin ve komplekslerinin canlı organizma üzerindeki fizyolojik etkisinin belirlenmesine ilgi uyandırdığı ifade edilmiştir. Bununla birlikte, karmaşık matrislere sahip çevresel ve biyolojik numunelerde Pt ve Pd'nin tayin edilmesinden önce genellikle bir ön deriştirme ve ayırma adımı yapılması gerektiği vurgulanmıştır. Yayınlanmış verilere dayalı olarak bu prosedürler için katı sorbentlerin uygulamasına kısa bir genel bakış sunulmaktadır. Platin ve paladyum tayininde genellikle kullanılan örneklerin hazırlanmasına ve tayin yöntemlerine de dikkat çekilmiştir. Reaktivite, biyoyararlanım ve toksisitenin mutlaka bir elementin toplam içeriği ile ilişkili olmadığı, ancak aynı zamanda kimyasal formuna, oksidasyon durumuna, dahil olduğu kimyasal bağlara ve verilen diğer bileşenler ile olası ilişkisine bağlı olduğu

ifade edilmiştir. Örneğin, platinin klorokompleksleri, şiddetli alerjik reaksiyonlara neden olabilen güçlü hassaslaştırıcı maddelerin arasında yer alırken, suda çözünmeyen platin dioksit toksik değildir. Platinin çevredeki gerçek sağlık riskini değerlendirmek ve dönüşümünü anlamak için platin türlerinin belirlenmesine yönelik yöntemler geliştirilmesi gerektiği belirtilmiştir. Şimdiye kadar biyolojik ve çevresel örneklerde platin türlenmesi ile ilgili sadece birkaç makale yayınlandığı belirtilmiştir. Bu tür çalışmalar için gerekli olan analitik yöntemler, örneğin yüksek performanslı sıvı kromatografisi veya kapiler bölge elektroforezi ile kütle spektrometresi gibi hassas bir tayin sistemi ile birleştirilerek yeni teknikler geliştirilebileceği ifade edilmiştir (Pyrzyńska, 1998).

Hu ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, 5-(2-hidroksi-5-nitrofenilazo) tiyodanin (HNATR) sentezlenmiştir. Paladyum, platin, rodyum ve altın iyonlarının eşzamanlı belirlenmesi için silika-C18 üzerinde metal-HNATR şelatları olarak sorpsiyonuna dayanan çevrimiçi katı faz ekstraksiyon sisteminin bağlı olduğu yüksek performanslı sıvı kromatografisi kullanımını açıklayan yeni bir yöntem geliştirilmiştir. Örnekler (su, insan idrarı, jeolojik örnekler ve toprak) mikrodalga tekniği ile parçalanmıştır. Parçalanmış numunelerdeki paladyum, platin, rodyum ve altın iyonları, renkli şelatlar oluşturmak için HNATR ile ön kolon tür evlendirilmiştir. Pd-HNATR, Pt-HNATR, Rh-HNATR ve Au-HNATR şelatları, enjektöre enjekte edildiklerinde ve zenginleştirme kolonuna (Zorbax® silika-C18 HPLC kolonu, 10mm × 4,6 mm, 1,8 m), hareketli faz olarak 0,05 mol/L fosforik asit tampon çözeltisi ile işleme alınmıştır. Zenginleştirme bittikten sonra, altı portlu valfin vanasını değiştirilerek, tutulan metal-şelatlar mobil faz tarafından geri yıkanmış ve analitik kolona doğru ilerlemiştir. Analitik kolon (Zorbax® silika-C18 HPLC kolonu) üzerindeki bu şelatların ayrılması, mobil faz olarak %72 asetonitril (0,05 mol/L fosforik asit ve %0,1 Triton X-100 içerir) ile tatmin edici bulunmuştur. Paladyum, platin, rodyum ve altın şelatları 2,5 dakika içinde tamamen ayrılmıştır. Rutin kromatografik yöntemle karşılaştırıldığında, ayırma süresinin % 80'inden fazlası kısaldığı bulunmuştur. Çevrimiçi katı faz ekstraksiyon sistemi ile büyük miktarda numune (10 mL) enjekte edilebildiği ve yöntemin duyarlılığı büyük ölçüde iyileştirildiği rapor edilmiştir. Orijinal numunelerde paladyum, platin, rodyum ve altının tespit limitleri (S/N=3 ve numune enjeksiyon hacmi 10 mL) sırasıyla 1,4, 1,8, 2,0 ve 1,2 ng/L olarak bulunmuştur. Beş kopya örnek için bağıl standart sapmalar

%2,4-3,6 ve geri kazanımlar % 88-95 aralığında bulunmuştur. Bu yöntem, insan idrarı, su ve jeolojik örneklerde paladyum, platin, rodyum ve altının tayininde tatmin edici sonuçlarla uygulanmıştır (Hu ve ark., 2005).

Dobrowolski ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, hidroklorik asit içeren çözeltilerden kesikli yöntemle iki iyon değiştiriciye (Dowex 1-X8 ve Purolite S-920) platin (IV) adsorpsiyonu, atomik absorpsiyon spektrometresi teknikleriyle jeolojik numunelerde platinin belirlenmesi için araştırılmıştır. Adsorpsiyon izotermi, adsorpsiyon kinetiği, desorpsiyon ve nitrat ve klorür iyonlarının adsorpsiyona etkisi çalışılmıştır. Dowex 1-X8 ve Purolite S-920'nin Pt(IV) için maksimum tutma kapasiteleri sırasıyla 100 ve 220 mg/g olarak belirlenmiştir. Purolite S-920 kullanılarak ön deriştirmeden sonra platin tayini, sertifikalı referans malzemeler kullanılarak doğrulanmıştır. Önerilen yöntemler, kral suyunda çözündürüldükten sonra gerçek numunelerde platin tayini için başarıyla uygulanmıştır. İki iyon değiştiricinin farklı fonksiyonel gruplar içermesi nedeniyle Purolite S-920'nin Pt(IV) iyonlarına göre Dowex 1-X8'den daha iyi adsorpsiyon kabiliyetine sahip olduğu sonucuna götürmüştür. XPS spektroskopisi, iyon değişimiyle sorpsiyon mekanizmasını doğrulamıştır. Purolite S-920 yüzeyinden platinin desorpsiyonu tamamlanmamış ve bu nedenle, jeolojik numunelerde platin tayini için bulamaç örneklemeli ve doğrudan katı örneklemeli grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometresi teknikleri kullanılmıştır. Hem bulamaç hem de doğrudan katı örneklemeli AAS teknikleri, Pt'nin basit ve hızlı belirlenmesine izin vermekte olduğu rapor edilmiştir. Ek olarak, doğrudan katı örneklemeli GFAAS tekniği daha hassas olduğu ve bulamaç örneklemeli GFAAS tekniğine göre daha hassas ve daha düşük tayin sınırları sağladığı rapor edilmiştir. Özetle, Purolite S-920 iyon değiştiricinin sulu çözeltilerden Pt(IV) iyonlarının ön konsantrasyonu için doğru yöntem olduğu ve bulamaç örnekleme ile doğrudan katı örnekleme grafit fırını atomik absorpsiyon spektrometresi teknikleri kullanılarak jeolojik örneklerde belirlenmesinde başarıyla kullanılabileceği ileri sürülmüştür (Dobrowolski ve ark., 2016).

Torres ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen çalışmada, siyanür ve kral suyu çözündürme işlemlerine alternatif olarak, cevherlerde bulunan platin için yeni bir çözündürme prosedürü geliştirilmiştir. Önerilen çözündürme işlemi, konsantre klorür çözeltileri ve ozon gazı enjeksiyonu kullanımına dayanmaktadır. Çözündürme işleminde pH, klorür konsantrasyonu ve sıcaklığın etkisi analiz edilmiştir.

Atmosferik basınç altında ve 30° C'nin altındaki bir sıcaklıkta, 3 saat çözündürme işleminden sonra, Pt, Pd ve Au metallerinin yüzde ekstraksiyonları sırasıyla > 90, 70 ve 50 olarak elde edilmiştir. Pt, Pd ve Au için aktivasyon enerjilerinin sırasıyla 44, 39 ve 23 kJ/mol olduğu bulunmuştur. Platin grubu metallerin çözündürülmesi sırasında magnetit mineral matriksi çözünmemiştir. Magnetit cevherinden PGM'nin (platin, paladyum ve altın) çözünmesi, oksitleyici ajan olarak ozon kullanılarak klorürlerin varlığında mümkün olduğu gözlenmiştir. Klorür konsantrasyonunun, arttığında belirgin bir faydalı etkisi vardır. Çözme sisteminin sıcaklığındaki azalma, tuzlu suda ozon çözünürlüğünü artırdığı rapor edilmiştir. Sıcaklık arttıkça, gazın sıvı içindeki çözünürlüğünün büyük ölçüde azaldığı ve metal ekstraksiyonları da azaldığı belirtilmiştir (Torres ve ark., 2016).

Cano Pavon ve arkadaşlarının yürütmüş olduğu çalışmada, grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometresi (GFAAS) ve indüktif olarak eşleşmiş plazma atomik emisyon spektrometresi (ICP-AES) için verimli bir çevrimiçi sorpsiyon ön deriştirme sistemi geliştirmek için bir akış enjeksiyonu (FI) sistemi kullanılmıştır. Pt (IV) iyonları, bir anyon değişim reçinesi (Dowex 1 8-200) üzerinde immobilize edilmiş 1,5-bis(2-piridil)-3-sülfofenil metilen tiyokarbono-hidrazid (PSTH) ile doldurulmuş bir mikro kolon üzerinde konsantre edilmiş ve GF-AAS için otomatik numune alma kolunda veya ICP-AES için bir FI manifoldunun enjeksiyon valfinde, 2 M HNO₃ içeren bir çözelti kullanılarak kolondan sıyrılmıştır. Pt (IV) iyonlarının deriştirilerek GF-AAS ve ICP-AES ile belirlenmesini etkileyen çeşitli parametreler ve kimyasal değişkenler değerlendirilmiştir. Optimum koşullar altında, iki farklı yöntemin kullanışlılığı incelenmiş ve karşılaştırılmıştır. Önerilen FI-GF-AAS yönteminin gözlenebilme limiti 1 ng/mL'dir ve yöntemin kesinliği (% RSD) 10 ng/mL Pt (IV) seviyesinde % 1,6'dır; aynı şekilde, önerilen FI-ICP-AES yönteminin gözlenebilme limiti 7,4 ng/mL'dir ve yöntemin kesinliği (RSD) 50 ng/mL Pt (IV) seviyesinde % 3,06'dır. Çalışmaların sonuçları olarak, numunedeki platin seviyesinin tayini için sıklıkla hassas yöntemler gereklidir. Yapılan deneyler ile Pt (IV) iyonlarının kullanılan sorbent ile kantitatif olarak adsorbe edilebileceği ve bu sorbent üzerinde zenginleştirileceğini, nitrik asit ile sıyrılabileceği ve son olarak GF-AAS veya ICP-AES ile belirlenebileceği rapor edilmiştir. Mikro kolonun ömrünün çok uzun olduğu (en az 1 yıl) ve kullanımdan önce gereken tek hazırlığın seyreltilmiş nitrik asit ile yıkamak olduğu ifade edilmiştir. Bu makalede önerilen FI-GF-AAS sisteminin, diğer

FI-GF-AAS sistemlerinden daha basit olduğu, çünkü süreç karmaşık donanım ve yazılım olmadan tamamen otomatik olduğu iddia edilmiştir. Yüksek hız, kullanım kolaylığı, otomasyon, seçicilik ve nispi gürültüden bağımsızlık, bu yöntemi doğal su numunelerinde ve standart referans malzemelerinde platin tayini için uygun kıldığı ifade edilmiştir. FI-ICP-AES sisteminin, basitliği, yüksek verimliliği ve iyi doğruluğunun bir sonucu olarak eser miktarda platin derişiminin rutin tespiti için umut verici olduğu gösterilmiştir. Pt (IV) iyonlarının için saptama limitleri 1,0 ng/mL (2,4 mL/dak örnek akış hızında 1 dakikalık yükleme süresi ile elde edilmiştir) ve 7,4 ng/mL (2,9 mL/dk. örnek akış hızında 5 dakikalık yükleme süre ile elde edilmiştir) olduğu rapor edilmiştir (Cano Pavon ve ark., 2007).

Mokhodoeva ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, modifiye manyetik nanopartiküllerin hazırlanmasına yönelik temelde yeni bir yaklaşımın geliştirilmesi ve bunların platin grubu metallerin geri kazanılması için sorbent materyaller olarak uygulanması açıklanmaktadır. Fe₃O₄ nanopartiküllerinin oluşumu, bunların bir polimer kabuk ve bir iyonik sıvı ile eşzamanlı olarak kaplanması, sulu bifazik sistemlerde tek aşamalı bir sentezle gerçekleştirilmiştir. Değişik iyonik sıvılar, modifiye edici ajanlar olarak test edilmiştir. Bunlar Cyphos® IL 101, Cyphos® IL 110, 1-butil-3-metilimidazolyum heksaflorofosfat, 1-butil-3-metilimidazolyum bis(triflorometilsülfonil)imid ve 1-oktil-3-metilimidazolyum hekzaflorofat'dır. Hazırlanan manyetik nanopartiküller, taramalı ve transmisyon elektron mikroskobu, X-ışını kırınımı, termogravimetrik analiz ile karakterize edilmiş ve platin metallerin klorür çözeltilerinden manyetik katı faz ekstraksiyonu için sorbent olarak uygulanmıştır. Sonuçlar, platin metallerin (0.1 M HCl + 1 M NaCl) çözeltisinden geri kazanılmasının 30 dakika içinde Pd(II) için % 99 ve Pt(IV) için %98 olduğunu ve bunların kantitatif sıyırma işleminin 2 M HNO₃ çözeltisi kullanılarak elde edilebileceğini göstermiştir. Hazırlanan manyetik nanopartiküller, manyetit yapısı, nano ölçekli boyutları ve PEG ve IL kaplamalarının varlığı ile karakterize edilmiştir. Fe₃O₄@PEG@Cyphos® IL 101 nanopartikülleri, Fe₃O₄@SiO₂@Cyphos® IL 101 nanopartiküllerinden olumlu şekilde farklıdır ve hidroklorik (0.1 M HCl) ve klorürde (0.1 M HCl + 1 M NaCl) platin ve paladyum iyonlarına karşı yüksek bir tutma kabiliyeti sergilediğı bulunmuştur. Çok bileşenli çözeltiden Pt(IV) ve Pd(II) iyonlarının seçici geri kazanımı, hazırlanan IL-modifiye manyetik nanopartiküller ve

basit elüsyon prosedürü kullanılarak gerçekleştirilebildiği ifade edilmiştir (Mokhodoeva ve ark., 2020).

Park ve arkadaşlarının yürütmüş olduğu bu çalışma, Pt(IV) sorpsiyonu için bir adsorban olarak polietilenimin (PEI) / polivinil klorür (PVC) çapraz bağlı fiberin (PEI/PVC-CF) özelliklerini ve performansını değerlendirmeye odaklanmıştır. PEI/PVC-CF'yi imal etmek için, 6 saat boyunca 80°C'de alkilasyon reaksiyonu yoluyla bir PEI/PVC çapraz bağlı polimer karışımı sentezlenmiş ve daha sonra bu polimer karışımı su içinde liflere ekstrüde edilmiştir. PEI/PVC-CF'nin özelliklerini ve Pt(IV) ile adsorban arasındaki bağlanma mekanizmasını belirlemek için SEM ve FTIR analizleri yapılmıştır. PEI/PVC-CF tarafından Pt(IV)'ün sorpsiyon performansı, izoterm ve kinetik deneylerin sonuçları ile kanıtlanmıştır. Yalancı birinci dereceden kinetik model, 25 ve 50 mg/L'de elde edilen kinetik verileri tanımlamak için yeterli olmuş ve 100 ve 200 mg/L için ise yalancı ikinci dereceden model uygun bulunmuştur. İzoterm verileri Langmuir modeline iyi uymuş ve maksimum tutma kapasitesi 217,31 mg/g olarak hesaplanmıştır. Termodinamik çalışmalara göre, PEI/PVC-CF tarafından Pt(IV)'ün adsorpsiyon süreci endotermik ve kendiliğinden olmuş olarak değerlendirilmiştir. HCl ve tiyoüre karışımı aynı zamanda Pt(IV) yüklü adsorbandan Pt(IV)'ün desorpsiyonu için bir eluent olarak kullanılmıştır. Sonuç olarak, 0,01M HCl içinde 20 mM'nin üzerindeki tiyoüre konsantrasyonunda yaklaşık % 100 desorpsiyon verimi elde edilmiştir. Ayrıca, sorpsiyon-desorpsiyon deneyleri, PEI/PVC-CF'nin tekrar tekrar en az beş döngü olarak kullanılabileceğini göstermiştir. PEI/PVC-CF'nin yeniden kullanılabilirliği ve uygulanabilirliği de bir kolon sisteminde doğrulanmıştır (Park ve ark., 2018).

Mosai ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen çalışmada, 3-aminopropil(dietoksi)metilsilan (APDEMS) ile fonksiyonelleştirilmiş zeolit kullanılarak farklı koşullarda sulu çözeltilerden Pt(IV)'nün uzaklaştırılması araştırılmıştır. Adsorban, optimum çalışma koşullarının belirlenebilmesi için adsorban kütlesinin, pH'ın, konsantrasyonun, zamanın ve matriks iyonlarının Pt(IV)'nün uzaklaştırılması üzerindeki etkisini değerlendirmek için kullanılmıştır. Deneysel veriler kullanılarak iki ve üç parametrelili izoterm modelleri ile kinetik modeller geliştirilmiştir. Adsorban yatak yüksekliği (2 ve 5 cm), pH (2-7) ve başlangıç konsantrasyonunun (2 ve 5 mg/L) etkisi kolon deneyleriyle belirlenmiştir. 180 dakika içinde pH 2'de 100 mg adsorban ile önemli adsorpsiyon kapasitesi elde

edilmiştir. Pt(IV)'nin adsorpsiyon kapasitesi pH > 2'de önemli ölçüde azalmıştır. Pt(IV)'nin adsorpsiyon kapasitesi, yatak yüksekliği ve konsantrasyon arttıkça artmıştır. En yüksek kırılma ve tükenme süreleri pH 2'de elde edilmiştir. Adsorpsiyon kinetiği ve izoterm modellerinden elde edilen güçlü Pt(IV) adsorban etkileşimi, 3-aminopropil(dietoksi)metilsilan (APDEMS) ile fonksiyonelleştirilmiş zeolit'in madencilik atık suyundan Pt(IV) geri kazanımı için uygun olduğunu gösterdiği beyan edilmiştir (Mosai ve ark., 2018).

Hong ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada, nanoselülozun atık sulardan değerli metallerin geri kazanılması için umut verici bir biyosorben olduğu iddia edilmiştir. Nanoselülozların, doğal kaynağına ve türüne bağlı olarak önemli farklı özellikler sergilediği ifade edilmiştir. Bu çalışmada, sert odun hamurundan elde edilen selüloz nanofibriller(P-CNF) ve selüloz nanokristaller(P-CNC) ve tuniklerden elde edilen selüloz nanofibriller (T-CNF), polietilenimin ile modifikasyondan sonra platin (Pt) geri kazanma yetenekleri açısından değerlendirilmiştir. Her nanoselüloz üzerindeki PEI aşılama yoğunluğu farklı üretilmiş, bu da onların Pt(IV) adsorpsiyon performansında önemli değişikliklere neden olmuştur. PEI ile modifiye edilmiş nanoselülozların Pt(IV) adsorpsiyon kapasitesi, T-CNF>P-CNC>P-CNF sırasını takip ettiği bulunmuştur. T-CNF'nin doğal özellikleri, yani açık gözenekli yapının neden olduğu negatif yük ve yüksek yüzey alanı, ~%40 PEI'nin aşılmasına ve mükemmel Pt(IV) adsorpsiyon kapasitesine (~600 mg/g) göstermesinin nedeni olarak düşünülmüştür. Ayrıca PEI ile modifiye edilmiş T-CNF, diğer metallerin varlığında Pt'ye karşı yüksek seçicilik sergilemiştir. Son olarak, gerçek bir uygulamada fizibiliteyi kanıtlamak için simüle edilmiş kullanılmış otomobil katalizör çözeltisinden Pt(IV) geri kazanımı için PEI ile modifiye edilmiş T-CNF uygulanmıştır (Hong ve ark., 2019).

Mincke ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada, asidik çözeltilerden Pd(II) ve Pt(IV) geri kazanımı için üç yeni kitosan türevi sentezlenmiş ve kullanılmıştır. Bu metal iyonları için bilinen afinitelere dayalı olarak spesifik ve basit modifikasyonlar seçilmiş ve yeşil kimya ilkeleri dikkate alınmıştır. Hazırlanan türevler 1,10-fenantrolin-2,9-dikarbaldehit çapraz bağlı kitosan (Ch-PDC), [2,2-bipiridin]-5,5-dikarbaldehit çapraz bağlı kitosan (Ch-BPDC), 8-hidroksikinolin-2-karbaldehit (Ch-GA-HQC) ile aşılansmış bağlı kitosan ve glutaraldehit çapraz bağlı kitosandır. Tüm türevler için adsorpsiyon çok hızlı olup 30 dakika içinde dengeye ulaşılmıştır.

Langmuir izotermelerinden Pd(II) ve Pt(IV) için sırasıyla, Ch-PDC ile 262,6 mg/g ve 119,5 mg/g, Ch-BPDC ile 154,7 mg/g ve 98,3 mg/g, Ch-GA-HQC ile 340,3 mg/g ve 203,9 mg/g maksimum adsorpsiyon kapasitesi hesaplanmıştır. Bu adsorpsiyon kapasiteleri, literatürde bildirilen biyosorbentlere kıyasla oldukça yüksektir. Homojen ve heterojen sistemlerde mükemmel fiziksel özellikler ve yüksek rejenerasyon performansları kitosan bazlı adsorbanların çok asidik çözeltilerden Pd(II) ve Pt(IV) geri kazanımı için umut verici olduğu ifade edilmiştir (Mincke ve ark., 2019).

Yousif ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada, kuaterner amin molekülleri sabitlenmiş yeni bir manyetik selüloz materyali üretilmiş ve asidik çözeltilerden Pt(IV) iyonlarının geri kazanılmasında kullanılmıştır. Adsorpsiyon işleminin kinetik ve termodinamik parametreleri kesikli deneyler kullanılarak rapor edilmiştir. 55 dakika içinde 178 mg/g'lık bir adsorpsiyon kapasitesi elde edilmiştir. Adsorpsiyon prosesinin, sözde ikinci dereceden kinetiği takip ettiği ve sırasıyla tek tabakalı yüzey kaplamasını ve fiziksel adsorpsiyon mekanizmasını ortaya çıkaran Langmuir ve D-R adsorpsiyon izotermelerine iyi uyduğu bulunmuştur. Düşük pH değerlerinde ve yüksek klorür konsantrasyon aralıklarında, sorbent üzerinde Pt(IV) iyonlarının adsorpsiyonu için baskın mekanizma olarak iyon değişimi önerilmiştir. Elde edilen sorbent, iyi dayanıklılık, kolay ayrılma ve adsorpsiyon ortamından rejenerasyon gösterdiği ortaya konulmuştur (Yousif ve ark., 2019).

Huang ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada, Au(III)'ün sulu çözeltisinden adsorpsiyonu, ayrılması ve indirgenmesi amacıyla radyasyonla indüklenen aşı polimerizasyonu ile üretilen farklı amin türleri içeren dokumasız kumaş (NF) adsorbanları ile incelenmiştir. Adsorbanlar, 5 mM ila 5 M arasındaki bir hidroklorik asit (HCl) konsantrasyon aralığında Au(III) için farklı adsorpsiyon kapasiteleri sergilemişler ve dietilamin (DEA) tipi adsorban tüm test koşulları altında en iyi performansı gösterdiği bulunmuştur. DEA tipi adsorban, sabit HCl konsantrasyon aralığında Cu(II), Pb(II), Ni(II), Zn(II) ve Li(I) dahil olmak üzere diğer metal iyonlarına karşı etkisiz olduğu görülmüştür. Kolon adsorpsiyon testlerinde, DEA tipi adsorbanın hızlı bir geri kazanım ve 3,23 mmol/g'lık yüksek adsorpsiyon kapasitesi sergilemiştir. Bu arada, DEA tipi adsorban ayrıca Pt(IV) ve Pd(II) ile karışık çözeltisinden Au(III) için yüksek seçicilik ve hızlı ekstraksiyon sergilemiştir. Adsorpsiyondan sonra, Au(III)'ün adsorpsiyonu, XRD spektrumları, TEM ve dijital

mikrograf görüntüleri ile doğrulanmıştır. Sonuçlardan, nano boyutlu Au parçacıklarının esas olarak 5 mM HCl çözeltisi içindeki adsorban üzerinde yoğunlaştığını gösterdiği anlaşılmıştır. 1 M HCl çözeltisinde sadece nano boyutlu Au parçacıkları bulunmamış, aynı zamanda mikro boyutlu Au plakaları çökeltisi de meydana geldiği gözlenmiştir. Bu çalışma, sulu çözeltiden seçici ve verimli altın geri kazanımı için yeni bir malzeme ortaya koyduğu ifade edilmiştir (Huang ve ark., 2020).

Öztürk ve arkadaşlarının yapmış olduğu bu çalışmada poli(m-aminobenzoik asit) (PABA) şelatlama polimeri sentezlenmiş ve Pt(IV) iyonları için sorpsiyon davranışları incelenmiştir. PABA polimeri, m-aminobenzoik asidin amonyum peroksidisülfat ile reaksiyonu ile hazırlanmıştır. Fourier transform-kızılötesi spektroskopisi (FT-IR), termal analiz (TG ve DTA), alan emisyon taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM), enerji dağılımlı spektroskopi (EDS), X-ışını kırınımı (XRD) ve yüzey gözenekliliği gibi analitik yöntemler hazırlanan polimerin karakterizasyonunda kullanılmıştır. FE-SEM görüntüleri, sentezlenen PABA polimerinin partiküllerinin yaklaşık 2–10 μm olduğunu göstermiştir. PABA polimeri, 320°C'ye kadar termal olarak kararlı olduğunu göstermiştir. Polimerin sıfır şarj pH noktası pH 3,50 olarak bulunmuştur. pH, başlangıç Pt(IV) konsantrasyonu, temas süresi ve sıcaklığın etkilerini incelemek için kesikli adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. En iyi adsorpsiyon değerleri, polimerin pH sıfır yük noktasının üzerinde olan pH 4'te elde edilmiştir. PABA polimeri üzerinde Pt(IV) adsorpsiyonunun dengesi, kinetiği ve termodinamiği incelenmiştir. Polimerin Pt(IV) maksimum adsorpsiyon kapasitesi 2362 $\mu\text{g/g}$ 'dir. Adsorpsiyon kinetik verileri en iyi yalancı ikinci dereceden kinetik modele uymuştur. Parçacık içi difüzyon ve Elovich ile hesaplamalar modeller adsorpsiyonun partikül içi difüzyon ve kimyasal adsorpsiyon tarafından kontrol edildiğini göstermiştir. Adsorpsiyon verileri Langmuir izotermine iyi uyduğu rapor edilmiştir. Adsorpsiyonun sözde ikinci dereceden kinetik modeli takip ettiği belirlenmiştir. Termodinamik hesaplamalarda, Gibbs serbest enerjileri ΔG° : -10,98 ile -17,38 kJ/mol aralığında, entalpi ΔH° : 70,07 kJ/mol ve entropi ΔS° : 215,3 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. PABA polimerinin kolon adsorpsiyon-desorpsiyon ve yeniden kullanılabilirlik çalışmaları da yapılmıştır. Sonuçlar, PABA polimeri üzerindeki Pt(IV) sorpsiyonunun hem iyonik etkileşim hem de şelatlama

mekanizmaları tarafından yönetilen endotermik ve kimyasal adsorpsiyon işlemi olduğu ortaya konulmuştur (Öztürk ve ark., 2020).

Mosai ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada, 3-aminopropil(dietoksi)metilsilan (APDEMS) ile fonksiyonelleştirilmiş bentonit kullanarak maden atık suları gibi sulu çözeltilerden platin (Pt(IV)) geri kazanmayı amaçlanmıştır. Çalışmada, Pt(IV) için yüksek afiniteye sahip amin gruplarının bağlanabileceği bir destek tabanı olarak uygun maliyetli bir doğal mineral olan bentonit kullanmanın uygun olduğu düşüncesinden hareket edilmiştir. Çalışmada doğal ve işlevselleştirilmiş bentonit karakterize edilmiştir. Adsorpsiyon deneyleri, çeşitli koşullar altında kesikli yöntemle gerçekleştirilmiş ve adsorban dozajı, pH, başlangıç konsantrasyonu ve matriks iyonların etkileri çalışılmıştır. Adsorpsiyon mekanizmasını anlamak için çeşitli kinetik ve izotermik modeller kullanılmıştır. Sonuçlar, çözelti içindeki Pt(IV)'ün >%85'inin, temastan sonraki 90 dakika içinde, pH 2'de adsorbanın 10 g/L'lik bir dozajında geri kazanıldığını göstermiştir. Pt(IV)'ün adsorpsiyonu, büyük olasılıkla sinerjik etkilerden dolayı, diğer iyonların varlığında >%5 arttığı bulunmuştur. Pd(II), Ir(III), Rh(III), Os(III) ve Ru(III)'ün adsorpsiyonlarının da Pt(IV) ile birlikte arttığı bulunmuştur. Pt(IV) adsorpsiyonunun Langmuir izotermi ve ikinci dereceden kinetik model yoluyla ilerlediği bulunmuş, sırasıyla tek tabaka kaplama ve kimyasal adsorpsiyon anlamına geldiği ifade edilmiştir. APDEMS ile işlevselleştirilmiş bentonitin başarılı sentezi ve sulu çözeltilerden Pt(IV)'ü adsorbe etmedeki etkinliği, onu madencilik endüstrisinde uygulama için potansiyel bir adsorban haline getirdiği iddia edilmiştir (Mosai ve ark., 2020).



3. MATERYAL VE METOD

3.1. Kullanılan Cihazlar

Bu tez çalışmasında Pt(IV) iyonlarının konsantrasyonlarının tayini kesikli adsorpsiyon çalışmalarında alevli atomik absorpsiyon spektrometresi (Shimadzu marka ve AA-6701F model, Shimadzu Corporation, Kyoto, Japonya) ile, kolon çalışmalarında ise Agilent marka 7500 CX model indüktif eşleşmiş plazma-kütle spektrometresi ile yapılmıştır. Alevli atomik absorpsiyon spektrometresinde hava-asetilen karışımı ile oluşturulan alev kullanılmıştır. Alevli atomik absorpsiyon spektrometresinin çalışma ve ölçüm koşulları üretici firmanın önerdiği gibi ayarlanmıştır. Pt(IV) derişiminin ölçüm koşulları Tablo 3.1.'de verilmiştir.

Tablo 3.1. FAAS ile Pt(IV) derişimi ölçüm koşulları.

Element	Dalga boyu (nm)	Slit aralığı (nm)	Lamba Akımı (mA)	Asetilen akış hızı (L/dk.)
Pt(IV)	266,8	0,5	14	1,8

Kolon çalışmalarından sonra elüatlarda Pt(IV) derişimlerinin tayini için Agilent marka 7500 CX model indüktif eşleşmiş plazma-kütle spektrometresi (ICP-MS) kullanılmıştır. ICP-MS ile Pt(IV) derişiminin ölçüm koşulları Tablo 3.2.'de verilmiştir.

Yapılan çalışmalarda, sentezlenen modifiye silika jellerin FT-IR spektrumları KBr disk tekniği ile FT-IR spektrometresi (Perkin Elmer marka ve Spectrum Two™ model, Perkin Elmer, Shelton, CT, ABD) kullanılarak alınmıştır. Hazırlanan modifiye silika jellerin yapısında bulunan karbon, hidrojen, azot ve kükürt elementel analizleri Düzce Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Uygulama ve Araştırma Merkezi (Düzce), Thermo Scientific marka ve Flash 2000 model elementel analiz cihazı ile yaptırılmıştır.

Tablo 3.2. ICP-MS Pt(IV) derişimi ölçüm koşulları.

Parametre	Değer
RF işlem gücü	1550 W
Plazma argon gazı akış hızı	15 L/min
Yardımcı argon gazı akış hızı	0,16 L/min
Sisleştirici argon gazı akış hızı	0,98 L/min
Bekleme süresi	0,1 sn
Tekrar başına okuma sayısı	3

Yapılan deneysel çalışmalarda ısıtıcılı manyetik karıştırıcı (IKA marka C-MAG-HS7 model), mekanik karıştırıcı (Heidolph marka RZR2020 model), orbital çalkalayıcı (IKA marka KS 4000i model), hassas terazi (Ohaus marka PA214 C model) ve mikropipet (Eppendorf Research plus) kullanılmıştır.

3.2. Kullanılan Kimyasallar

Bu tez çalışmasında analitik saflık derecesinde kimyasallar kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan Pt(IV) çözeltisi Merck KGaA (Darmstadt, Almanya) şirketi tarafından üretilmiş 1000 mg/L Pt(IV) içeren standart Pt çözeltisidir. Kalibrasyon çözeltileri ve çalışma çözeltileri bu standart çözeltinin günlük olarak gerekli oranlarda seyreltilmesi ile hazırlanmıştır.

Modifiye silika jellerin üretiminde satın alındığı gibi kullanılan silika jel, 3-kloropropiltrimetoksisilan, bis(3-aminopropil)amin, dietileter, hidroklorik asit, etanol, trietilamin, 3-[2-(2-aminoetilamino)etilamino]propiltrimetoksisilan Merck KGaA (Darmstadt, Almanya) şirketinin Türkiye'deki bayilerinden satın alınmıştır. Toluen (Merck KGaA, Darmstadt, Almanya) ise fosfor pentoksit üzerinden destillenerek kurutulduktan sonra çalışmada kullanılmıştır.

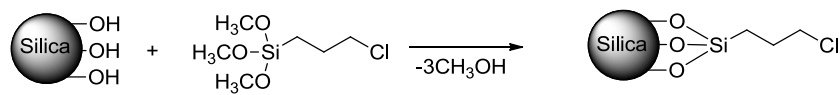
3.3. Deneysel Yöntem

Bu tez çalışmasında Pt(IV) adsorpsiyonu ve ön deriştirilmesi için kullanılmak üzere bis(3-aminopropil)amin bağlı silika jel ve dietilentriamin bağlı silika jel olmak üzere iki farklı amin bağlı adsorban sentezlenmiştir.

3.3.1. Bis(3-aminopropil)amin bağlı silika jel sentezi

Saf silika jel (20 g) reaksiyon balonunun içine konuldu ve üzerine 100 mL hacminde 6,0 M HCl katıldıktan sonra 4 saat süreyle geri soğutucu altında refluks edilmiştir. Daha sonra süspansiyon Gooch krozede kullanılarak filtre edildi ve krozeden çıkan süzüntü sularında klorür iyonu belirlenmeyene kadar deiyonize su ile yıkandı. Klorür iyonunun yıkama sularında gözlenmemesi, yıkama sularının iki üç damlasının saat camının üstüne alınıp üzerine 0,1M gümüş nitrat çözeltisi ilave edilerek gümüş klorür çökeltisi oluşmamasıyla anlaşıldı. Bu şekilde iyice yıkanan saf silika jel 150°C’de etüvde kurutulmuştur.

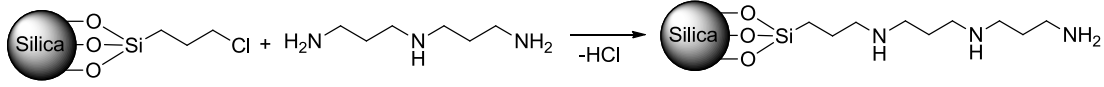
Kloro silika jelin sentezi için susuz toluen (50 mL) iki boyunlu balona konuldu. Sonra balonun içine 3-kloropropiltrimetoksisilan (10 mL) ve aktif silika jel (10 g) konuldu ve Ar gazı altında 24 saat süreyle geri soğutucu altında 100 °C’de mekanik karıştırıcı ile karıştırıldı. Reaksiyon sonucunda sentezlenmiş ürün olan 3-kloro propil grubu bağlı silika jel sırasıyla toluen, etanol ve dietileter ile yıkandı. Ürün, etüvde 60 °C’de kurutuldu. 3-kloro propil grubu bağlı silika jelin sentez reaksiyonu Şekil 3.1.’de gösterilmiştir.



Şekil 3.1. 3-kloro propil grubu bağlı silika jel sentez reaksiyonu.

Bis(3-aminopropil)amin bağlı silika jelin (BAPA-SG) sentezi için iki boyunlu balonun içine 100 mL kurutulmuş toluen ve üzerine 3-kloropropil bağlı silika jel (9 g), 10 mL trietilamin ve 10 mL bis(3-aminopropil)amin konulmuştur. Ardından Ar atm’de 100 °C’de 24 saat mekanik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Sentezlenmiş ürün olan BAPA-SG, Gooch kroze ile süzüldü ve sırasıyla toluen, etanol ve dietileter ile yıkandı. Daha sonra 60 °C’de etüvde kurutuldu (4 saat). Elde edilen ürün, amber renkli şişede Ar atmosferinde oda sıcaklığında muhafaza edilmiş ve çalışmalarda

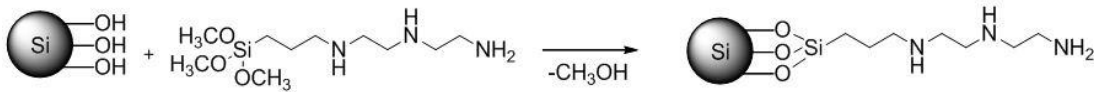
kullanılmıştır. Bis(3-aminopropil)amin ile 3-kloropropil bağlı silika jelin reaksiyonu Şekil 3.2.'de gösterilmiştir. (Sivrikaya ve ark., 2011).



Şekil 3.2. Bis(3-aminopropil)amin ile 3-kloropropil bağlı silika jelin reaksiyonu

3.3.2. Dietilentriamin bağlı silika jel sentezi

İki boyunlu reaksiyon balonunun içine kurutulmuş toluen (50 mL) konuldu ve üzerine 3-[2-(2-aminoetilamino)etilamino]propiltrimetoksisilan (9 mL) ile aktif silika jel (9 g) katıldı. Elde edilen karışım, Ar atmosferide 100 °C'de mekanik karıştırıcı ile 24 saat süreyle karıştırıldı. Reaksiyon sonunda elde edilen dietilentriamin bağlı silika jel Gooch krozeden süzülerek ayrıldı ve sırasıyla toluen, etil alkol ve dietileter ile yıkandı. Ardından ürün, etüvde 60 °C'de kurutuldu. Dietilentriamin bağlı silika jelin sentez reaksiyonu Şekil 3.3.'de gösterilmiştir. Elde edilen ürün, amber renkli şişede Ar atmosferinde oda sıcaklığında muhafaza edilmiş ve çalışmalarda kullanılmıştır (İmamoğlu ve Aydın, 2005).



Şekil 3.3. Dietilentriamin bağlı modifiye silika jelin sentez reaksiyonu.

3.3.3. Kesikli adsorpsiyon deneyleri

Bis(3-aminopropil)amin bağlı silika jel ve dietilentriamin bağlı silika jeller ile Pt(IV) iyonlarının adsorpsiyon dinamiklerini belirlemek için kesikli adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Bu deneylerde Pt(IV) iyonlarının adsorplanmasına etki eden hidronyum derişiminin, klorür derişiminin, karıştırma süresinin ve başlangıç Pt(IV) derişiminin etkileri incelenmiştir.

Kesikli adsorpsiyon deneylerinde bilinen hacminde ve derişimde Pt(IV) içeren çözelti 250 mL'lik Erlenmeyerin içine konuldu. Üzerine belirli miktarda modifiye silika jel ilave edildi ve daha sonra 25°C'de 150 rpm karıştırma hızında orbital çalkayıcıda belirli bir süre boyunca karıştırıldı. Deney sonunda süspansiyon mavi bant süzgeç kağıdından süzülerek süzüntüde adsorplanmadan kalmış Pt(IV) derişimleri alevli atomik adsorpsiyon spektrometresi veya indüktif eşleşmiş kütle spektrometresi ile ölçülmüştür.

Modifiye silika jellerin üzerinde adsorbe edilen Pt(IV) miktarları mg/g olarak denklem 3.1. ile hesaplanmıştır.

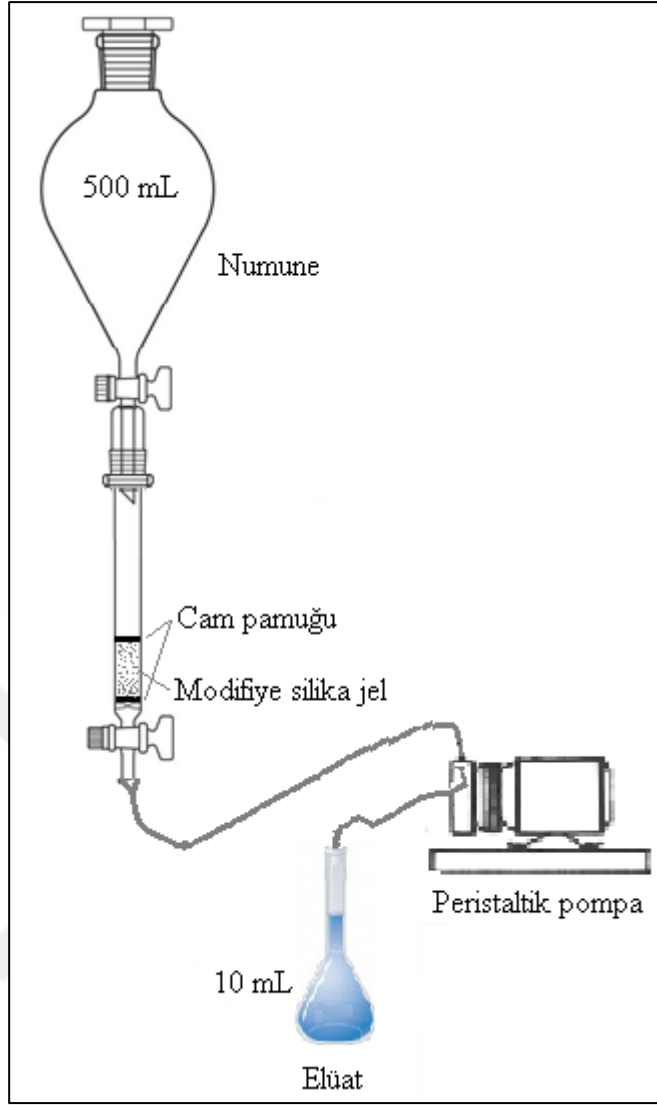
$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) V}{m} \quad (3.1)$$

Burada; q_e , modifiye silika jellerin üzerinde adsorbe edilen Pt(IV) kütlesi (mg/g); C_0 , çözeltideki Pt(IV) iyonlarının ilk derişimi (mg/L); C_e , Pt(IV) iyonlarının çözeltide adsorplanmadan son derişimi (mg/L); V , Pt(IV) içeren örnek çözeltisinin hacmi (L); m , modifiye silika jellerin kütleleridir (g) (Karslı ve ark., 2017)

3.3.4. Kolon katı faz ekstraksiyonu ile zenginleştirme prosedürü

Bis(3-aminopropil)amin bağlı silika jel ve dietilentriamin bağlı silika jellerin doldurulduğu kolonları kullanarak Pt(IV) iyonlarının kolon katı faz ekstraksiyonu (SPE) deneylerinde Pt(IV) iyonlarının geri kazanımlarına etki eden elüent çözeltisinin türü, hacmi ve derişimi, numune akış hızı ve hacmi ile matriks iyonlarının etkileri incelenmiştir.

Kolon katı faz ekstraksiyonu ile zenginleştirme deneylerinde cam kolon kullanılmıştır. Kolonun iç çapı 8 mm ve uzunluğu 15 cm'dir. Kolonun alt tarafı teflon musluklu ve üst tarafı ayırma hunisini takmak için şiliflidir. Kolonun dibine cam pamuğu sıkıştırıldıktan sonra üzerine 300 mg modifiye silika jel konuldu ve ardından üzerine de cam pamuğu sıkıştırılarak modifiye silikanın kolon içerisindeki stabilizasyonu sağlanmıştır. Kolonun üstüne Pt(IV) içeren numune çözeltisi konulacağı şilifli bir ayırma hunisi takıldı. Kolonun çıkışına çözelti akış hızını sağlamak için bir peristaltik pompa bağlandı. Kolon katı faz ekstraksiyon sistemi Şekil 3.4.'te gösterilmiştir.



Şekil 3.4. Kolon katı faz ekstraksiyonu düzeneği.

Hazırlanan kolonlar, deiyonize su (30 mL) ile yıkandı ve numune çözeltisinin pH'sı ile aynı pH'a sahip 20 mL HCl çözeltisiyle şartlandırıldı. Ardından uygun pH, belirli derişim ve hacimdeki Pt(IV) çözeltisi belirli akış hızında kolondan geçirildi. Kolonda adsorplanan Pt(IV) iyonları uygun elüent çözeltisinin kolondan geçirilmesiyle elüe edilerek 5 ya da 10 mL'lik balon jojelerde toplanmıştır. Elüeattaki Pt(IV) iyonlarının derişimleri FAAS veya ICP-MS ile belirlendi ve yüzde geri kazanım (% R) oranları eşitlik 3.2. ile hesaplanmıştır.

$$\%R = \frac{C_{el} \times V_{el}}{C_s \times V_s} \times 100 \quad (3.2)$$

Burada; C_s , numunede bulunan Pt(IV) iyonlarının konsantrasyonu (mg/L); C_{el} , elüattaki Pt(IV) iyonlarının konsantrasyonu (mg/L); V_s , örnek hacmi (mL); V_{el} , elüat hacmi (mL)'dir (Akyüz, 2013).

Çalışma sonunda, kolon deiyonize suyla yıkanıp belirli derişimdeki HCl çözeltisiyle şartlandırıldıktan sonra sıradaki deneylerde kullanılmıştır.

En uygun şartları belirlemek amacıyla yapılan tüm çalışmalar üçer kez tekrar edilmiştir. Elde edilen sonuçlar ve bu sonuçlara ait standart sapmalar raporlanmıştır.





4. SONUÇLAR

4.1. Saf Ve Modifiye Silika Jellerde Elementel Analiz

Bis(3-aminopropil)amin ve dietilentriamin bağlı silika jellerin analiz değerleri Tablo 4.1.'de verildi.

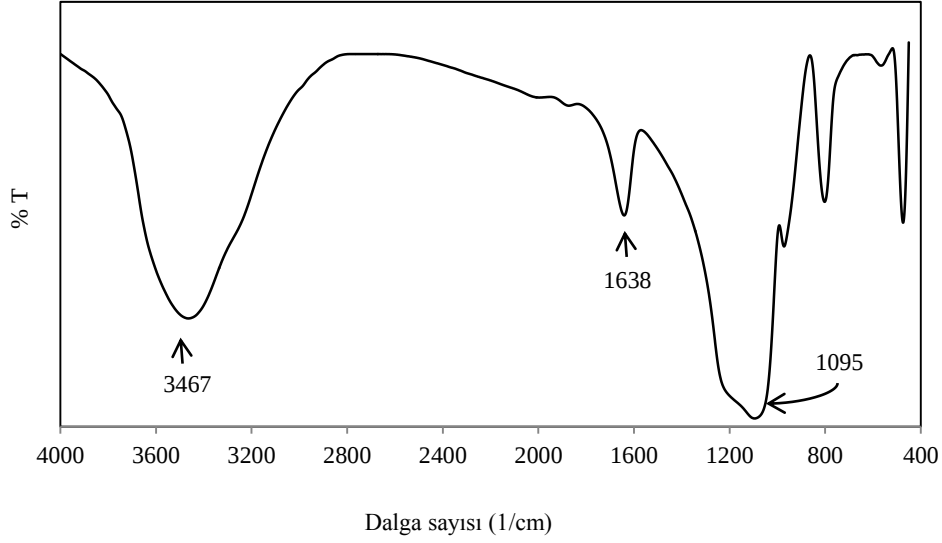
Tablo 4.1. Bis(3-aminopropil)amin bağlı silika jel ve dietilentriamin bağlı silika jelde C, H ve N miktarları.

Modifiye Silika Jel	% Karbon	% Hidrojen	% Azot
Bis(3-aminopropil)amin bağlı silika jel	8,88	1,91	3,54
Dietilentriamin bağlı silika jel	12,12	2,72	5,46

Bis(3-aminopropil)amin grubunun kovalent bağlı olduğu silika jelin yapısında % 8,88 karbon, % 1,91 hidrojen ve % 3,54 azot elementi bulunmuştur. Azot yüzdesi temel alınarak bis(3-aminopropil)amin bağlı silika jelin birim kütlesi başına 0,84 mmol/g bis(3-aminopropil)amin grubu içerdiği bulundu. Dietilentriamin bağlı silika jelin analiz sonuçlarına göre yapısında % 12,12 karbon, % 2,72 hidrojen ve % 5,46 azot elementleri bulunmaktadır. Azot yüzdesi esas alınarak dietilentriamin bağlı silika jelin gramına 1,3 mmol/g dietilentriamin fonksiyonel grubu taşıdığı hesaplandı.

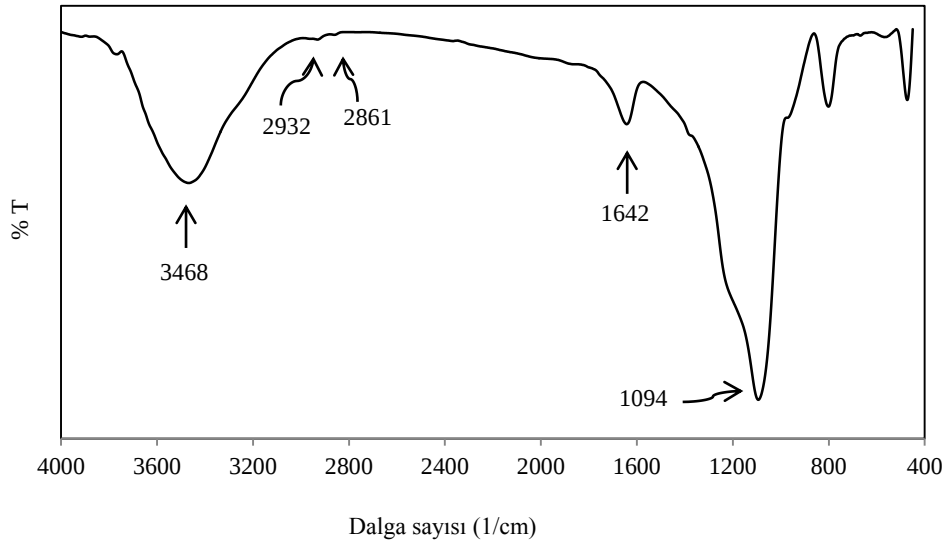
4.2. Saf ve Modifiye Silika Jellerin İnfrared Spektrumları

Aktive edilmiş silika jelin jelin infrared spektrumu Şekil 4.1.'de verilmektedir. Aktive edilmiş silika jelin FT-IR spektrumu incelendiğinde O-H gruplarının ve fiziksel olarak adsorbe edilmiş suyun hidroksil gruplarının gerilme pikleri 3468 1/cm dalga boyunda görülürken eğilme pikleri ise 1638 1/cm dalga boyunda görülmektedir. 1095 1/cm'de gözlenen pikler Si-O-Si bağlarının eğilme ve gerilmeleri olarak yorumlanmıştır.



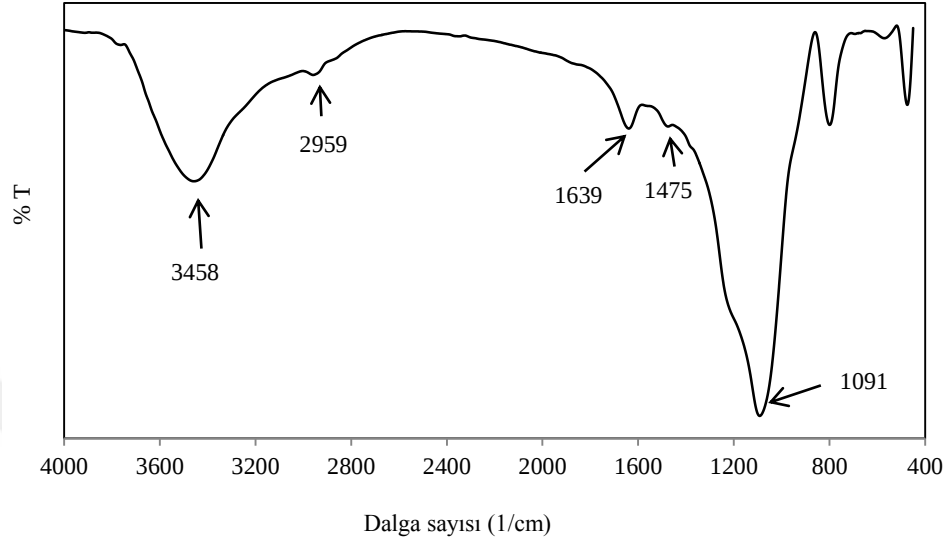
Şekil 4.1. Aktif silika jelin FT-IR spektrumu.

3-kloro propil bağlı silika jelin infrared spektrumu Şekil 4.2.'de verilmektedir. 3-kloro propil bağlı silika jelin FT-IR spektrumunda aktifleştirilmiş silika jelin spektrumuna ilave olarak 2932 ve 2861 1/cm'de gözlenen pikler C-H gerilmesi olarak yorumlandı. 3-kloro propil bağlı silika jelin spektrumunda 3468 1/cm'de O-H gerilme pikinin boyunun kısaldığı görülmektedir. Bu bulgu ise yüzeydeki –OH sayısının sililleşme reaksiyonu sonucu azalmasını gösterdiği şeklinde yorumlandı.



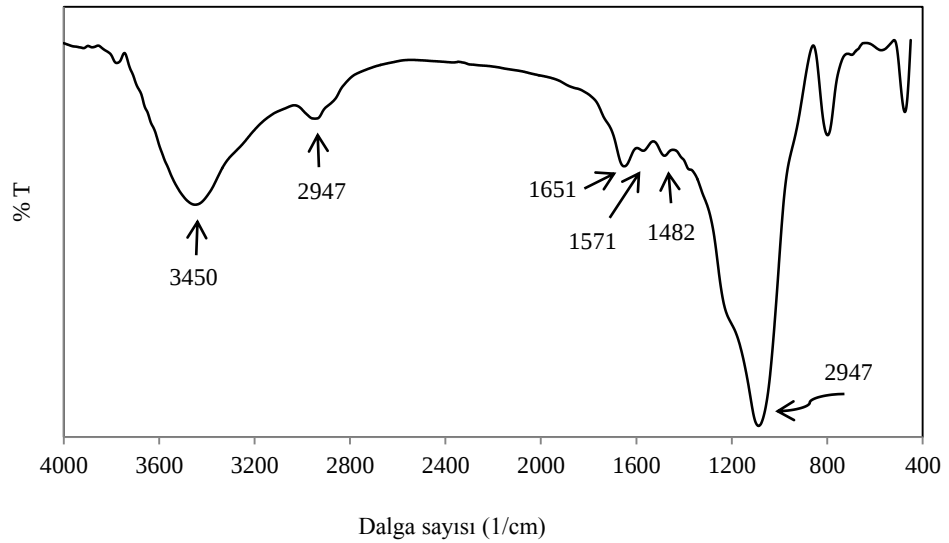
Şekil 4.2. 3-kloro propil bağlı silika jelin FT-IR spektrumu.

Bis(3-aminopropil)amin grubunun bağılı olduğu silika jelin infrared spektrum grafiği Şekil 4.3.'de verilmektedir. BAPA-SG'nin FT-IR spektrumunda ise önceki silika jellerin spektrumlarına ilave olarak 1475 $1/\text{cm}$ 'de gözlenen pikler C-H ve N-H deformasyonları olarak yorumlandı.



Şekil 4.4. Bis(3-aminopropil)amin bağılı silika jelin FT-IR spektrumu.

Dietilentriamin bağılı silika jelin infrared spektrumu Şekil 4.4.'de verilmektedir. Dietilentriamin bağılı silika jelin infrared spektrumu incelendiğinde 3450 $1/\text{cm}$ dalga sayısında silanol gruplarındaki O-H ve fiziksel olarak adsorbe edilmiş suyun hidroksil gruplarının gerilme pikleri ve 1651 $1/\text{cm}$ dalga boyunda ise O-H eğilme görülmektedir.



Şekil 4.5. Dietilentriamin bağılı silika jelin FT-IR spektrumu.

Ayrıca 1571 ve 1482 1/cm dalga sayısındaki pikler C-H ve N-H deformasyon pikleri ve 1080 1/cm'de gözlenen pikler Si-O-Si bağlarının gerilme ve eğilme pikleri olarak yorumlandı (Darmakkolla ve ark., 2016).

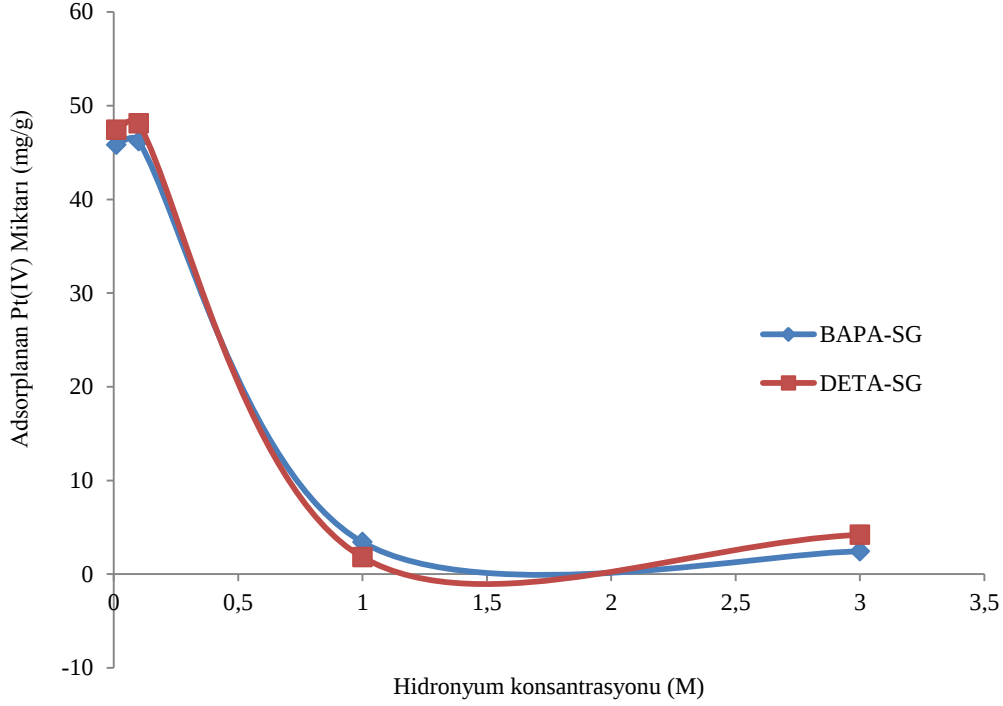
4.3. Kesikli Adsorpsiyon Çalışmaları

4.3.1. Asit derişiminin Pt(IV) adsorpsiyonuna etkisi

Pt(IV) iyonlarının modifiye silika jel üzerinde tutunmalarına çözeltideki hidronyum iyonlarının derişiminin etkisini irdelemek maksadıyla 25 mL hacminde 50 mg/L Pt(IV) ihtiva eden bir seri çözelti hazırlandı. Bu çözeltilere değişik miktarlarda nitrik asit veya sodyum hidroksil çözeltilerinden gerektiği kadar ilave edilerek çözeltilerin hidronyum derişimleri 3,0 M ile 0,01 M arasında değiştirildi. Hazırlanan çözeltilere ayrı ayrı bis(3-aminopropil)amin bağlı silika jel ve dietilentriamin bağlı silika jel 25 mg ilave edildi. Elde edilen süspansiyonlar 4 saat süreyle orbital çalkalayıcı ile karıştırıldı. İşlem sonunda süspansiyonlar süzüldü. Süzüntüde adsorplanmadan kalan Pt(IV) iyonlarının derişimi alevli AAS ile ölçüldü. Bulunan analiz sonuçları Tablo 4.2.'de listelendi. Hidronyum derişimi ile modifiye silika jeller üzerinde Pt(IV) iyonlarının adsorpsiyonunun derişimi Şekil 4.5.'de verildi.

Tablo 4.2. Pt(IV) iyonlarının adsorpsiyonuna hidronyum derişiminin etkisi.

H ₃ O ⁺ Derişimi (M)	Adsorplanan Pt(IV) Miktarı (mg/g)	
	Bis(3-aminopropil)amin bağlı silika jel	Dietilentriamin bağlı silika jel
0,01	45,8±0,9	47,4±1,2
0,1	46,2±1,6	48,1±0,8
1,0	3,4±0,8	1,8±0,5
3,0	2,4±0,7	4,2±0,4



Şekil 4.6. Pt(IV) iyonlarının adsorpsiyonunun hidronyum konsantrasyonu ile değişimi.

Bis(3-aminopropil)amin grubu bağlı silika jel ve dietilentriamin bağlı silika jel ile Pt(IV) iyonlarının adsorpsiyonuna hidronyum derişiminin etkisi sonuçları incelendiğinde numune çözeltisinin H_3O^+ derişimi 0,01 ve 0,1 M olduğunda her iki modifiye silika jelde adsorplanan Pt(IV) iyonlarının miktarının maksimum olduğu ve H_3O^+ derişiminin 1,0 ve 3,0 M seviyelerine çıkarılmasıyla adsorpsiyonun ciddi bir şekilde düştüğü görülmektedir. Bu sonuçlardan çalışmalarda bis(3-aminopropil)amin bağlı silika jel ve dietilentriamin bağlı silika jel kullanılarak Pt(IV) iyonlarının adsorpsiyonu için en uygun hidronyum derişiminin 0,1 M olduğuna karar verildi.

4.3.2. Klorür derişiminin Pt(IV) adsorpsiyonuna etkisi

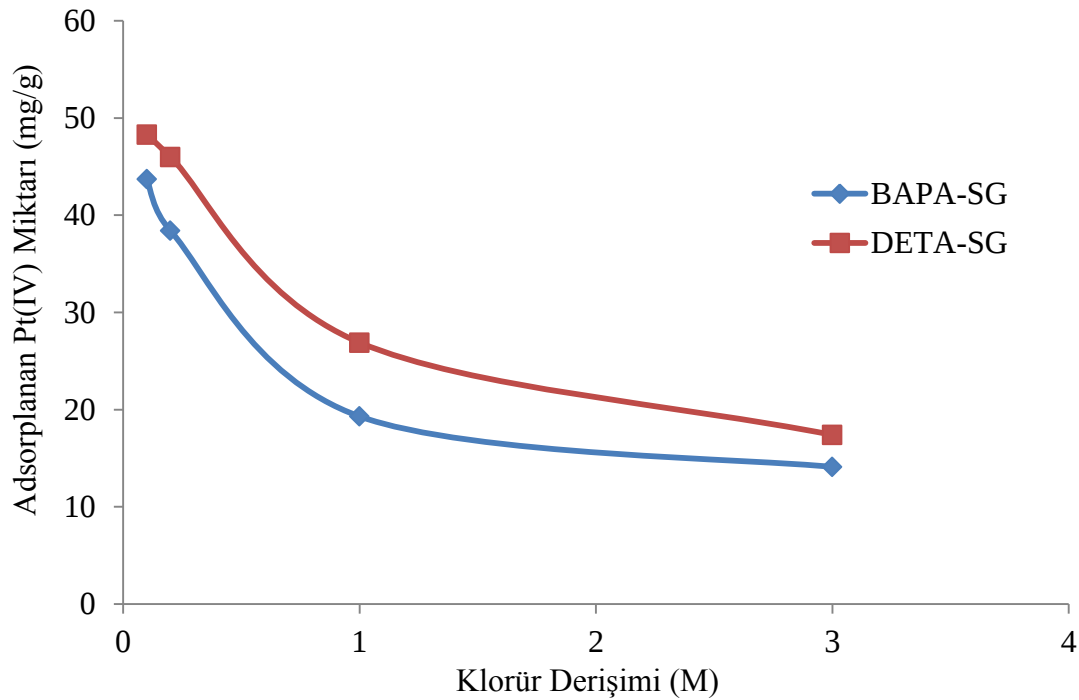
Pt(IV) iyonlarının modifiye silika jel üzerinde tutunmalarında çözeltideki klorür iyonlarının derişiminin etkisini irdelemek maksadıyla 25 mL hacminde 50 mg/L Pt(IV) ve 0,1 M hidronyum iyonu içeren bir seri çözelti hazırlandı. Bu çözeltilere değişik miktarlarda sodyum klorür ilave edilerek çözeltilerdeki klorür derişimleri 0,1 M ile 3,0 M arasında değiştirildi. Hazırlanmış bu çözeltilere ayrı ayrı bis(3-aminopropil)amin bağlı silika jel ve dietilentriamin bağlı silika jelden 25 mg ilave edildi. Elde edilen süspansiyonlar 4 saat süreyle orbital çalkalayıcı ile karıştırıldı. İşlem sonunda süspansiyonlar süzüldü. Süzüntüde adsorplanmadan kalan Pt(IV)

iyonlarının derişimi alevli AAS ile ölçüldü. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.3.'de verildi. Pt(IV) iyonlarının modifiye silika jeller üzerinde adsorpsiyonunun klorür konsantrasyonu ile değişimi şekil 4.6.'de gösterildi.

Tablo 4.3. Pt(IV) iyonlarının adsorpsiyonuna klorür konsantrasyonu etkisi.

Klorür Derişimi (M)	Adsorplanan Pt(IV) Miktarı (mg/g)	
	Bis(3-aminopropil)amin bağlı silika jel	Dietilentriamin bağlı silika jel
0,1	43,7±0,7	48,3±1,2
0,2	38,4±0,8	46,0±0,8
1,0	19,3±2,1	26,9±1,3
3,0	14,1±0,6	17,4±0,5

Pt(IV) iyonlarının bis(3-aminopropil)amin bağlı silika jel ve dietilentriamin bağlı silika jel ile adsorpsiyonuna klorür konsantrasyonun etkisine ait sonuçlar incelendiğinde numune çözeltisindeki klorür derişiminin 0,1 M'dan 3,0 M'a artırılmasıyla Pt(IV) iyonlarının adsorpsiyonunun azaldığı görülmüştür.



Şekil 4.7. Pt(IV) iyonlarının adsorpsiyonunun klorür konsantrasyonu ile değişimi.

4.3.3. Karıştırma süresinin etkisi

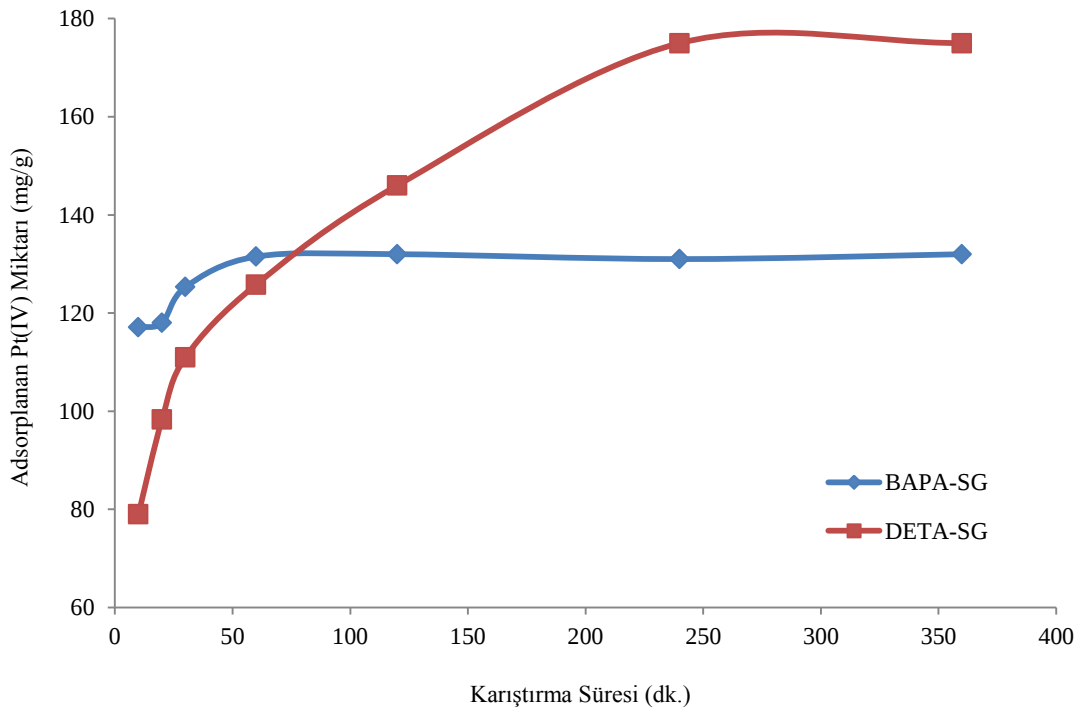
Pt(IV) iyonlarının bis(3-aminopropil)amin bağlı silika jel ve dietilentriamin bağlı silika jel ile adsorpsiyonuna karıştırma süresinin etkisini irdelemek maksadıyla 100 mL hacminde 50 mg/L Pt(IV) yer alan bir seri çözelti hazırlandı. Bu çözeltilere ayrı ayrı bis(3-aminopropil)amin bağlı silika jel ve dietilentriamin bağlı silika jelden 20 mg ilave edildi. Elde edilen süspansiyonlar değişik sürelerde orbital çalkalayıcı ile karıştırıldı. İşlem sonunda süspansiyonlar süzüldü. Süzüntüde adsorplanmadan kalan Pt(IV) iyonlarının derişimi alevli AAS yardımıyla tespit edildi. Analiz sonuçları Tablo 4.4.'de verildi. Karıştırma süresi ile Pt(IV) iyonlarının bis(3-aminopropil)amin bağlı silika jel ve dietilentriamin bağlı silika jel ile adsorpsiyonunun değışimi Şekil 4.7.'de gösterildi.

Tablo 4.4. Pt(IV) iyonlarının adsorpsiyonuna karıştırma süresinin etkisi.

Karıştırma Süresi (dk.)	Adsorplanan Pt(IV) Miktarı (mg/g)	
	Bis(3-aminopropil)amin bağlı silika jel	Dietilentriamin bağlı silika jel
10	117,1±4,9	79,0±1,9
20	118,0±3,7	98,3±2,6
30	125,3±4,4	111,0±5,3
60	131,5±2,7	125,8±4,1
120	132,0±3,8	146,0±1,0
240	131,0±3,9	175,0±3,3
360	132,0±3,0	175,0±3,6

Bis(3-aminopropil)amin bağlı silika jel ile Pt(IV) iyonlarının adsorpsiyonuna karıştırma süresinin etkisine ait sonuçlar incelendiğinde karıştırma süresinin artmasıyla Pt(IV) iyonlarının adsorpsiyonunun 120 dakikaya kadar arttığı ve daha sonra değışmediğı görölmektedir. Dietilentriamin bağlı silika jel ile Pt(IV) iyonlarının adsorpsiyonunun karıştırma süresinin artmasıyla Pt(IV) iyonlarının adsorpsiyonunun 240 dakikaya kadar arttığı ve daha sonra değışmediğı görölmektedir. Bu nedenle bis(3-aminopropil)amin bağlı silika jel ile Pt(IV) iyonlarının adsorpsiyonunun 120 dakikada, dietilentriamin bağlı silika jel kullanıldığında Pt(IV) iyonlarının adsorpsiyonunun 240 dakikada dengeye eriştiğı söylenebilir. Bis(3-aminopropil)amin bağlı silika jel ile denge süresinin daha kısa olmasının nedeni fonksiyonel gruba Pt(IV) iyonlarının daha kolay ulaşabilmesi

olarak ifade edilebilir. Çünkü bis(3-aminopropil)amin bağlı silika jel iki basamaklı reaksiyon ile sentezlenmişken dietilentriamin bağlı silika jel tek adımda üretilmiştir. Bis(3-aminopropil)amin bağlı silika jelin sentezinde önce 3-kloropropil bağlı silika jel hazırlandı ve bu silikaya bis(3-aminopropil)amin grubu bağlandı. Bis(3-aminopropil)amin grubunun yüzeydeki klorla yer değiştirdiği düşünülmekte, içerdeki gözeneklerdeki klorlarla yer değiştirmedeği ve böylece bis(3-aminopropil)amin grubu silika jelin yüzeyde adsorbat iyonlarının kolay erişimine uygun pozisyonlandığı değerlendirilmektedir.



Şekil 4.8. Pt(IV) iyonlarının adsorpsiyonunun karıştırma süresi ile değişimi.

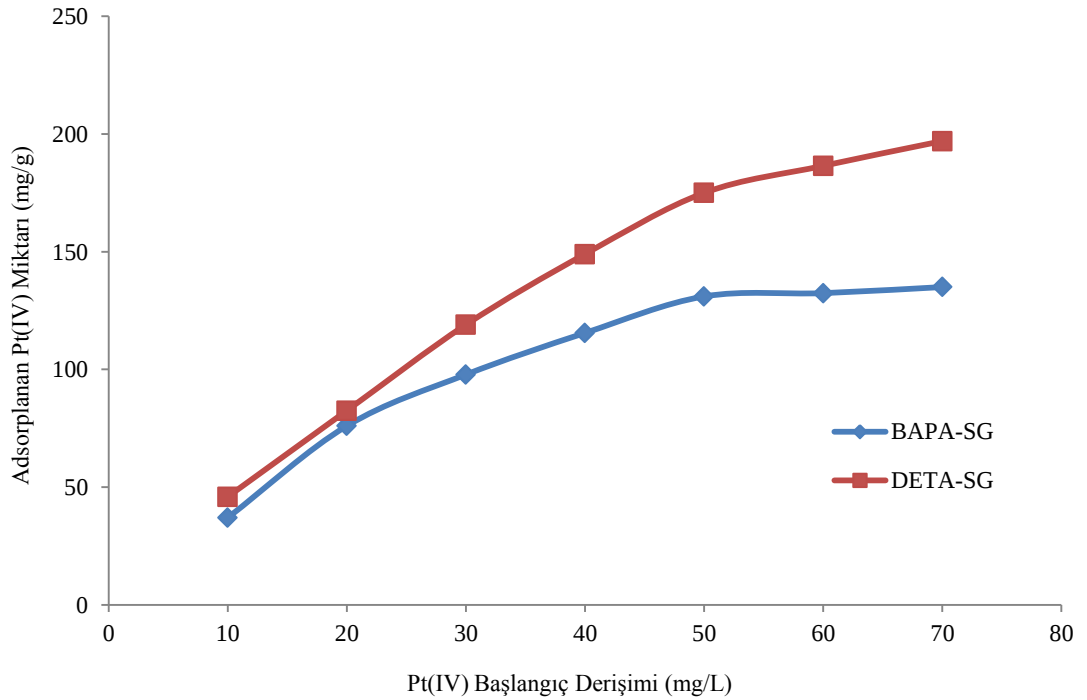
4.3.4. Pt(IV) başlangıç derişiminin etkisi

Pt(IV) iyonlarının bis(3-aminopropil)amin bağlı silika jel ve dietilentriamin bağlı silika jel üzerinde adsorpsiyonuna Pt(IV) başlangıç derişiminin etkisini incelemek amacıyla 10 ile 70 mg/L arasında değişen derişimlerde Pt(IV) içeren 100 mL hacminde bir seri çözelti hazırlandı. Bu çözeltilere ayrı ayrı bis(3-aminopropil)amin bağlı silika jel ve dietilentriamin bağlı silika jelden 20 mg ilave edildi. Elde edilen süspansiyonlar 4 saat süreyle orbital çalkalayıcı ile karıştırıldı. İşlem sonunda süspansiyonlar süzüldü. Süzüntüde adsorplanmadan kalan Pt(IV) iyonlarının derişimi

alevli AAS veya ICP-MS ile ölçüldü. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.5.'de verildi. Pt(IV) iyonlarının adsorplanan miktarının Pt(IV) iyonlarının başlangıç konsantrasyonu ile ilişkisi Şekil 4.8.'de verildi.

Tablo 4.5. Pt(IV) iyonlarının adsorpsiyonuna Pt(IV) başlangıç konsantrasyonu etkisi.

Başlangıç Konsantrasyonu (mg/L)	Adsorplanan Pt(IV) Miktarı (mg/g)	
	Bis(3-aminopropil)amin bağlı silika jel	Dietilentriamin bağlı silika jel
10	37,0±1,0	45,9±2,0
20	76,0±4,0	82,5±2,5
30	97,8±1,8	119,0±2,0
40	115,5±2,0	149,0±2,0
50	131,0±3,9	175,0±3,3
60	132,4±3,8	186,5±1,5
70	135,0±4,2	197,0±3,0



Şekil 4.9. Pt(IV) iyonlarının adsorpsiyonunun Pt(IV) başlangıç konsantrasyonu ile değişimi.

Bis(3-aminopropil)amin bağlı silika jel ve dietilentriamin bağlı silika jel kullanıldığında Pt(IV) iyonlarının adsorpsiyonuna Pt(IV) başlangıç derişiminin

etkisine ait sonuçlar incelendiğinde Pt(IV) başlangıç derişiminin artmasıyla Pt(IV) iyonlarının adsorpsiyonunun başlangıçta büyük artışlar gösterdiği fakat daha sonra özellikle bis(3-aminopropil)amin bağı silika jel kullanıldığında Pt(IV) iyonlarının derişiminin arttırılmasının adsorpsiyonda küçük artışlar oluşturduğu gözlenmiştir. Başlangıçta görülen artışın nedeni bis(3-aminopropil)amin bağı silika jel ve dietilentriamin bağı silika jel yüzeyindeki Pt(IV) iyonlarının adsorpsiyonunu gerçekleştiren fonksiyonel grupların boş olması sebebiyle Pt(IV) iyonlarını adsorplaması ve daha sonra bu fonksiyonel grupların dolması nedeniyle iç yüzeydeki grupların zor erişilir olması nedeniyle yüksek başlangıç derişimlerinde az da olsa artış gözlenmiştir.

4.3.5. Pt(IV) iyonlarının adsorpsiyon kinetiğı

Pt(IV) iyonlarının bis(3-aminopropil)amin bağı silika jel ve dietilentriamin bağı silika jel üzerinde adsorpsiyon kinetiğı sahte birinci ve sahte ikinci derece eşitlikler kullanılarak incelendi.

Sahte birinci derece eşitliğinin lineer hali eşitlik (4.1)'de verildi (Lagergren, 1998).

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (4.1)$$

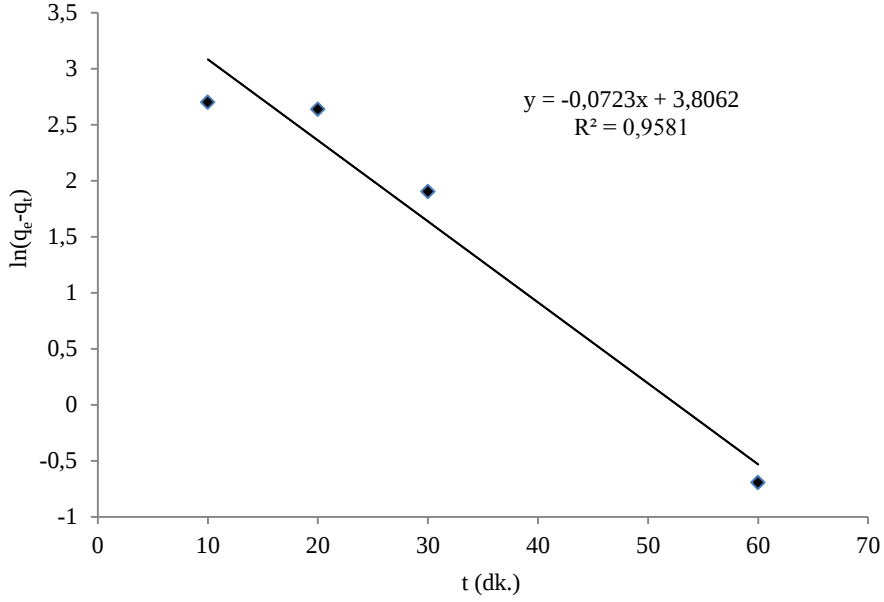
Burada q_e (mg/g) ve q_t (mg/g) modifiye silika jelin gramı başına sırasıyla denge ve herhangi bir t anında adsorplanan Pt(IV) miktarı ve k_1 (1/dk) ise sahte birinci dereceden denklemin sabitidir. k_1 ve q_e değerleri, $\ln (q_e - q_t)$ karşı t grafiğinden ulaşılan grafiğın sırasıyla eğim ve kesme noktasından hesaplanır.

Sahte ikinci derece eşitliğin lineer hali (4.2)'deki eşitlik ile verilebilir (Ho ve McKay, 1999).

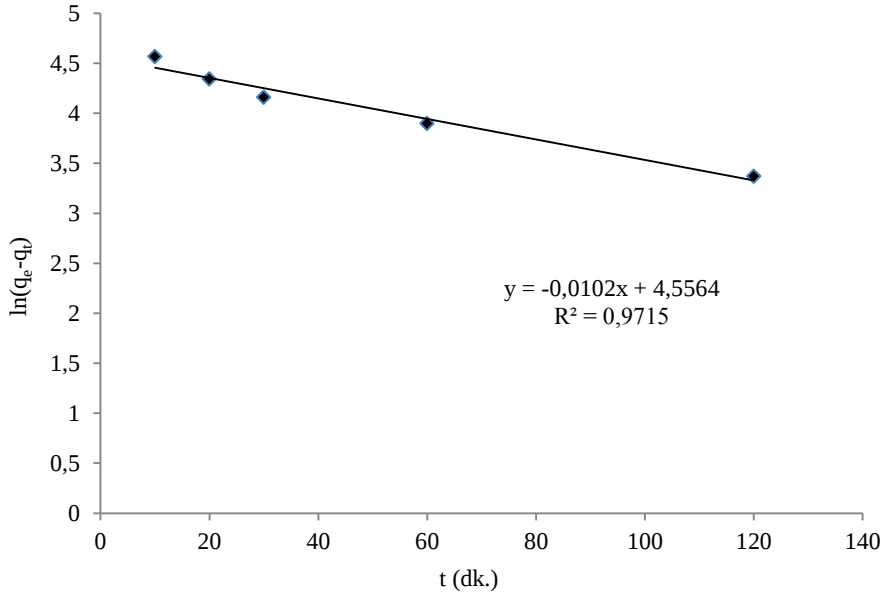
$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4.2)$$

Bu eşitlikte; k_2 (g/mg.dk) sahte ikinci dereceden denkleminin sabitidir. q_e ve k_2 değerleri t/q_t 'ye karşı t grafiğinden bulunan doğrunun sırasıyla eğim ve kesme noktasından hesaplanarak bulunur.

Pt(IV) iyonlarının bis(3-aminopropil)amin bağı silika jel ve dietilentriamin bağı silika jel üzerinde adsorpsiyon kinetiği için sahte birinci derece grafikleri sırasıyla Şekil 4.9. ve Şekil 4.10.'de gösterilmektedir.

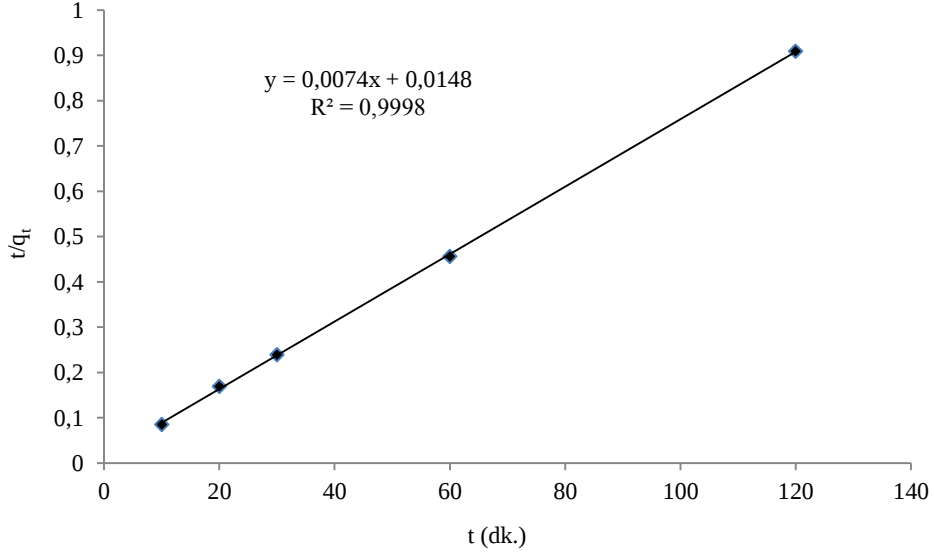


Şekil 4.10. Bis(3-aminopropil)amin bağı silika jel üzerinde Pt(IV) iyonlarının adsorpsiyon kinetiği için sahte birinci derece grafiği.

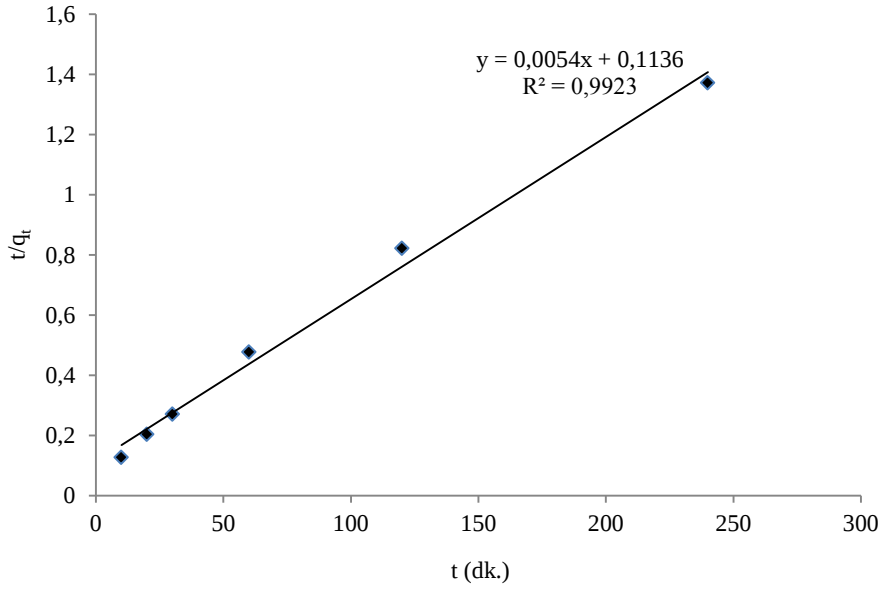


Şekil 4.11. Dietilentriamin bağı silika jel üzerinde Pt(IV) iyonlarının adsorpsiyon kinetiği için sahte birinci derece grafiği.

Pt(IV) iyonlarının bis(3-aminopropil)amin bağı silika jel ve dietilentriamin bağı silika jel üzerinde adsorpsiyon kinetiği için sahte ikinci derece grafikleri sırasıyla Şekil 4.11. ve Şekil 4.12.'de gösterilmektedir.



Şekil 4.12. Bis(3-aminopropil)amin bağı silika jel üzerinde Pt(IV) iyonlarının adsorpsiyon kinetiği için sahte ikinci derece grafiği.



Şekil 4.13. Dietilentriamin bağı silika jel üzerinde Pt(IV) iyonlarının adsorpsiyon kinetiği için sahte ikinci derece grafiği.

Bis(3-aminopropil)amin bağı silika jel ve dietilentriamin bağı silika jel kullanılarak Pt(IV) iyonlarının adsorpsiyonu için sahte birinci dereceden ve sahte ikinci derece denklemlerin sabitleri ve korelasyon katsayıları Tablo 4.6.'da verilmektedir.

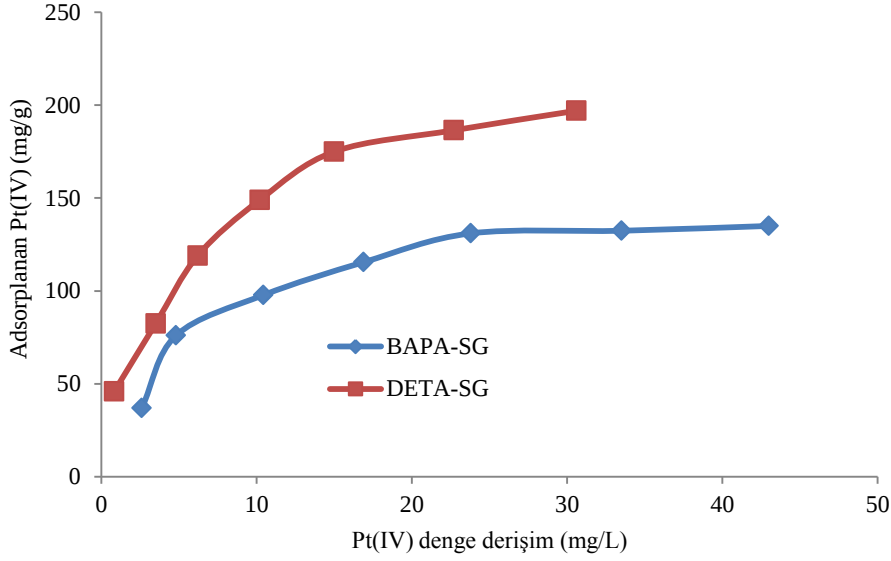
Tablo 4.6. Pt(IV) iyonlarının modifiye silika jeller ile adsorpsiyonu için sahte birinci dereceden ve sahte ikinci derece denklemlerin sabitleri.

	$q_{e\ den}$	Sahte-birinci-derece			Sahte-ikinci-derece		
		$k_1 \times 10^2$	$q_{e\ hes}$	r^2	$k_2 \times 10^3$	$q_{e\ hes}$	r^2
Adsorban	(mg g ⁻¹)	(1/dak)	(mg/g)		(g/mg.dak)	(mg/g)	
BAPA-SG	132,0	7,2	45,0	0,9581	3,7	135,1	0,9715
DETA-SG	175,0	1,0	95,2	0,9998	0,26	185,2	0,9923

Bis(3-aminopropil)amin bağı silika jel ve dietilentriamin bağı silika jel kullanılarak Pt(IV) iyonlarının adsorpsiyonu için sahte birinci dereceden ve sahte ikinci derece denklemlerin korelasyon katsayıları göz önüne alındığında her iki denklemin de korelasyon katsayılarının 0,95'den büyük olduğu görülmektedir. Fakat sahte ikinci derece eşitlik tarafından tahmin edilen q_e değerleri ($q_{e\ hes}$), deneysel olarak bulunan q_e değerlerine ($q_{e\ den}$) daha yakın olduğu Tablo 4.6.'dan görülmektedir. Dolayısı ile bis(3-aminopropil)amin bağı silika jel ve dietilentriamin bağı silika jel kullanılarak Pt(IV) iyonlarının adsorpsiyon kinetiği sahte ikinci derece üzerinden yürüdüğü sonucuna varılmıştır.

4.3.6. Pt(IV) iyonlarının adsorpsiyon dengesi

Bis(3-aminopropil)amin bağı silika jel ve dietilentriamin bağı silika jel ile Pt(IV) iyonlarının adsorpsiyon izotermi Şekil 4.13.'de gösterilmektedir.



Şekil 4.14. Bis(3-aminopropil)amin bağılı silika jel ve dietilentriamin bağılı silika jel ile Pt(IV) iyonlarının adsorpsiyon izotermi.

Bis(3-aminopropil)amin bağılı silika jel ve dietilentriamin bağılı silika jel kullanıldığında elde edilen Pt(IV) iyonlarının adsorpsiyon denge verileri Langmuir ve Freundlich izotermine uygulandı.

Homojen olmayan yüzeylerde oluşan adsorpsiyonu daha iyi açıklayan Freundlich izoterm denklemini aşağıdaki eşitlik (Denklem 4.3) ile gösterilmektedir (Freundlich, 1906).

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (4.3)$$

Burada, q_e ; denge anında modifiye silika jelin birim kütlesi başına tutulan Pt(IV) iyonlarının miktarı (mg/g), C_e ; adsorpsiyondan sonra denge anında sulu çözeltide kalan Pt(IV) iyonlarının konsantrasyonu (mg/L), K_F ve n ise Freundlich sabitleridir. K_F bağıl adsorpsiyon kapasitesini ve n ise adsorpsiyon olayının şiddetiyle ilgili bir sabit olup birden büyük olması adsorpsiyonun verimli olduğunu göstermektedir (Berkem, 1994). Freundlich izotermine lineer hali (Denklem 4.4) eşitliği ile verilir.

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (4.4)$$

$\ln q_e$ ile $\ln C_e$ arasında çizilen doğrunun eğimi $1/n$ 'e ve y eksenini kestiği nokta $\ln K_F$ değerine eşittir (Berkem, 1994).

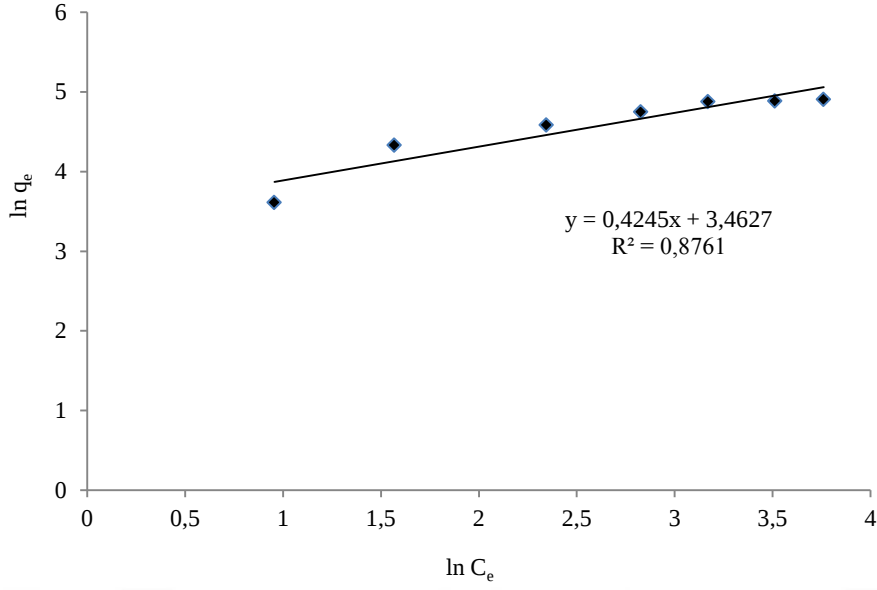
Langmuir'un teorisine göre adsorpsiyon esnasında adsorbatlar arasında etkileşim meydana gelmez, adsorpsiyon homojen yüzeyde oluşur ve adsorbat adsorban yüzeyinde tek tabaka halinde adsorplanır (Langmuir, 1918; Yıldız, 2010; Duran ve ark., 2011). Langmuir izoterminin orjinal hali (Denklem 4.5) ve doğrusal hali ise (Denklem 4.6) eşitliği ile verilir.

$$q_e = \frac{K_L q_{max} C_e}{1 + K_L C_e} \quad (4.5)$$

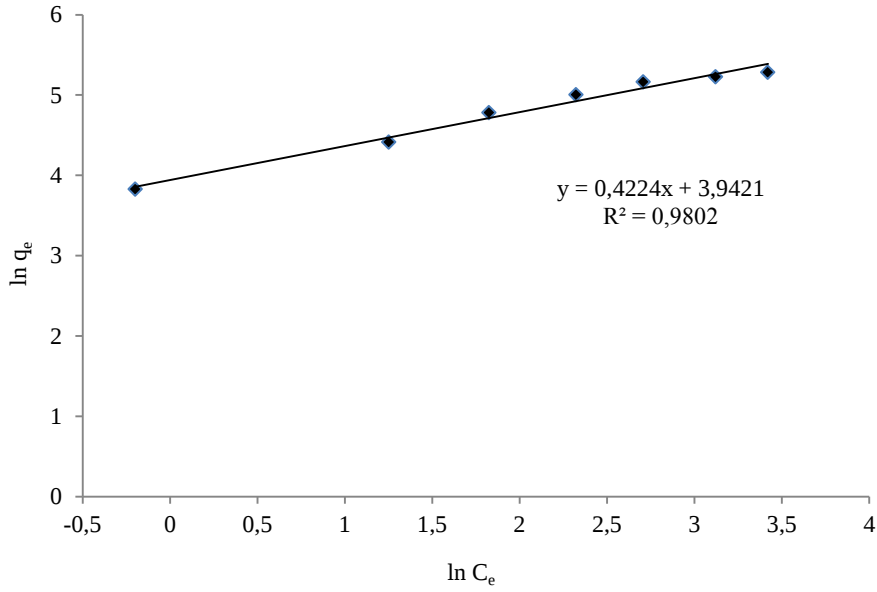
$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{max}} + \frac{1}{K_L q_{max}} \quad (4.6)$$

Burada; q_e ; modifiye silika jelin gramı başına adsorplanan Pt(IV) iyonlarının miktarı (mg/g), C_e ; adsorpsiyondan sonra denge anında sulu çözeltide kalan Pt(IV) iyonlarının konsantrasyonu (mg/L)'dur. q_{max} , maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g) ve K_L ise adsorpsiyon enerjisi (L/mg) ile ilgili Langmuir sabitlerdir. C_e 'ye karşı C_e/q_e arsasında çizilen grafik bir doğru verir ki bu doğrunun eğimi $1/q_{max}$ değerine ve y eksenini kestiği nokta ise $1/K_L \cdot q_{max}$ değerine eşittir.

Bis(3-aminopropil)amin bağlı silika jel ve dietilentriamin bağlı silika jel üzerinde Pt(IV) iyonlarının adsorpsiyonu için doğrusal Freundlich izoterm grafikleri sırasıyla Şekil 4.14. ve Şekil 4.15.'de sunulmaktadır.

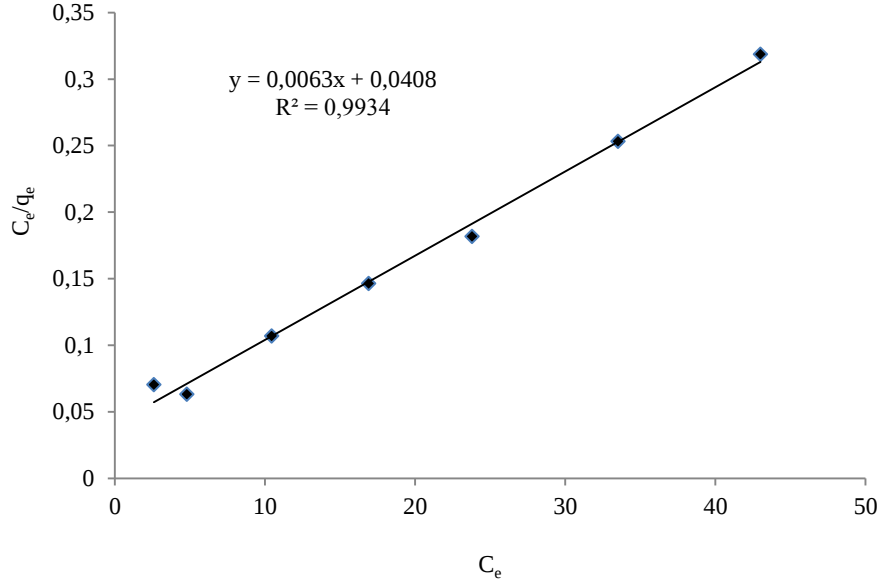


Şekil 4.15. Bis(3-aminopropil)amin bağlı silika jel üzerinde Pt(IV) iyonlarının adsorpsiyonu için doğrusal Freundlich izoterm grafiği

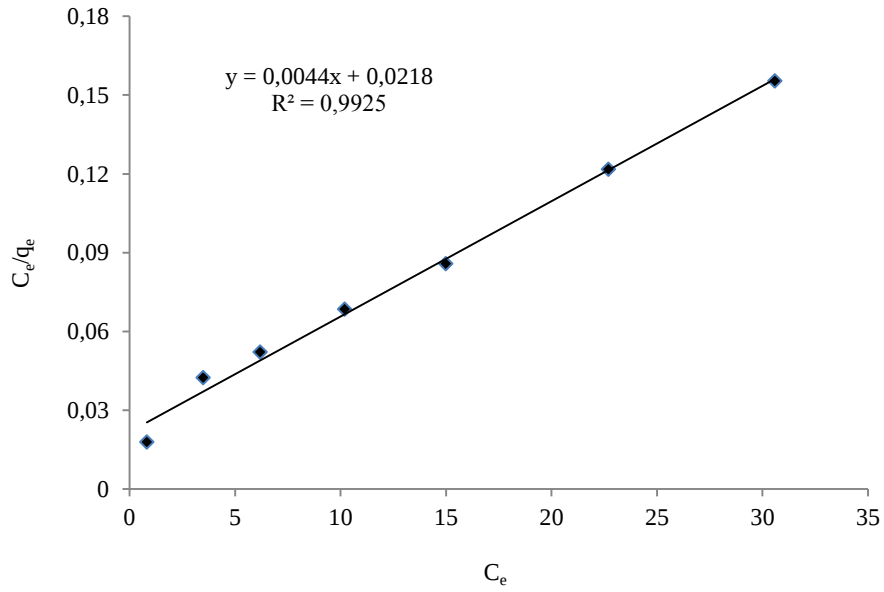


Şekil 4.16. Dietilentriamin bağlı silika jel üzerinde Pt(IV) iyonlarının adsorpsiyonu için doğrusal Freundlich izoterm grafiği.

Pt(IV) iyonlarının bis(3-aminopropil)amin bağlı silika jel ve dietilentriamin bağlı silika jel üzerinde adsorpsiyonu için doğrusal Langmuir izoterm grafikleri sırasıyla Şekil 4.16. ve Şekil 4.17.'de gösterilmektedir.



Şekil 4.17. Bis(3-aminopropil)amin bağlı silika jel üzerinde Pt(IV) iyonlarının adsorpsiyonu için doğrusal Langmuir izoterm grafiği.



Şekil 4.18. Dietilentriamin bağlı silika jel üzerinde Pt(IV) iyonlarının adsorpsiyonu için doğrusal Langmuir izoterm grafiği.

Bis(3-aminopropil)amin bağlı silika jel ve dietilentriamin bağlı silika jel üzerinde Pt(IV) iyonlarının adsorpsiyonu için Freundlich ve Langmuir izoterm sabitleri ve korelasyon katsayıları Tablo 4.7.'de verilmektedir.

Tablo 4.7. Bis(3-aminopropil)amin bağı silika jel ve dietilentriamin bağı silika jel üzerinde Pt(IV) iyonlarının adsorpsiyonu için Freundlich ve Langmuir izoterm sabitleri.

Adsorban	Langmuir sabitleri			Freundlich sabitleri		
	$q_{\max}$ (mg g ⁻¹)	K_L (L mg ⁻¹)	r^2	K_f (mg g ⁻¹)	n	r^2
BAPA-SG	158,7	0,154	0,9934	31,9	2,36	0,8761
DETA-SG	227,3	0,202	0,9925	51,5	2,37	0,9802

Pt(IV) iyonlarının bis(3-aminopropil)amin bağı silika jel ve dietilentriamin bağı silika jel üzerinde adsorpsiyonu için Tablo 4.7.'de verilen Freundlich ve Langmuir izotermelerinin korelasyon katsayıları mukayese edildiğinde, kullanılan her iki adsorban üzerinde Pt(IV) adsorpsiyonu için Langmuir izoterminin korelasyon katsayılarının Freundlich izotermininkinden daha büyük olduğu görülmektedir. Bu nedenle bis(3-aminopropil)amin bağı silika jel ve dietilentriamin bağı silika jel üzerinde Pt(IV) iyonlarının adsorpsiyonunun Langmuir izoterm eşitliği ile daha uyumlu olduğu sonucuna varılmıştır.

4.4. Kolon Çalışmaları

Bis(3-aminopropil)amin bağı silika jel ve dietilentriamin bağı silika jel doldurulmuş kolonlar kullanılarak Pt(IV) iyonlarının kolon katı faz ekstraksiyon deneyleri yapıldı. Bu deneylerde elüentin, numune hacmi ile akış hızının ve matriks iyonlarının etkileri incelendi.

4.4.1. Elüentin etkisi

Modifiye silika jellerin doldurulmuş olduğu kolonda adsorplanmış olan Pt(IV) iyonlarının geri alınmasında elüent olarak kullanılan çözeltilerin etkisini irdelemek amacıyla, 0,1 M HCl içerisinde 0,4 mg/L Pt(IV) içeren 25 mL hacminde örnek çözeltisi hazırlandı ve hazırlanan bu çözeltiler 5 mL/dk. akış hızında kolondan geçirildi. Kolonda tutulan Pt(IV) iyonları değişik hacim ve derişimdeki elüent çözeltileriyle sıyrıldı. Elde edilen elüat çözeltilerinde ICP-MS ile Pt(IV) derişimleri ölçüldü. Pt(IV) iyonlarının geri kazanım değerleri hesaplandı ve bulgular Tablo 4.8.'de listelendi.

Tablo 4.8. Pt(IV) geri kazanımına elüent çözeltisinin etkisi.

Elüent Türü	Elüent Hacmi (mL)	Elüent Akış Hızı (mL/dk.)	Yüzde geri kazanım (%R)	
			Bis(3-amino propil)amin bağlı silika jel	Dietilentriamin bağlı silika jel
0,1 M HCl içerisinde % 1'lik tiyoüre	5,0	1,0	99 ± 1	84± 4
	5,0	2,5	90 ± 3	81± 3
	5,0	5,0	72 ± 3	75± 5
	10,0	2,5	101 ± 1	86± 3
	10,0	5,0	98 ± 4	87± 4
1 M HCl içerisinde % 1'lik tiyoüre	5,0	1,0	101± 3	88± 4
	5,0	2,5	91± 1	85± 3
	5,0	5,0	72± 1	79± 5
	10,0	2,5	101± 2	90± 2
	10,0	5,0	101± 4	90± 5
1 M HCl içerisinde % 3'lük tiyoüre	5,0	1,0	-	87 ± 3
	10,0	2,5	-	97 ± 4
	10,0	5,0	-	99 ± 3

Sonuçlar incelendiğinde 0,1 M HCl içerisinde %1'lik tiyoüre çözeltisinin Pt(IV) iyonlarını BAPA-SG üzerinden ancak düşük akış hızlarında kantitatif geri kazanım sağladığı bulundu. 1 M HCl içerisinde %1'lik tiyoüre çözeltisinin 5 mL'si ile 1 mL/dk. akış hızında ve 10 mL'si ile 2,5 ve 5 mL/dk. akış hızlarında kantitatif olarak sıyırılabilirdiği görülmektedir.

Dietilentriamin bağlı silika jel üzerinden Pt(IV) iyonlarının sıyırılmasında 0,1 M HCl içerisinde %1'lik tiyoüre çözeltisi ile 1 M HCl içerisinde %1'lik tiyoüre çözeltisi ile DETA-SG'den Pt(IV) iyonlarını kantitatif olarak sıyıramadığı gözlenmiştir. Bu nedenle daha derişik olan 1 M HCl içerisinde % 3'lük tiyoüre çözeltisinin 5 ve 10 mL'lik hacimleri değişik akış hızlarında denendi ve 5,0 mL'lik hacminin kantitatif geri kazanım sağlamadığı, fakat 10 mL'lik hacmi ile hem 2,5 ve hem de 5 mL/dk. akış hızlarında kantitatif geri kazanımlar sağladığı bulundu. Böylece DETA-SG'den Pt(IV) iyonlarını sıyırmak için elüent olarak 10,0 mL hacmindeki 1,0 M HCl içerisinde %3'lük tiyoüre çözeltisinin 5 mL/dk. akış hızı ile kullanılmasına karar verildi. 1,0 M HCl içerisinde % 1'lik tiyoüre çözeltisinin 5 mL'si ile 1 mL/dk. akış

hızında ve 10 mL'si ile 5 mL/dk. akış hızında kullanılarak BAPA-SG'den Pt(IV) iyonlarının kantitatif olarak sıyırılabilceği sonucuna ulaşıldı.

4.4.2. Numune akış hızının etkisi

Modifiye silika jellerin doldurulmuş olduğu kolonda Pt(IV) iyonlarının zenginleştirilmesinde örnek akış hızının etkisini irdelemek maksadıyla, 0,1 M HCl içerisinde 0,4 mg/L Pt(IV) içeren 25 mL hacminde örnek çözeltisi hazırlandı ve değişik akış hızlarında kolonlardan geçirildi. Bis(3-amino propil)amin bağlı silika jel doldurulmuş kolonda tutulan Pt(IV) iyonları 1 M HCl içerisinde %1'lik tiyoüre çözeltileriyle 5,0 mL /dk. akış hızında, dietilentriamin bağlı silika jel doldurulmuş kolonda tutulan Pt(IV) iyonları 1 M HCl içerisinde %3'lük tiyoüre çözeltileriyle 5,0 mL /dk. akış hızında elüe edildi. Elde edilen elüat çözeltilerinde ICP-MS ile Pt(IV) derişimi ölçümü yapılarak Pt(IV) geri kazanım verimleri hesaplandı ve bulgular Tablo 4.9.'da sunuldu.

Tablo 4.9. Pt(IV) geri kazanımına numune akış hızının etkisi.

Numune Akış Hızı (mL/dk.)	Yüzde geri kazanım (%R)	
	Bis(3-amino propil)amin bağlı silika jel	Dietilentriamin bağlı silika jel
1,0	101 ± 1	99 ± 2
2,5	98 ± 3	98 ± 4
5,0	98 ± 3	99 ± 3
7,5	96 ± 1	98 ± 3
10,0	95 ± 4	96 ± 4

Pt(IV) iyonlarının zenginleştirilmesinde numune akış hızının etkisine ait Tablo 4.9.'de listelenen bulgular irdelendiğinde örnek akış hızıyla Pt(IV) geri kazanımlarının akış hızının artmasıyla biraz azaldığı fakat yine de her iki modifiye silika jel kullanıldığında da 10 mL/dk. gibi yüksek akış hızlarında bile kantitatif geri kazanımlar elde edildiği görülmektedir. Sonuç olarak hem bis(3-amino propil)amin bağlı silika jel hem de dietilentriamin bağlı silika jel dolgulu kolonlarda numune akış hızı 1 ile 10 mL/dk. arasında kullanılabileceği söylenebilir.

4.4.3. Numune hacminin etkisi

Bis(3-amino propil)amin bağlı silika jel ve dietilentriamin bağlı silika jel dolgulu kolonlardan Pt(IV) iyonlarının zenginleştirilmesinde numune hacminin etkisini

incelemek amacıyla, 10 µg Pt(IV) ve 0,1 M HCl içeren değişik hacimlerde (25 mL ve 500 mL) numune çözeltileri hazırlandı ve 5,0 mL/dk. akış hızlarında kolonlardan geçirildi. Kolonda adsorplanan Pt(IV) iyonları elüe edildikten sonra elüat çözeltilerinde ICP-MS ile Pt(IV) derişimi ölçümü yapıldı. Pt(IV) geri kazanım verimleri hesaplandı ve elde edilen veriler Tablo 4.10.'da sunuldu. Elde sonuçlardan hem bis(3-amino propil)amin bağı silika jel hem de dietilentriamin bağı silika jel dolgulu kolonlar kullanılarak eser düzeydeki Pt(IV) iyonlarının 500 mL hacmindeki numune çözeltisinden kantitatif olarak geri kazanıldığı bulundu.

Tablo 4.10. Pt(IV) geri kazanımına numune hacminin etkisi.

Numune Hacmi (mL)	Yüzde geri kazanım (%R)	
	Bis(3-amino propil)amin bağı silika jel	Dietilentriamin bağı silika jel
25	101± 4	99 ± 3
500	96 ± 3	98 ± 3

4.4.4. Matriks iyonlarının etkisi

Bis(3-aminopropil)amin bağı silika jel ve dietilentriamin bağı silika jel doldurulmuş kolonlar kullanılarak Pt(IV) iyonlarının kolon katı faz ekstraksiyon deneylerinde gerçek örneklerde muhtemelen bulunan alkali ve toprak alkali metaller ile bazı ağır metal iyonlarının etkileri çalışıldı. Bunun için 25 mL hacminde 0,4 mg/L Pt(IV) ve 0,1 M HCl içeren numune çözeltilerine değişik konsantrasyonlarda matriks iyonu içerecek şekilde incelenen matriks iyonlarının tuzları ilave edildi. Bu çözeltilerin her biri 5,0 mL/dk. akış hızında kolonlardan geçirildi. Bis(3-aminopropil)amin bağı silika jel ve dietilentriamin bağı silika jel doldurulmuş kolonlarda tutulan Pt(IV) iyonları elüe edildikten sonra elüatlardaki Pt(IV) iyonlarının derişimleri ICP-MS ile ölçüldü ve Pt(IV) geri kazanım değerleri hesaplandı. Bis(3-aminopropil)amin bağı silika jel ve dietilentriamin bağı silika jel doldurulmuş kolonlar kullanılarak Pt(IV) iyonlarının kolon katı faz ekstraksiyonuna matriks iyonlarının etkisine ait sonuçlar Tablo 4.11.'de verildi.

Tablo 4.11. Pt(IV) geri kazanımına matriks iyonlarının etkisi.

Matriks İyonu	Derişimi (mg/L)	Hazırlandığı Bileşik	Yüzde Geri Kazanım (%R)	
			Bis(3-amino propil)amin bağlı silika jel	Dietilentriamin bağlı silika jel
Na ⁺	2000	NaNO ₃	101 ± 2	101 ± 2
K ⁺	2000	KNO ₃	98 ± 3	99 ± 3
Ca ²⁺	1000	Ca(NO ₃) ₂	96 ± 1	98 ± 2
Mg ²⁺	1000	Mg(NO ₃) ₂	95 ± 4	97 ± 2
Cu ²⁺	100	Cu(NO ₃) ₂	84 ± 4	98 ± 2
Ni ²⁺	100	Ni(NO ₃) ₂	87 ± 2	98 ± 3
Cl ⁻	20 000	NaCl	53 ± 2	88 ± 2

Numune çözeltisinin 2000 mg/L derişimde sodyum ve potasyum iyonlarını ve 1000 mg/L derişimde kalsiyum ve magnezyum iyonlarını içerdği durumlarda bis(3-aminopropil)amin bağlı silika jel ve dietilentriamin bağlı silika jel doldurulmuş kolonlar kullanılarak Pt(IV) iyonlarının kolon katı faz ekstraksiyonunda kantitatif geri kazanımlar elde edilmiştir. Numune çözeltisinin 100 mg/L Cu(II) ve Ni(II) içerdği durumlarda dietilentriamin bağlı silika jel dolgulu kolon kullanıldığında Pt(IV) iyonlarının kolon katı faz ekstraksiyonu kantitatif bulunmuşken bis(3-aminopropil)amin bağlı silika jel kullanıldığında ise Pt(IV) iyonlarının geri kazanımı kantitatif sınırın altına düşmüştür. Numune çözeltisinin 20 000 mg/L klorür iyonu içerdği durumda ise bis(3-aminopropil)amin bağlı silika jel ile Pt(IV) iyonlarının geri kazanımı %53 olurken dietilentriamin bağlı silika jel dolgulu kolon kullanıldığında ise %88 olmuştur.

5. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Bu çalışmada Pt(IV) iyonlarının adsorpsiyonu ve geri kazanımı için farklı alkil zinciri uzunluğunda iki farklı amin bileşiği bağlı silika jeller sentezlenmiştir. Üretilen modifiye silika jeller elementel analiz ve FTIR spektroskopisi ile karakterize edilmiştir.

Kesikli yöntemle yapılan Pt(IV) iyonlarının adsorpsiyon çalışmalarında çözeltinin pH'sı, klorür derişimi, karıştırma süresi ve Pt(IV) başlangıç derişiminin etkisi incelenmiştir. Pt(IV) iyonlarının adsorpsiyonunun 0,1 M hidronyum ve 0,1 M klorür içeren çözeltilerde en verimli olduğu ve Pt(IV) iyonlarının başlangıç derişiminin artmasıyla adsorplanan Pt(IV) miktarının arttığı bulunmuştur. Pt(IV) iyonlarının adsorpsiyonunun bis(3-aminopropil)amin bağlı silika jel ile 2 saatte ve dietilentriamin bağlı silika jel ile 4 saatte dengeye geldiği ve Pt(IV) adsorpsiyon kinetiğinin sahte ikinci derece kinetik model ile uyumlu olduğu bulunmuştur. Bis(3-aminopropil)amin bağlı silika jel ve dietilentriamin bağlı silika jel ile Pt(IV) iyonlarının adsorpsiyonunun dengesinin Langmuir izotermiyle uyumlu olduğu ve maksimum adsorpsiyon kapasitelerinin sırasıyla 158,7 ve 227,3 mg/g olduğu hesaplanmıştır. Üretilen modifiye silika jellerin Pt(IV) adsorpsiyon kapasiteleri literatürde rapor edilen adsorbanların kapasiteleri mukayesesi Tablo 5.1.'de yapılmıştır. Tablo 5.1.'de verilen Pt(IV) adsorpsiyon kapasiteleri göz önüne alındığında Bis(3-aminopropil)amin bağlı silika jel ve dietilentriamin bağlı silika jelin Pt(IV) adsorpsiyon kapasitesinin literatürde rapor edilen kapasiterin bazılarından yüksek ve bazılarından düşük olduğu görülmektedir. Buna rağmen hazırlanan modifiye silika jellerin Pt(IV) adsorpsiyon kapasitesinin orta kapasitede olduğu söylenebilir.

Tablo 5.1. Modifiye silika jellerin Pt(IV) adsorpsiyon kapasitesinin diğer adsorbanlarla karşılaştırılması.

Adsorban	Adsorpsiyon Kapasitesi (mg/g)	Kaynak
Fe ₃ O ₄ /grafen/polipirrol nanokompozit	416,7	(Mehdina ve ark., 2015)
2,6-diaminopiridin ile modifiye edilmiş aktif karbon	30,1	(Li ve ark., 2011)
Ethyl-3-(2-aminoethylamino)-2-chlorobut-2-enoate ile modifiye edilmiş aktif karbon	126	(Tu ve ark., 2011)
Poli(m-aminobenzoik asit) şelatlama polimeri	2,4	(Öztürk ve ark., 2020)
Polietilenimin ile modifiye edilmiş selüloz	600	(Hong ve ark., 2019)
Sistein ile modifiye silika jel	144,4	(Mladenova ve ark., 2012)
Tiyoüre grupları ile aşılınmış talaş	156	(Losev ve ark., 2019)
Glisin modifiye çapraz bağlı kitosan reçinesi	122,5	(Ramesh ve ark., 2008)
8-hidroksikinolin-2-karbaldehit ile aşılınmış glutaraldehit çapraz bağlı kitosan	203,9	(Mincke ve ark., 2019)
Bis(3-aminopropil)amin bağlı silika jel	158,7	Bu çalışma
Dietilentriamin bağlı silika jel	227,3	Bu çalışma

Kolon katı faz ekstraksiyon çalışmalarında numune hacmi ve akış hızı, elüent çözeltisinin türü, hacmi ve derişimi ile matriks iyonlarının etkisi incelendi. Her iki modifiye silika jel ile kolon katı faz ekstraksiyon tekniği ile Pt(IV) iyonlarının 500 mL bir numune hacminden kantitatif olarak geri kazanılabildiği bulundu. Pt(IV) iyonlarının geri kazanımının yüksek derişimdeki klorür iyonlarından etkilendiği bulundu. Sonuçta Bis(3-aminopropil)amin bağlı silika jel ve dietilentriamin bağlı silika jel ile Pt(IV) iyonlarının adsorpsiyonunda ve geri kazanımında kullanılabileceği sonucuna varıldı.

KAYNAKLAR

- Abdulbur-Alfakhoury, E., & Leermakers, M. (2021). Elimination of interferences in the determination of platinum, palladium and rhodium by diffusive gradients in thin films (DGT) and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP MS) using selective elution. *Talanta*, 223, 121771.
- Akyuz, E., Imamoglu, M., & Altundag, H. (2013). Selective determination of Cr (VI) by FAAS after solid phase extraction on bis (3-aminopropyl) amine-bonded silica gel. *Atomic Spectroscopy*, 34(4), 146-153.
- Boudesocque, S., Mohamadou, A., Conreux, A., Marin, B., & Dupont, L. (2019). The recovery and selective extraction of gold and platinum by novel ionic liquids. *Separation and Purification Technology*, 210, 824-834.
- Cagirdi, D., Altundag, H., Imamoglu, M., & Tuzen, M. (2014). Solid-phase extraction of copper (II) in water and food samples using silica gel modified with bis (3-aminopropyl) amine and determination by flame atomic absorption spectrometry. *Journal of AOAC International*, 97(4), 1137-1142.
- Cano Pavón, J. M., García de Torres, A., Sánchez Rojas, F., & Bosch Ojeda, C. (2007). Preconcentration of platinum by online sorption for graphite furnace atomic absorption spectrometry and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry: A comparative study. *Spectroscopy Letters*, 40(1), 27-39.
- Cyganowski, P. (2020). Synthesis of adsorbents with anion exchange and chelating properties for separation and recovery of precious metals—A review. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 38(2), 143-165.
- Darmakkolla, S. R., Tran, H., Gupta, A., & Rananavare, S. B. (2016). A method to derivatize surface silanol groups to Si-alkyl groups in carbon-doped silicon oxides. *RSC advances*, 6(95), 93219-93230.
- de Araújo, N. M. L., Ferreira, S. L. C., dos Santos, H. C., de Jesus, D. S., & Bezerra, M. A. (2012). Factorial and Doehlert designs in the optimization of a separation procedure using polyurethane foam as a solid phase extractant for platinum determination in ferrous matrices using inductively coupled plasma optical emission spectroscopy. *Analytical Methods*, 4(2), 508-512.
- Dobrowolski, R., Mróz, A., & Cejner, M. (2016). The enrichment of Pt (IV) ions on Dowex-1X8 and Purolite S-920 ion exchangers from aqueous solutions and their determination using slurry sampling and direct solid sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry techniques. *Analytical Methods*, 8(29), 5818-5825.
- Dong, H., Zhao, J., Chen, J., Wu, Y., & Li, B. (2015). Recovery of platinum group metals from spent catalysts: a review. *International Journal of Mineral Processing*, 145, 108-113.

- Dubiella-Jackowska, A., Polkowska, Ż., Dariusz, L., Paślawski, P., Staszek, W., & Namieśnik, J. (2009). Estimation of platinum in environmental water samples with solid phase extraction technique using inductively coupled plasma mass spectrometry. *Open Chemistry*, 7(1), 35-41.
- Gulen, B., Bugdayci, M., Turan, A., & Demircivi, P. (2020). Determination of adsorption characteristics of monolayer titanium carbide with fluoroquinolone pollutants in aqueous solution. *Journal of Molecular Liquids*, 304, 112643.
- Hagelüken, C., & Umicore, A. G. (2012). Recycling the Platinum Group Metals: A European Perspective, Effective recycling systems for pgm-containing materials will ensure sustainable supply. *Platinum Metals Rev*, 56(1), 29.
- Hasegawa, H., Barua, S., Wakabayashi, T., Mashio, A., Maki, T., Furusho, Y., & Rahman, I. M. (2018). Selective recovery of gold, palladium, or platinum from acidic waste solution. *Microchemical Journal*, 139, 174-180.
- Hidalgo, M., Uheida, A., Salvadó, V., & Fontàs, C. (2006). Study of the sorption and separation abilities of commercial solid-phase extraction (SPE) cartridge oasis MAX towards Au (III), Pd (II), Pt (IV), and Rh (III). *Solvent extraction and ion exchange*, 24(6), 931-942.
- Ho, Y.S. McKay, G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochem.*, 34, 451-465, 1999.
- Hong, H. J., Yu, H., Park, M., & Jeong, H. S. (2019). Recovery of platinum from waste effluent using polyethyleneimine-modified nanocelluloses: Effects of the cellulose source and type. *Carbohydrate polymers*, 210, 167-174.
- Hu, Q., Yang, X., Huang, Z., Chen, J., & Yang, G. (2005). Simultaneous determination of palladium, platinum, rhodium and gold by on-line solid phase extraction and high performance liquid chromatography with 5-(2-hydroxy-5-nitrophenylazo) thiorhodanine as pre-column derivatization reagents. *Journal of chromatography A*, 1094(1-2), 77-82.
- Huang, C., Xu, X., Ao, J., Ma, L., Ye, F., Wang, Z., ... & Ma, H. (2020). Selective adsorption, reduction, and separation of Au (III) from aqueous solution with amine-type non-woven fabric adsorbents. *Materials*, 13(13), 2958.
- Hughes, A. E., Haque, N., Northey, S. A., & Giddey, S. (2021). Platinum group metals: A review of resources, production and usage with a focus on catalysts. *Resources*, 10(9), 93.
- İmamoğlu, M., & Aydın, A. O. (2005). Column solid phase extraction of gold, palladium and copper at trace levels on modified silica gel for their atomic absorption spectrometric determination. *Fresen. Environ. Bull.* 14 (10), 940-946.
- Jha, M. K., Lee, J. C., Kim, M. S., Jeong, J., Kim, B. S., & Kumar, V. (2013). Hydrometallurgical recovery/recycling of platinum by the leaching of spent catalysts: A review. *Hydrometallurgy*, 133, 23-32.
- Lagergren, S. About the theory of so-called adsorption of soluble substance, *Kung Sven. Vetén. Hand.*, 24, 1-39, 1898.

- Lee, J. C., Hong, H. J., Chung, K. W., & Kim, S. (2020). Separation of platinum, palladium and rhodium from aqueous solutions using ion exchange resin: a review. *Separation and Purification Technology*, 246, 116896.
- Leśniewska, B., Kosińska, M., Godlewska-Żyłkiewicz, B., Zambrzycka, E., & Wilczewska, A. Z. (2011). Selective solid phase extraction of platinum on an ion imprinted polymers for its electrothermal atomic absorption spectrometric determination in environmental samples. *Microchimica Acta*, 175(3), 273-282.
- Li, D., Chang, X., Hu, Z., Wang, Q., Tu, Z., & Li, R. (2011). Selective solid-phase extraction of trace Au (III), Pd (II) and Pt (IV) using activated carbon modified with 2, 6-diaminopyridine. *Microchimica Acta*, 174(1), 131-136.
- Losev, V. N., Elsufiev, E. V., Buyko, O. V., Trofimchuk, A. K., Horda, R. V., & Legenchuk, O. V. (2018). Extraction of precious metals from industrial solutions by the pine (*Pinus sylvestris*) sawdust-based biosorbent modified with thiourea groups. *Hydrometallurgy*, 176, 118-128.
- Matthey, J., PGM marker report May 2016 summary of platinum supply & demand in 2015 (Johnson Matthey PLC, Royston, UK, 2016).
<http://www.platinum.matthey.com/services/market-research/pgm-market-reports>
- Mehdinia, A., Asiabi, M., & Jabbari, A. (2015). Trace analysis of Pt (IV) metal ions in roadside soil and water samples by Fe₃O₄/graphene/polypyrrole nanocomposite as a solid-phase extraction sorbent followed by atomic absorption spectrometry. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 95(12), 1099-1111.
- Mincke, S., Asere, T. G., Verheye, I., Folens, K., Bussche, F. V., Lapeire, L., ... & Stevens, C. V. (2019). Functionalized chitosan adsorbents allow recovery of palladium and platinum from acidic aqueous solutions. *Green Chemistry*, 21(9), 2295-2306.
- Mladenova, E., Karadjova, I., & Tsalev, D. L. (2012). Solid-phase extraction in the determination of gold, palladium, and platinum. *Journal of separation science*, 35(10-11), 1249-1265.
- Mladenova, E., Dakova, I., Karadjova, I., & Karadjov, M. (2012). Column solid phase extraction and determination of ultra-trace Au, Pd and Pt in environmental and geological samples. *Microchemical Journal*, 101, 59-64.
- Mokhodoeva, O., Shkinev, V., Maksimova, V., Dzhenloda, R., & Spivakov, B. (2020). Recovery of platinum group metals using magnetic nanoparticles modified with ionic liquids. *Separation and Purification Technology*, 248, 117049.
- Mosai, A. K., & Tutu, H. (2020). Recovery of platinum (IV) from aqueous solutions using 3-aminopropyl (diethoxy) methylsilane functionalized bentonite. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 1-12.
- Mosai, A. K., Chimuka, L., Cukrowska, E. M., Kotzé, I. A., & Tutu, H. (2019). The recovery of platinum (IV) from aqueous solutions by hydrazine-functionalised zeolite. *Minerals Engineering*, 131, 304-312.

- Mosai, A. K., Chimuka, L., Cukrowska, E. M., Kotzé, I. A., & Tutu, H. (2021). Batch and flow-through column adsorption study: recovery of Pt⁴⁺ from aqueous solutions by 3-aminopropyl (diethoxy) methylsilane functionalised zeolite (APDEMSFZ). *Environment, Development and Sustainability*, 23(5), 7041-7062.
- Öztürk, T., Gülfen, M., & Özdemir, A. (2020). Sorption of Pt (IV) ions on poly (m-aminobenzoic acid) chelating polymer: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *SN Applied Sciences*, 2(11), 1-18.
- Padamata, S. K., Yasinskiy, A. S., Polyakov, P. V., Pavlov, E. A., & Varyukhin, D. Y. (2020). Recovery of noble metals from spent catalysts: A review. *Metallurgical and materials transactions B*, 51(5), 2413-2435.
- Park, H. N., Choi, H. A., & Won, S. W. (2018). Fibrous polyethylenimine/polyvinyl chloride crosslinked adsorbent for the recovery of Pt (IV) from acidic solution: Adsorption, desorption and reuse performances. *Journal of Cleaner Production*, 176, 360-369.
- Pyrzyńska, K. (1998). Recent advances in solid-phase extraction of platinum and palladium. *Talanta*, 47(4), 841-848.
- Ramesh, A., Hasegawa, H., Sugimoto, W., Maki, T., & Ueda, K. (2008). Adsorption of gold (III), platinum (IV) and palladium (II) onto glycine modified crosslinked chitosan resin. *Bioresource technology*, 99(9), 3801-3809.
- Rao, C. R. M., & Reddi, G. S. (2000). Platinum group metals (PGM); occurrence, use and recent trends in their determination. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 19(9), 565-586.
- Sharma, S., Kumar, A. S. K., & Rajesh, N. (2017). A perspective on diverse adsorbent materials to recover precious palladium and the way forward. *Rsc Advances*, 7(82), 52133-52142.
- Sivrikaya, S., Altundag, H., Zengin, M., & Imamoglu, M. (2011). Separation, preconcentration, and recovery of Pd (II) ions using newly modified silica gel with bis (3-aminopropyl) amine. *Separation Science and Technology*, 46(13), 2032-2040.
- Sivrikaya, S., Karşlı, B., & Imamoglu, M. (2017). On-line preconcentration of Pd (II) using polyamine silica gel filled mini column for flame atomic absorption spectrometric determination. *International Journal of Environmental Research*, 11(5), 579-590.
- Torres, R., & Lapidus, G. T. (2016). Platinum, palladium and gold leaching from magnetite ore, with concentrated chloride solutions and ozone. *Hydrometallurgy*, 166, 185-194.
- Tu, Z., Lu, S., Chang, X., Li, Z., Hu, Z., Zhang, L., & Tian, H. (2011). 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. *Microchimica Acta*, 173(1), 231-239.
- Xue, D., Wang, H., Liu, Y., & Shen, P. (2015). Multicolumn solid phase extraction with hybrid adsorbent and rapid determination of Au, Pd and Pt in geological samples by GF-AAS. *Minerals Engineering*, 81, 149-151.

- Yousif, A. M., Labib, S. A., Ibrahim, I. A., & Atia, A. A. (2019). Recovery of Pt (IV) from aqueous solutions using magnetic functionalized cellulose with quaternary amine. *Separation Science and Technology*, 54(8), 1257-1268.
- Yu, J. H., Dai, P., Ge, S. G., Zhang, L. N., Tan, Y., & Li, B. (2009). Preconcentration and Separation of Gold (III) from Ore Samples by Solid-Phase Extraction Prior to Its Catalytic Fluorescent Determination. *Spectroscopy Letters*, 42(1), 42-48.





ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Fatih BİLGİN

ÖĞRENİM DURUMU:

- Lisans** : 2006, Ondokuz Mayıs Üniversitesi , Fen-Edebiyat Fakültesi , Kimya Bölümü

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

- 2009-2022 yılları arasında Eşçem Enerji Sistemleri ve Çevre Etüt Merkezi San. Tic. A.Ş.' de Laboratuvar Müdürü olarak çalıştı.

TEZDEN TÜRETİLEN ESERLER:

DİĞER ESERLER: