

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

Yüksek Lisans Tezi

**ELEKTRONİK ATIKLARDAKİ PALADYUMUN İYON BASKILI
POLİMERLE ZENGİNLEŞTİRİLMESİ VE TAYİNİ**

Murat EROĞLU

Tez Danışmanı

Doç. Dr. Orhan HAZER

Temmuz 2019

YOZGAT

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

Yüksek Lisans Tezi

**ELEKTRONİK ATIKLARDAKİ PALADYUMUN İYON BASKILI
POLİMERLE ZENGİNLEŞTİRİLMESİ VE TAYİNİ**

Murat EROĞLU

Tez Danışmanı

Doç. Dr. Orhan HAZER

Temmuz 2019

YOZGAT



YOZGAT BOZOK ÜNİVERSİTESİ

TEZ ONAY FORMU

T.C.
YOZGAT BOZOK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLER ENSTİTÜSÜ

Enstitümüzün Kimya Anabilim Dalı Tezli Yüksek Lisans 70110114007 numaralı öğrencisi **Murat EROĞLU**'nun hazırladığı “**Elektronik Atıklardaki Paladyumun İyon Baskılı Polimerle Zenginleştirilmesi ve Tayini**” başlıklı tezi ile ilgili tez savunma sınavı, Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği'nin ilgili maddeleri gereğince 23/07/2019 Salı günü saat 11:00'de yapılmış, tezin onayına oy birliği ile karar verilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. İsmail AKDENİZ

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

Jüri Üyesi : Dr. Öğr. Üyesi Tülay OYMAK

ONAY:

Bu tezin kabulü, Enstitü Yönetim Kurulu'nun 01.08.19 tarih ve 35 sayılı Enstitü Yönetim Kurulu Kararı ile onaylanmıştır.

01.08.2019



Prof. Dr. Mustafa SACMACI
Müdür

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	ix
ABSTRACT	x
TEŞEKKÜR	xi
TABLolar LİSTESİ.....	xii
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	xiii
KISALTMALAR LİSTESİ.....	xv
1. GİRİŞ	1
2. KATI FAZ EKSTRAKSİYONU	4
2.1. Eser Element Analizlerinde Ayırma ve Zenginleştirme Yöntemleri	5
2.1.1. Ekstraksiyon ile Zenginleştirme.....	7
2.1.2. Birlikte Çöktürme ile Zenginleştirme	9
2.1.3. Elektrolitik Zenginleştirme	9
2.1.4. İyon Değişirme ile Zenginleştirme	9
2.1.5. Uçurma ile Zenginleştirme.....	9
2.1.6. Katı Faz Ekstraksiyon Yöntemi	10
2.1.6.1. Kolon Tekniği	11
2.1.6.2. Çalkalama (Batch) Tekniği	13
2.1.6.3. Yarı Geçirgen Tutucu Disk İle Süzme Tekniği.....	13

2.1.7. Katı Faz Ekstraksiyonunda Kullanılan Adsorbanlar.....	14
2.1.7.1. Modifiye Edilmemiş Reçinelerle (Polimerlerle).....	14
2.1.7.2. İmpregne (Doyurulmuş) Reçinelerle (Polimerlerle).....	14
2.1.7.3. İmmobilize (Kimyasal Bağlı) Reçinelerle (Polimerlerle).....	14
2.1.7.4. İmprinted (Baskılı) Reçinelerle (Polimerlerle).....	14
3. BASKILI POLİMERLER.....	15
3.1. Baskılı Polimerlerin Tarihçesi.....	15
3.2. Baskılı Polimer Teknolojisi	16
3.2.1 Moleküler Baskılı Polimerler (MIP).....	17
3.2.1.1. Kovalent Baskılı Polimerler.....	18
3.2.1.2. Non-Kovalent Baskılı Polimerler.....	18
3.2.1.3. Moleküler Baskılamada Kullanılan Reaktifler.....	19
3.2.1.3.1. Hedef Molekül	19
3.2.1.3.2. Fonksiyonel Monomer	20
3.2.1.3.3. Çapraz Bağlayıcı	20
3.2.1.3.4. Çözücü	21
3.2.1.3.5. Başlatıcı.....	22
3.2.1.4. Moleküler Baskılı Polimerlerin Kullanım Alanları.....	22
3.2.2. İyon Baskılı Polimerler (IIP).....	22
3.2.2.1. İyon Baskılı Polimerlerin Genel Özellikleri	23

3.2.2.2. İyon Baskılı Polimer Sentezinde Farklı Yaklaşımlar	24
3.2.2.3. İyon Baskılı Polimerlerin Kullanım Alanları	25
4. ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ	26
4.1. Atomik Absorpsiyon Spektrometresi	27
4.1.1. Işın Kaynakları	28
4.1.1.1. Oyuk Katot Lambaları	28
4.1.1.2. Çok Elementli Lambalar	28
4.1.1.3. Yüksek Işımalı Lambalar	29
4.1.1.4. Buhar Boşalım Lambaları	29
4.1.1.5. Elektrotsuz Boşalım Lambaları	29
4.1.2. Atomlaştırıcılar	30
4.1.2.1. Alevli Atomlaştırıcılar	30
4.1.2.2. Alevsiz Atomlaştırıcılar	32
4.1.2.2.1. Grafit Fırın	32
4.1.2.2.2. Hidrür Oluşturma	32
4.1.2.3. Soğuk Buhar	33
4.1.3. Monokromatör	33
4.1.4. Dedektör ve Kaydediciler	33
4.2. Atomik Absorpsiyon Spektrometresinde Girişimler	33
4.2.1. Kimyasal Girişimler	34

4.2.2. Fiziksel Girişimler.....	34
4.2.3. İyonlaşma Girişimi.....	35
4.2.4. Spektral Girişimler	35
4.2.5. Zemin Girişimi	35
4.3. Zemin Düzeltme Teknikleri	35
4.3.1. Çift Hat Yöntemi.....	35
4.3.2. Sürekli Işık Kaynağı Yöntemi.....	36
4.3.3. Zeeman Yöntemi.....	36
4.3.4. Smith-Hieftje Yöntemi.....	37
4.4. AAS'nin Analitik Performansı ile İlgili Terimler.....	37
4.4.1. Duyarlık	37
4.4.2. Doğruluk	38
4.4.3. Kesinlik	38
4.4.4. Gözlenebilme Sınırı (DL)	38
4.4.5. Tayin Sınırı (LOQ).....	38
4.5. AAS ile Elementlerin Kantitatif Tayini	38
4.5.1. Kalibrasyon Grafiği Yöntemi.....	39
4.5.2. Standart Ekleme Yöntemi	39
5. PALADYUM	40
5.1. Genel Özellikleri	40

5.2. Fiziksel Ve Kimyasal Özellikleri.....	40
5.3. Raksiyonları	41
5.4. Elde Edilişi.....	42
5.5. Sağlığa ve Çevreye Etkileri.....	42
5.6. Paladyumun Kullanım Alanları.....	42
6. ELEKTRONİK ATIKLAR.....	44
6.1. Elektronik Atık Geri Dönüşümünde Etkili Olan Faktörler.....	46
6.1.1. Çevre ve Sağlık Faktörü.....	46
6.1.2. Ekonomik Faktörler	47
6.1.3. Data (Bilgi) Güvenliği Faktörü	48
6.2. Şehir Madenciliği.....	48
6.3. Elektrikli Ve Elektronik Atıkların Materyal İçerikleri	50
6.4. Baskılı Devre Kartları (BDK).....	51
7. KULLANILAN MATERYALLER.....	54
7.1. Kullanılan Reaktifler.....	54
7.2. Kullanılan Cihazlar	55
8. PALADYUM(II) İYON BASKILI POLİ(1,3-TIAZOL-2-İL METAKRİLAMİD-KO-4-VİNİLPİRİDİN-KO-DİVİNİLBENZEN) KOPOLİMERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE PALADYUM ZENGİNLEŞTİRMEDE KULLANIMI	56
8.1. 1,3 Tiazol 2-İl Metakrilamid Sentezi	56

8.2. Pd(II) iyon baskılı poli(1,3-tiazol-2-ilmetakrilamid-ko-4-vinilpiridin-ko-divinilbenzen) Kopolimerinin Sentezi	56
8.3. İyon Baskılı Polimerden Hedef İyonun Uzaklaştırılması (Leach İşlemi).....	57
8.4. Baskılanmamış Polimer (Non İmprinted Polymer) Sentezi.....	58
8.5. Monomer Karakterizasyonu;.....	58
8.6. Kopolimer Karakterizasyonu;	59
8.7. Sentezlenen Polimerlerin Yüzey Morfolojisi.....	59
8.8. Pd(II) iyon baskılı poli(1,3-tiazol-2-ilmetakrilamid-ko-4-vinilpiridin-ko-divinilbenzen) Kopolimerinin Paladyum Zenginleştirmede Kullanımı	61
8.8.1. Paladyumun Geri Kazanma Değerleri Üzerine pH'ın Etkisi	61
8.8.2. Paladyumun Geri Kazanma Değerleri Üzerine Elüent Hacim Etkisi	62
8.8.3. Paladyumun Geri Kazanma Değerleri Üzerine Örnek Akış Hızının Etkisi .	63
8.8.4. Paladyumun Geri Kazanma Değerleri Üzerine Elüent Akış Hızı Etkisi.....	64
8.8.5. Paladyumun Geri Kazanma Değerleri Üzerine Elüent Türünün Etkisi	65
8.8.6. Paladyumun Geri Kazanma Değerleri Üzerine Örnek Hacminin Etkisi.....	66
8.8.7. Paladyumun Geri Kazanma Değerleri Üzerine Matriks Etkisi	67
8.8.8. Gözlenebilme Sınırı	68
8.8.9. Tekrarlanabilirlik.....	68
8.8.10. Örnek Uygulaması	68
8.8.11. Kapasite Çalışması	69
9. SONUÇ VE YORUM.....	72

KAYNAKLAR 74

ÖZGEÇMİŞ..... 79

ELEKTRONİK ATIKLARDAKİ PALADYUMUN İYON BASKILI POLİMERLE ZENGİNLEŞTİRİLMESİ VE TAYİNİ

Murat EROĞLU

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

2019; Sayfa: 79

Tez danışmanı: Doç. Dr. Orhan HAZER

ÖZET

2-aminotiazol ve metakriloil klorür kullanılarak hazırlanan monomer ve 4-vinilpiridin monomeri ile Pd(II) iyon baskılı poli(1,3-tiazol-2-il metakrilamid-ko-4-vinilpiridin-ko-divinilbenzen) kopolimeri sentezlendi. FT-IR ile karakterize edildi. SEM ile yüzey morfolojisi incelendi. Baskılı polimerdeki paladyum varlığı SEM-EDS ile tespit edildi. Sentezlenen polimer paladyumun geri kazanılması için katı faz ekstraksiyonunda adsorban olarak kullanıldı. Kantitatif geri kazanım için optimum şartlar belirlendi. Paladyum tayini F-AAS'de yapıldı. Polimer için optimum şartlar pH:2, elüent türü: 3M HCl + 0.5M tiyoüre, elüent akış hızı: 1 mL.dk⁻¹, örnek akış hızı: 1 mL.dk⁻¹, örnek hacmi: 50 mL, elüent hacmi: 10 mL olarak bulundu. Yöntemin gözlenebilirlik sınırı 11.8 µg/L, zenginleştirme faktörü 5 ve adsorpsiyon kapasitesi 18.83 mg/g olarak belirlendi. Sentezlenen Pd(II) iyon baskılı polimer kullanılarak geliştirilen yöntem çok katmanlı seramik kapasitör (MLCC) örneğine uygulanarak % 0.032 oranında paladyum belirlendi.

Anahtar Kelimeler: Paladyum, İyon Baskılı Polimer, Katı Faz Ekstraksiyonu, AAS, Elektronik Atık

ENRICHMENT AND DETERMINATION OF PALADIUM IN ELECTRONIC WASTES WITH ION BASED POLYMER

Murat EROĞLU

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

2019; Page: 79

Thesis Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Orhan HAZER

ABSTRACT

Pd(II) ion imprinted poly(1,3-thiazol-2-yl methacrylamide-co-4-vinylpyridine-co-divinylbenzene) copolymer was synthesized by 4-vinylpyridine and prepared monomer with 2-aminothiazole and methacryloyl chloride. It was characterized by FT-IR. Surface morphology was examined by SEM. The presence of palladium in the imprinted polymer was determined by SEM-EDS. The synthesized polymer was used as the adsorbent in solid phase extraction to recovery of palladium. Optimum conditions for quantitative recovery were determined. Palladium was determined by F-AAS. Optimum conditions for the polymer pH:2, eluent type: 3M HCl + 0.5M thiourea, eluent flow rate: 1 mL.dk⁻¹, sample flow rate: 1 mL.dk⁻¹, sample volume: 50 mL, eluent volume: 10 mL. Limit of determination 11.8 µg/L, enrichment factor 5 and adsorption capacity 18.83 mg/g of the method was found. The method developed by using the synthesized Pd (II) ion printed polymer was applied to the multilayer ceramic capacitor (MLCC) sample to obtain 0.032% palladium.

Keywords: Palladium, Ion Printed Polymer, Solid Phase Extraction, AAS, Electronic Waste

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmamamda bilgi ve tecrübesi ile yol gösteren sayın hocam Doç. Dr. Orhan HAZER'e,

Yozgat Bozok Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü değerli hocalarıma,

Yozgat Bozok Üniversitesi Bilim Ve Teknoloji Uygulama Merkezi uzmanı Aydın HIDIRLAR'a,

Laboratuvar çalışma arkadaşlarım Merve PELTEK, Gonca KARAYEL ve Perihan KARAMAN KÖSE'ye,

Yüksek lisans çalışmalarım boyunca bana destek olan eşim Sevda EROĞLU'na,

Teşekkürlerimi sunarım.

TABLULAR LİSTESİ

Tablo 4.1. Alev Türleri.....	31
Tablo 6.1. Fonksiyonel Ve Teknolojik Ömürlerinin Karşılaştırılması	46
Tablo 6.2. Bazı Metallerin Cevherler Yerine Atıklardan Geri Kazanımı İle Sağlanan Enerji Tasarrufu	48
Tablo 6.3. Şehir Madenciliği Potansiyeli	49
Tablo 6.4. Elektrikli Ve Elektronik Atıklara Ait Materyal Miktarları	50
Tablo 6.5. Elektronik Atıklarda Bulunan Değerli Metal Oranları.....	51
Tablo 6.6. Baskılı Devre Kartlarının Materyal İçerikleri	53
Tablo 8.1. Paladyumun Geri Kazanma Değeri Üzerine pH Etkisi.....	61
Tablo 8.2. Paladyumun Geri Kazanma Değeri Üzerine Elüent Hacminin Etkisi	62
Tablo 8.3. Paladyumun Geri Kazanma Değeri Üzerine Örnek Akış Hızının Etkisi .	63
Tablo 8.4. Paladyumun Geri Kazanma Değeri Üzerine Elüent Akış Hızı Etkisi.....	64
Tablo 8.5. Paladyumun Geri Kazanma Değeri Üzerine Elüent Türünün Etkisi	65
Tablo 8.6. Paladyumun Geri Kazanma Değerleri Üzerine Örnek Hacminin Etkisi..	66
Tablo 8.7. Metal Matriks Bileşimi	67
Tablo 8.8. Paladyumun Geri Kazanım Değerleri Üzerine Metal Matriks Etkisi	67
Tablo 8.9. Gözlenebilme Sınırı	68
Tablo 8.10. Yöntemin Tekrarlanabilirliği	68
Tablo 8.11. MLCC Örneğinde Paladyumun Tayini Ve Geri Kazanma Değerleri	69
Tablo 8.12. Pd(II) İyonunun 1g Polimer Tarafından Şelatlandırılan Miktarları.	70
Tablo 8.13. Pd(II) İyonunun Langmuir İzotermi.....	70
Tablo 9.1. Geliştirilen Yöntemin Optimum Deneysel Parametreleri	72
Tablo 9.2. Analitik Performanslar	73
Tablo 9.3. Literatürde Bulunan Bazı Çalışmaların Değerleri İle Karşılaştırma.....	73

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Ayırma (a) ve Deriştirme (b)	6
Şekil 2.2. Katı Faz Ekstraksiyonu Kolonu	12
Şekil 2.3. Kolon Tekniğinin Uygulama Basamakları	12
Şekil 3.1. Moleküler Baskılama Yönteminin Şematik Gösterimi	17
Şekil 3.2. İyon Baskılı Polimer (IIP) Prosesi	23
Şekil 3.3. İyon Baskılı Polimer Sentez Mekanizmalarının Sınıflandırılması	25
Şekil 4.1. Analit Konsantrasyonu İle Işın Şiddetinde Azalma.....	27
Şekil 4.2. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisinin Blog Diyagramı	27
Şekil 4.3. Oyuk Katot Lambası.....	28
Şekil 4.4. Çok Elementli Lamba	29
Şekil 4.5. Atomlaştırma Sırasında Oluşan Süreçler.....	30
Şekil 4.6. Laminer Akışlı Bek.....	31
Şekil 4.7 Elektrotermal Atomlaştırıcı Ve Grafit Tüpün Yapısı	32
Şekil 4.8. Zeeman Etkisi	36
Şekil 4.9. Emisyon Hattının Şekline Akımın Etkisi	37
Şekil 4.10. Standart Ekleme Yöntemi.....	39
Şekil 5.1. Paladyum Metali	40
Şekil 6.1. Elektrikli ve Elektronik Atıklar	44
Şekil 6.2. Atık Baskılı Devre Kartları.....	52
Şekil 8.1. 1,3 Tiazol 2-İl Metakrilamid Monomeri Sentez Reaksiyonu	56
Şekil 8.2. Pd(II) İyon Baskılı Poli(1,3-Tiazol-2-İl Metakrilamid-Ko-4-Vinilpiridin- Ko-Divinilbenzen) Kopolimerinin Sentezi	57
Şekil 8.3. 1.3- Tiazol-2-İl Metakrilamid Monomerinin FT-IR Spektrumu	58
Şekil 8.4. Pd(II) İyon Baskılı Poli(1,3-Tiazol-2-İl Metakrilamid-Ko-4-Vinilpiridin- Ko-Divinil Benzen) Kopolimerinin FT-IR Spektrumu.....	59
Şekil 8.5. Polimerlerin SEM Görüntüleri	60
Şekil 8.6. Polimerlerin SEM-EDS Spektrumları	60
Şekil 8.7. Paladyumun Geri Kazanma Değerleri Üzerine pH Etkisi	61
Şekil 8.8. Paladyumun Geri Kazanma Değerleri Üzerine Elüent Hacminin Etkisi...	62

Şekil 8.9. Paladyumun Geri Kazanma Değerleri Üzerine Örnek Akış Hızının Etkisi	63
Şekil 8.10. Paladyumun Geri Kazanma Değerleri Üzerine Elüent Akış Hızının Etkisi	64
Şekil 8.11. Paladyumun Geri Kazanma Değerleri Üzerine Elüent Türünün Etkisi... 65	
Şekil 8.12. Paladyumun Geri Kazanma Değerleri Üzerine Örnek Hacminin Etkisi . 66	
Şekil 8.13. Kullanım Ömrünü Tamamlamış Intel Pentium III İşlemci Mlcc'leri..... 69	
Şekil 8.14. Pd(II) İyonunun Adsorpsiyon İzotermi 70	
Şekil 8.15. Pd(II) İyonunun Langmuir Doğrusu 71	

KISALTMALAR LİSTESİ

FAAS: Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi

SEM- EDS: Taramalı Elektron Mikroskopu- Enerji Dağılım Spektrometresi

SPE: Katı Faz Ekstraksiyonu

MIP: Molekül Baskılı Polimer

IIP: İyon Baskılı Polimer

AEEE: Atık Elektrikli ve Elektronik Eşya

CRT: Katot Işın Tüpü

PCB: Baskılı Devre Kartları

AIBN: 2,2- azobisisobütironitril

4-VP: 4-vinilpiridin

DVB: Divinilbenzen

DMSO: Dimetilsülfoksit

MLCC: Çok Katmanlı Seramik Kapasitör

1. GİRİŞ

Eser element analizlerinin, çevre kirliliği ve kirliliğin canlılar üzerindeki etkileri, eser miktardaki elementlerin insan vücudu ve metabolizmasına etkileri, doğal sulardaki eser ağır metallerin kimyasal formlarının tayini ve bunun gibi birçok değişik alandaki fonksiyonları anlaşıldıkça analitik kimyanın önemli bir dalı haline gelmiştir[1].

Eser element analizinde ayırma işleminin temeli eser elementin iki faz arasında farklı oranda dağılması olarak özetlenebilir. Zenginleştirme yöntemleriyle, eser elementler örnekteki analizi olumsuz etkileyen bileşenlerden ayrılarak daha düşük hacim içerisine alınarak deriştirilmiş olur. Eser element zenginleştirme yöntemlerine örnek olarak ekstraksiyon, uçurma, elektrolitik zenginleştirme, birlikte çöktürme, iyon değiştirme ve katı faz ekstraksiyonu gösterilebilir[1,2].

Katı faz ekstraksiyon yöntemi ile analit sıvı fazdan katı bir faz üzerinde adsorplanır. Temel yaklaşım, sıvı numuneyi bir sütun, bir kartuş, bir tüp ya da analitleri tutan bir adsorban içeren bir disk yoluyla geçirmektir. Bu yöntem ile analit kendi ortamından ayrılarak zenginleştirilir. Katı faz ekstraksiyon yöntemi diğer zenginleştirme tekniklerine nazaran hızlı, ucuz, basit ve yüksek zenginleştirme faktörü gibi özellikleri ile diğer zenginleştirme yöntemlerinden üstündür[2,3]. Bu teknik kolon tekniği, çalkalama tekniği ve yarı geçirgen disk ile süzme tekniği olarak üç şekilde uygulanabilir[2]. Katı faz ekstraksiyonunda adsorban olarak modifiye edilmemiş polimerler, doyurulmuş polimerler, kimyasal bağlı polimerler ve baskılı polimerler kullanılır.

1972 yılında, Gunter Wulf ve çalışma arkadaşları tarafından moleküler baskılama tekniği ile kalıp moleküller kullanılarak, sentetik polimerlerde o moleküle veya iyon özel tanıma bölgeleri oluşturmaktadır. Baskılanmış polimerler ile iyon veya molekül tanımlama son yıllarda yoğun bir şekilde çalışılmaktadır[4,5]. Moleküler baskılamayı özetleyecek olursak kısaca, üzerinde hedef molekülü tanımlamak için o moleküle özgü merkezleri bulunduran polimer sentezidir. Hedef molekül ve hedef molekül ile etkileşecek (kovalent veya kovalent olmayan) monomer, polimerin en önemli bileşenleridir. Bunların yanında çözücü, çapraz bağlayıcı gibi maddelere de ihtiyaç

vardır[2]. İyon baskılama, molekül baskılama ile aynı olmakla birlikte hedef molekül bir iyondur.

Atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS)'nin temel ilkesi gaz fazındaki atomlar tarafından absorplanan ışın miktarının belirlenmesidir. Atomik absorpsiyon spektrometresinde analiz edilecek olan element nötral hale getirildikten sonra gaz fazına geçirilir ve üzerinden o elemente özgü dalga boyunda ışın geçirilerek temel enerji düzeyinden kararsız olan bir üst enerji düzeyine geçirilir. Absorplanan ışın miktarı temel enerji düzeyindeki atom miktarına bağlıdır. AAS ile analizler 1950'lerde başlamış ve son yıllarda pek çok elementin nicel tayininde çok sık kullanılan bir tekniktir[6]. Günümüzde atomik spektroskopinin İndüktif Eşleşmiş Plazma (ICP), lazer teknikleri ve elektrotermal atomlaştırıcılı AAS teknikleri yaygınlık kazansa da alevli AAS (F-AAS) tekniği kullanımı kolay, ucuz ve pratik olması sebebiyle yaygın olarak kullanılmaktadır[7].

Gelişen teknolojiye bağlı olarak ortaya çıkan hızlı tüketim alışkanlığının sonucunda elektrikli ve elektronik atıklar (e-atık) yeni tür bir atık olarak ortaya çıkmıştır[8]. Kullanım ömrünün sonuna ulaşan herhangi bir elektronik ekipman parçası olarak tanımlanan e-atık, dünya çapında belediye katı atık akışının en hızlı büyüyen bileşeni haline gelmiştir[9]. E-atıklar; demir, alüminyum, bakır, platin, paladyum, altın, gümüş, cıva, kurşun, krom, kadmiyum, baryum, berilyum gibi metalleri maden cevherlerine göre daha yüksek oranda ve saf halde içerirler. E-atıklardan metalleri geri dönüştürmek maden cevherlerinden aynı metalleri elde etmeden daha ekonomiktir. E-atıkların geri dönüşümü ile bu metallerin çevre ve insan sağlığına olumsuz etkileri yok edilerek büyük bir ekonomik kazanç elde edilmiş olunur.

Paladyum metalini 1803 de William Hyde Wollatson keşfetmiştir. Paladyum, adını bulunmasından iki yıl önce keşfedilen Pallas asteroidinden almaktadır[10-12]. Paladyum platin grubu elementlerdendir. Diğer platin grubu elementlere göre yoğunluğu en az, erime noktası en düşük olanıdır. Gümüş gibi parlak beyaz renkli, yüzey merkezli kübik kristal bir yapıda, korozyona ve asit etkisine dayanıklı, kral suyunda çözünen mükemmel hidrojen adsorplama yeteneğine sahip bir metaldir[10,

11,13]. Paladyum, en yaygın olarak otomobil katalitik konvertörlerinde, elektronik, mücevher ve dişçilikte kullanılır[14,15].

Bu çalışmada Pd(II) iyon baskılı poli(1,3-tiazol-2-ilmetakrilamid-ko-4-vinilpiridin-ko-divinilbenzen) kopolimeri kolonda adsorban olarak kullanılarak katı faz ekstraksiyon yöntemi ile Pd(II) iyonları bulunduğu e-atık matriks ortamından 3M HCl + 0.5M tiyoüre çözeltisi ile elüe edilerek zenginleştirilmiştir. Yöntemi optimize etmek için pH'nın, elüent derişiminin, örnek ve elüent hacminin, örnek ve elüent akış hızının ve metal matriks etkisinin geri kazanım değerlerine etkisi incelenerek, optimum şartlardaki adsorpsiyon izotermi ve kapasitesi hesaplandı. Yöntem istatistiksel olarak değerlendirilerek gözlenebilme sınırı, kesinlik ve tekrarlanabilirlik değerleri hesaplandı. Yöntem İntel Pentium III işlemciden elde edilen çok katmanlı seramik kapasitörlere (MLCC) uygulanarak % 0.032 oranında paladyum belirlendi. Yöntem optimizasyonu için yapılan çalışmalar alevli atomik absorpsiyon spektrometresinde analiz edildi. Polimer karakterizasyonu için FT-IR kullanıldı. Taramalı elektron mikroskopu (SEM) ile de baskılı ve baskısız polimerlerin yüzey yapıları karşılaştırıldı. Enerji dağılım spektrometresi (EDS) ile baskılı ve baskısız polimerin elementel yapısı karşılaştırılarak baskılı polimerdeki paladyum varlığı gözlemlendi.

2. KATI FAZ EKSTRAKSİYONU

Eser elementin örnekteki dağılımı kadar, kimyasal formları hakkındaki bilgide sıkça gerekmektedir. Örneğin doğal sulardaki eser ağır metallerin kimyasal formlarının tayini çevre problemleri, jeokimya, eser elementlerin biyolojik etkileri ve sudaki davranışı hakkında bize yararlı bilgi vermektedir[1].

19. yüzyılda aletli analiz yöntemleri henüz gelişmeye başladığında mevcut yöntemlerle örneklerdeki düşük derişimlerde bulunan elementler kalitatif olarak tayin edilmesine rağmen derişimlerini tayin etmek mümkün değildi. Böyle düşük derişimlerdeki elementleri ifade etmek için “eser” terimi kullanılıyordu. Günümüzde yeni analitik tekniklerin geliştirilmesiyle birlikte çok düşük derişimler tayin edilebilmektedir[16].

Eser derişimi, 1940’dan önce, 10^{-1} - 10^{-2} ya da 10^{-3} , 1950’lerde 10^{-3} - 10^{-5} , 1965 de 10^{-6} - 10^{-8} olarak belirtilmiştir. Kaiser tarafından ppm ve ppb tanımları kullanılmıştır. Günümüzde 10^{-2} - 10^{-6} arasındaki derişimler eser, 10^{-6} ’nın altındaki derişimler ultra eser olarak kabul edilir[2,17].

Analizi yapılacak olan eser element matriks ortam (organik ve biyolojik maddeler, madenler, su gibi) içerisinde bulunabilir. Matriks ortamı analizin kesinliğini, doğruluğunu ve hatta analizin yapılmasını ters yönde etkileyebilir[1,2].

Eser element analizi esnasında çeşitli problemlerle karşılaşılabilir. Bu problemlerden bazıları şunlardır.

- 1- Eser elementin tayininin yapılmasına engel olacak kadar düşük derişime sahip olması,
- 2- Başlangıç örnek miktarının çok az olması,
- 3- Çok büyük numuneler içerisindeki eser elementlerin ayrılmamasıdır[1, 2,16].

Birinci problem zenginleştirme yöntemleri ile çözülebilir. Zenginleştirme terimi analit derişiminin artırılarak analiz edilebilecek düzeye çıkarılması için yapılan işlemler için kullanılmaktadır. Zenginleştirme işlemi neticesinde analit derişimi

arttırılırken aynı zamanda örnek içinde bulunan ve analit tayininde bozucu etkiye neden olan ortam bileşenlerinden uzaklaştırılması sağlanarak bir ayırma işlemi de yapılmış olur[16].

İdeal zenginleştirme metodu birçok üstün özelliğe sahip olmalıdır, en önemlisi ilgili element için yüksek zenginleştirme faktörü ve girişim yapan elementleri içermemesidir. Metot ayrıca basit olmalı örneğin kirlenme riskini minimum yapmak için mümkün olduğunca az basamak ve az reaktif gerektirmelidir[1,2].

2.1. Eser Element Analizlerinde Ayırma ve Zenginleştirme Yöntemleri

Eser element analizinde ayırma işleminin temeli eser elementin iki faz arasında farklı oranda dağılması olarak özetlenebilir. Bütün ayırma yöntemlerinde katı-sıvı, sıvı-sıvı, sıvı-gaz, katı-gaz şeklinde olabilen iki faz bulunmaktadır. Eser element analizinde genel olarak ayırma yöntemleri üç şekilde uygulanır. Bunlar;

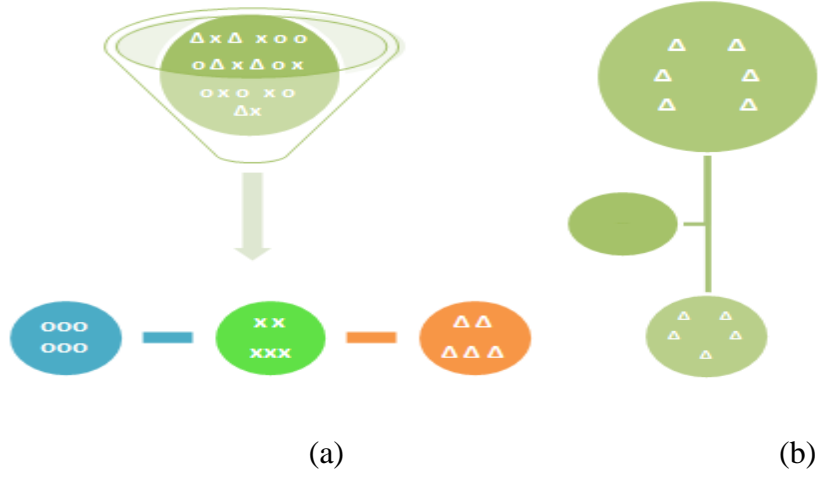
Makro- mikro ayırma: Numuneden ana bileşenin uzaklaştırılması,

Mikro- makro ayırma: Numuneden eser bileşenlerin uzaklaştırılması,

Mikro- mikro ayırma: Eser bileşenlerin numunedeki diğer eser bileşenlerden uzaklaştırılması uygulamalarıdır.

Eser analizde ikinci ve üçüncü uygulama ilk uygulamaya göre daha fazla tercih edilir. Çünkü ilk uygulamada ana bileşen ile birlikte eser bileşenler de ayrılabilir.

Zenginleştirme yöntemleriyle, eser elementler örnekteki analizi olumsuz etkileyen bileşenlerden daha düşük hacim içerisine alınarak deriştirilmiş olur. Şekil 2.1' de görüldüğü gibi ayırma işlemi ile her bir bileşen ayrılırken deriştirme işlemi ile bileşenin derişimi arttırılır.



Şekil 2.1. Ayırma (a) ve deriştirme (b)[1]

Ayırma- deriştirme işlemleriyle aşağıda ki üstünlükler sağlanır;

- 1- Homojen olamayan büyük miktarlardaki örneklerle çalışılırken oluşan hatalar giderilir.
- 2- Tayin kapasitesi, yüksek eser element deriştirme ile artar.
- 3- Ayırma işlemi ile eser elementler matriksten ayrıldığı için, örnek ortamı analitin standart çözeltisine daha yakın olur.
- 4- Eser elementler diğer bileşenlerden ayrıldığı için analiz sırasındaki zemin girişimleri azalır.
- 5- Eser element daha yüksek oranda seçilir.

Zenginleştirme işlemi iki ölçüt üzerinden değerlendirilir. Aşağıdaki formülde R ile gösterilen % geri kazanım.

$$\%R_A = \frac{Q_A}{Q_A^0} \times 100$$

Burada

Q_A^0 : Örnekteki analiz edilecek element miktarı,

Q_A : Zenginleştirme sonrası analiz edilecek element miktarıdır.

R değerinin %100 olması ideal bir ayırma işlemdir. Fakat düşük derişimlerde çalışıldığında %95 hatta %90'lık geri kazanım değerleri bile yeterli olabilir. Kantitatif geri kazanım verimi olarak kabul edilir. Diğer ölçüt aşığıdaki formül ile hesaplanan ($R_{T/M}$) zenginleştirme katsayısıdır.

$$R_{T/M} = \frac{Q_T/Q_T^0}{Q_M/Q_M^0}$$

M matris, T analiz edilecek elementi belirtir.

Q_T^0 ve Q_M^0 : Örnekteki T ve M miktarı,

Q_T ve Q_M : Zenginleştirme işleminden sonraki T ve M miktarlarıdır.

Eser element zenginleştirme yöntemlerinden bazıları şunlardır[1,2].

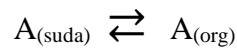
2.1.1. Ekstraksiyon ile Zenginleştirme

Ekstraksiyon, birbiri ile karışmayan iki sıvı fazdan birinde bulunan bir maddenin diğer sıvı faza geçirilmesi işlemidir. Ekstraksiyon yönteminde genellikle fazlardan biri su diğeri ise suda çözünmeyen bir organik çözücüdür.

Ekstraksiyon işleminde iki önemli ve farklı ölçüt vardır. Bunlar dağılma katsayısı ve dağılma oranıdır.

Dağılma katsayısı

Dağılma katsayısı, bir denge sabitini ifade eder. Sulu fazda bulunan A maddesi organik bir çözücü ile çalkalandığı zaman aşığıdaki denge durumu oluşur:

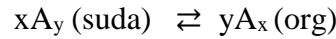


A 'nın toplam miktarından bağımsız olarak iki fazda bulunan A maddesinin oranı sabittir ve istenilen sıcaklıkta aşığıdaki ifade yazılabilir:

$$K_d = \frac{[A]_{org}}{[A]_{suda}}$$

Bu formülde, denge sabiti K_d dağılma katsayısı olarak gösterilir. $[A]$ terimleri A'nın aktivitesidir, fakat kabul edilebilir hata sınırları içerisinde olacak ise molar derişimler de kullanılabilir. K_d , çoğunlukla A'nın iki çözültideki çözünlüklerinin oranına yaklaşık olarak eşittir.

Çözünen tür iki çözücüde farklı şekilde kümelenmiş olarak bulunuyorsa, denge şu şekilde olur:



ve dağılma katsayısı şöyledir:

$$K_d = \frac{[\text{Ax}]_{org}^y}{[\text{Ay}]_{suda}^x}$$

Dağılma oranı

Bir analitin dağılma oranı D, analitin birbiri ile karışmayan iki çözücüdeki analitik derişimlerinin oranı olarak tanımlanır. Eşitlikte belirtildiği gibi basit bir sistem için, dağılma oranı dağılma katsayısı ile aynıdır. Ancak, daha karmaşık sistemler için bu iki büyüklük birbirinden oldukça farklı olabilir. Burada C_{org} ve C_{suda} HA'nın iki fazdaki molar derişimleridir.

$$D = \frac{C_{org}}{C_{suda}}$$

Kısaca dağılma katsayısı, türün molar derişimlerinin bir oranıdır. Dağılma oranı ise, analitik molar derişimlerin bir oranıdır.

Ekstraksiyon yönteminin iki uygulama şekli vardır. Bunlardan birincisi ana bileşen ortamdaki uzaklaştırılırken, eser bileşenler sulu fazda bırakılır. İkinci uygulamada ise sulu fazdaki eser elementler çoğunlukla şelatları veya değişik iyonik kompleksleri şeklinde organik faza geçirilir.

Ekstraksiyon işleminde seçicilik, pH, sulu fazdaki yan tepkimeler, ligand, çözücü türü ve sıcaklık gibi değişkenlerden yararlanarak sağlanır[2].

2.1.2. Birlikte Çöktürme ile Zenginleştirme

Bu yöntemin temeli sulu çözeltilerdeki bileşiklerin çözünürlük farkına dayanır. İnorganik ve organik büyük yüzey alanına sahip çökelekler oluşturularak eser elementler çökelek yüzeyinde adsorplanırlar. Çöktürme yöntemleri ile genelde eser elementler tek başına ayrılabilirdiği gibi, ana bileşende eser bileşenlerden ayrılabilir. Bu yöntemde çöktürme pH'sının kontrol altına alınması seçimlilik için önemlidir. Eser element kaybına yol açtığı için ana bileşenin eser bileşenlerden ayrılması çok tercih edilen bir yol değildir.

2.1.3. Elektrolitik Zenginleştirme

Çözeltilerde bulunan eser ağır metallerin ayrılmasında elektrolitik zenginleştirme yöntemi kullanılır. Eser elementlerin zenginleştirilmesi için potansiyel kontrollü elektroliz ve sıyırma yöntemleri (anodik sıyırma voltametri gibi) en çok kullanılan yöntemlerdir. Elektrolit ve örnek bileşimi, elektrotun türü ve şekli, elektroliz hücresi ve diğer kimyasal değişkenler bu yöntem ile zenginleştirme işlemini etkileyen önemli unsurlardır.

2.1.4. İyon Değiştirme ile Zenginleştirme

Bu teknikte içerisinde iyon değiştirici reçine bulunan bir kolondan içerisinde eser element bulunan büyük hacimli örnek çözeltinin geçirilmesi ile eser elementler reçine üzerinde adsorplanır ve uygun bir elüent ile eser elementler daha düşük hacimli elüent içerisinde toplanır. Elüent hacmi buharlaşma ile azaltılabilir. İyon değiştirici seçiminde fonksiyonel grupların seçimliliği, değiştirme kapasitesi, değiştirme hızı, iyon değiştiricinin rejenerasyonu ve uygun elüent kullanılması dikkat edilecek hususlardır[2].

2.1.5. Uçurma ile Zenginleştirme

Bu yöntem temelde eser element ve örnek arasındaki uçuculuk farkına dayanır. Bu yöntemde hem eser element hem de matriks uçurularak uygulanabilir. Fakat inorganik analizde metallerin uçurma ile zenginleştirilmeleri yaygın değildir[2].

2.1.6. Katı Faz Ekstraksiyon Yöntemi

Katı faz ekstraksiyonun prensibi, sıvı-sıvı ekstraksiyonuna benzemekle birlikte iki sıvı faz yerine analiti barındıran sıvı faz ve analiti yüzeyinde adsorplayan bir katı fazdan oluşur. Temel yaklaşım, sıvı numuneyi sütun, kartuş, tüp ya da analitleri tutan bir adsorban içeren bir disk yoluyla geçirmektir. Bu yöntem ile analit kendi ortamından ayrılarak zenginleştirilir. Katı faz ekstraksiyon yöntemi diğer zenginleştirme tekniklerine nazaran hızlı, ucuz, basit ve yüksek zenginleştirme faktörü gibi özellikleri ile diğer zenginleştirme tekniklerine göre daha avantajlıdır. Son on beş yılda organik mikro kirleticilerin, özellikle pestisitlerin su numunelerinde ön zenginleştirilmesi için kullanılmıştır[2,3].

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

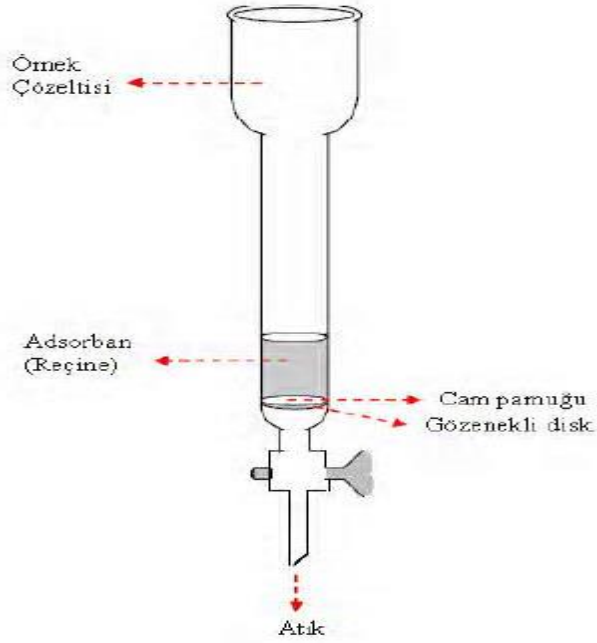
Son yıllarda sıvı- sıvı ekstraksiyonu yerine katı faz ekstraksiyonu eser elementlerin zenginleştirilmesinde tercih edilmektedir. Bu yöntemin sıvı-sıvı ekstraksiyonuna göre bir çok üstünlükleri vardır. Bunlar;

- Katı faz ekstraksiyonu kolonda yapıldığında, eser elementleri barındıran örnek çözelti kolondan hızlı bir şekilde geçirildikten sonra katı faz üzerinde tutunan eser elementler düşük hacimdeki bir elüent ile hızlı bir şekilde alınır. Bunun aksine, basit sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemi, ekstraksiyon sıvısının eklenmesi, çalkalanması, emülsiyonun ayrılmasının beklenmesi ve iki sıvı fazın dikkatlice ayrılması gibi elle yapılan önemli işlem basamakları içerir.
- Katı faz ekstraksiyon yönteminde geri alma çözeltisi (elüent) olarak inorganik (çoğunlukla) ve organik çözücüler kullanılır. Kullanılan elüent miktarı eser element barındıran çözelti miktarına göre çok daha düşük hacimdedir. Analitik ayırmalarda büyük miktarlarda organik çözücü kullanılması önemli çevresel sorunlar doğurur. Ayrıca, organik çözücüler nispeten büyük hacimlerde kullanıldığı zaman, tayin edilecek türün kirlenme riski artar.

- Katı faz ekstraksiyon yönteminin diğer bir üstünlüğü katı fazı tekrar tekrar kullanılabilmesidir. Halbuki sıvı-sıvı ekstraksiyonunda sıvı faz her defasında yenilenmelidir. Katı faz ekstraksiyon yöntemi yüksek zenginleştirme faktörüne sahiptir. Zenginleştirme faktörü, tayin edilecek türün orijinal örneğe göre kaç kez daha derişik hale getirildiğinin ölçüsüdür.
- Katı faz ekstraksiyon işlemleri, akış enjeksiyon tekniğı ile kolaylıkla birleştirilebildiğı için zenginleştirme tekniklerinde önemli kolaylıklar ve üstünlükler sağlamaktadır.
- Kolon tekniğı, çalkalama tekniğı, yarı geçirgen disk ile süzme tekniğı katı faz ekstraksiyon yönteminin en çok kullanılan ve birbirinden farklı teknikleridir[2].

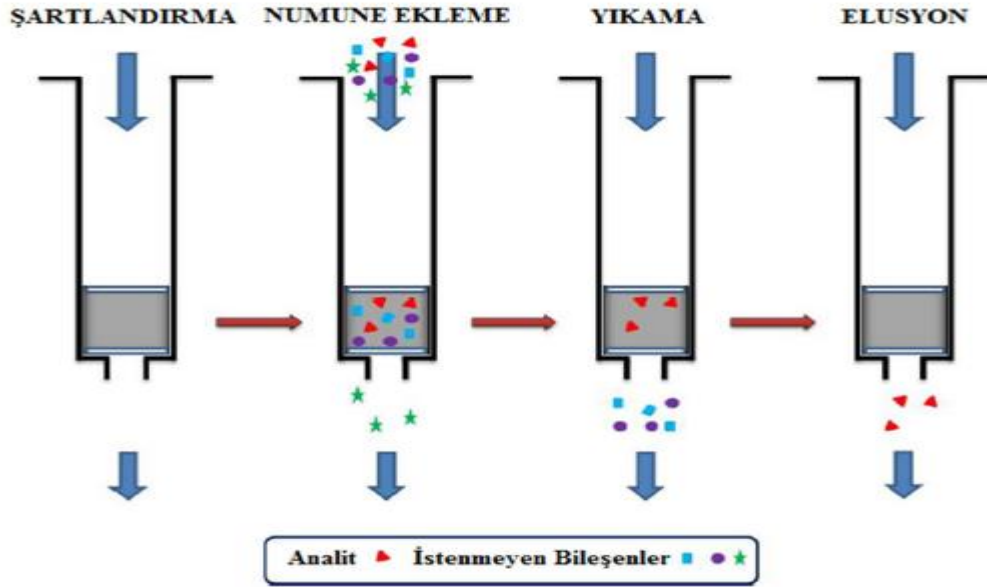
2.1.6.1. Kolon Tekniğı

En çok tercih edilen katı faz ekstraksiyon tekniğıdir. Eser element zenginleştirme işlemleri için musluklu küçük bir kolon içerisine eser elementleri adsorplayacak kolon dolgu maddesi yerleştirilir. Kolon dolgu maddesi küçük partiküllerden oluşuyor ve üzerine eklenen numune ve elüent çözeltileri ile hareket ediyorsa kolon dolgu maddesi kaybını önlemek için kolonun alt kısmı ve kolon dolgu maddesinin üzerine cam pamuğı konulabilir. Eser element içeren örnek çözeltisi kolondan geçirilir ve ardından örnek çözeltiden çok daha az hacimdeki elüent çözeltisi ile katı faz üzerinde tutunan eser element elüent çözeltisine geçirilerek örnek çözeltiden ayrılmış ve zenginleştirilmiş olur[2,16].



Şekil 2.2. Katı faz ekstraksiyonu kolonu[16].

Bir kolon tekniği Şekil 2.3’de görülen basamaklardan oluşur.



Şekil 2.3. Kolon tekniğinin uygulama basamakları[18].

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

a. Yıkama ve Şartlandırma

Katı faza analitin yüklenmesinden önce katı fazın uygun bir çözücü ile yıkanarak saflaştırılması gerekir. Daha sonra analit çözeltisinin çözücüsü ile katı faz uzun bir müddet beraber bekletilerek katı fazın çözücüsü ile doyurulması gerekir. Böylece analit ile katı faz en yüksek oranda temas yüzeyine sahip olur.

b. Yükleme

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

c. Yıkama

Analitin katı faza tutunmasından sonra katı fazda kalan ve analizi etkileyebilecek matriks bileşenleri analiti katı fazdan ayırmayacak bir çözücü ile yıkanarak saflaştırılır.

d. Elüsyon

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

2.1.6.2. Çalkalama (Batch) Tekniği

İçerisinde eser element bulunduran örnek çözelti katı faz üzerine eklenerek eser element katı faz üzerinde adsorplanana kadar ultrasonik ya da mekanik olarak çalkalanır. Adsorplama işlemi gerçekleştikten sonra katı faz sıvı fazdan süzülme ya da dekante etme işlemi ile ayrılır. Uygun bir elüent yardımı ile katı faz üzerinde adsorplanan eser element elüe edilir.

2.1.6.3. Yarı Geçirgen Tutucu Disk İle Süzme Tekniği

İçerisinde eser element bulunduran örnek çözelti yarı geçirgen tutucu disk üzerinden geçirildikten sonra uygun bir elüent ile sıvı faza alınır. Büyük dağılma katsayısına ve

çok büyük tutunma hızına sahip elementler için bu tekniği kullanmak daha uygundur[2].

2.1.7. Katı Faz Ekstraksiyonunda Kullanılan Adsorbanlar

Katı faz ekstraksiyonu ile yapılan ayırma ve zenginleştirme işlemi kullanılan adsorbanlara göre dört ana grupta toplanabilir. Bunlar;

2.1.7.1. Modifiye Edilmemiş Reçinelerle (Polimerlerle)

Doğal ya da yapay reçinelerin üzerinde modifikasyon yapılmadan fonksiyonel gruplar ya da adsorplama özelliği ile eser elementleri ayırma işlemleri gerçekleştirilir.

2.1.7.2. İmpregne (Doyurulmuş) Reçinelerle (Polimerlerle)

Bu yöntemde katı faz yüzeyi bir reaktif madde ile fiziksel olarak şelatlandırılarak katı faza adsorpsiyon yapma özelliği kazandırılır. Pratik bir yöntemdir. Dezavantajı kullanım ömrünün kısa olmasıdır.

2.1.7.3. İmmobilize (Kimyasal Bağlı) Reçinelerle (Polimerlerle)

Bu yöntemde katı faz ile şelatlayıcı madde arasında kimyasal bağ yardımı ile şelatlayıcı bir yüzeye sahip kullanım ömrü uzun bir adsorban elde edilir.

2.1.7.4. İmprinted (Baskılı) Reçinelerle (Polimerlerle)

Bu yöntemde ise polimeri oluşturacak monomerlerle beraber baskılanacak olan molekül ya da iyon da reaksiyona dahil edilir ve uygun bir çözücü ile polimer yüzeyine şelatlanmış olan molekül ya da iyon polimerden uzaklaştırıldığında o iyon ya da moleküle özgü boşluklar oluşur. Bu sayede ayırma işlemi sırasında örnek ortamının diğer bileşenlerinden daha az etkilenir[19,20].

3. BASKILI POLİMERLER

3.1. Baskılı Polimerlerin Tarihçesi

Moleküler baskılama kavramının temeli Fischer tarafından 1894 yılında enzim ve substratın bağlanmasını açıklayan Anahtar-Kilit modeline dayanır. Bu tarihten sonra moleküler baskılama ile ilgili çalışmaların önü açılmıştır. Bu modele göre enzimler geometrik açıdan tamamlayıcısı olan moleküller ya da moleküllerin uygun bölgeleri ile reaksiyona girerek katalizleme işleminin gerçekleştirirler[4,21-26].

1931 yılında Polyakov sodyum silikat çözeltisini asitlendirip kurutarak sert silika polimeri elde etmiş, kurutma işlemini benzen, toluen, ksilen ile tekrarlayarak gözenek yapısında oluşabilecek değişiklikleri araştırmıştır. Daha sonraki çalışmalarında kullanılan maddelerin kimyasal yapılarının seçicilik üzerine etkilerini incelemiştir. Baskılama işleminin en önemli basamaklarından biride baskılanan molekülün ekstraksiyonudur. Ekstraksiyon esnasında baskılanan silikanın seçiciliği kaybolabileceği için silika tamamen kuruduktan sonra ekstraksiyon yapılması gerekmiştir.

1949 yılında L. Pauling ve F. Dickey boya kullanarak birkaç silikajel adsorbantı hazırlamış ve bunların sonuçlarını yayınlamışlardır. Dickey silikajelden boya uzaklaştırıldıktan sonra, diğer boyalarında bulunduğu karışımda, sadece baskılı boyanın silikajele bağlandığını gözlemlemiştir. O yıllarda Linus Pauling ve Frank Dickey boyaları metanolla yıkayarak ekstrakte etmiş, fakat daha sonra Morrisson tarafından yapılan çalışmalarda silikalardan boyaları uzaklaştırmak için Dickey'in metodunun yeterli olmadığı görülmüş su ya da sulu HCl ile yıkama yapılmıştır. Bununla birlikte, metanolla soxhlet ekstraksiyonundan sonra HNO₃ ve H₂O₂ karışımı ile ekstraksiyon edilmesi daha etkili sonuç vermiştir[26,27].

1955 yılında Heldeman ve Ermmett Dickey bu işlemi tekrar yapmışlar ve boya ile silika arasındaki etkileşimin hidrojen ve Van der Walls bağları ile olduğunu belirtmişlerdir. Waksmundzki çeşitli çözücülerle baskılanan molekül ile silika arasındaki bağlanmayı araştırarak, tanıma işleminin elektrostatik etkileşimlerle olduğunu desteklemiş ve adsorpsiyon derecesi ile çözücünün dielektrik sabitinin ters

orantılı olduğunu belirtmiştir. Waksmundzki baskılanmış molekülün toplam yüzey alanına etkisinin az, fakat mikro gözeneklerin büyüklüğü ile baskılanan molekülün büyüklüğünün orantılı olduğunu bulmuştur. Curti ve Kolombo ise baskılamada stereoseçiciliği göstermişlerdir.

1972 yılında Gunter Wulf ve çalışma arkadaşları karbonhidratlar, aminoasitler ve bu asit ve karbonhidratların türevleri için ilk olarak kovalent baskılama ile ilgili çalışmalar yapmışlardır. Aynı yıllarda Mosbabach ve çalışma grubu ise daha yaygın olarak kullanılan non-kovalent baskılama ile optik olarak enantiyomerlerin ve biyomoleküllerin çözümlenmesi üzerine çalışmalar yapmışlardır[24,27].

3.2. Baskılı Polimer Teknolojisi

1972 yılında, Gunter Wulf ve çalışma arkadaşları tarafından moleküler baskılama tekniği kullanılarak kalıp moleküller ile sentetik polimerlerde o moleküle veya iyonla özel tanıma bölgeleri oluşturmaktadır. Baskılanmış polimerle iyon veya molekül tanımlama son yıllarda yoğun bir şekilde çalışılmaktadır[4,5].

Doğada, moleküler tanımlama örneğinin antibadiler, enzimler ve reseptörlerde biyolojik aktivitede belli bir rol oynar. Bilim adamları seçiciliği arttırmak için yaptıkları çalışmalarda seçimi yapılacak olan maddelerin yapısına benzer şekilde tutunabilecekleri yuvalara sahip maddeler sentezlediler. Yuva formu olarak, düşük molekül ağırlıklı zincir ağda kafes sistemleri örnek olarak crown eterler, cyclodekstrin, cryptates, cyclophanes ya da konkav moleküllerin kullanılabilmesini göstermiştir. Benzer yuvalar sentetik polimerlerde de oluşturulmuştur. Çapraz bağlı polimerler baskılanacak molekül veya iyon etrafında şekillendirildikten sonra baskılanan molekül veya iyon polimerden uzaklaştırılmıştır[2].

Baskılanmış polimerler, doğal reseptörlere yakın değerlerde seçicilik ve afiniteye sahip olmalarının yanı sıra asitler, bazlar ve organik çözücüler ile reaksiyon vermezler, yüksek sıcaklık ve basınca dayanıklıdırlar, ucuz ve kolay bir şekilde hazırlanarak pratik bir şekilde uygulanabilme özelliği ile de daha üstündürler[28].

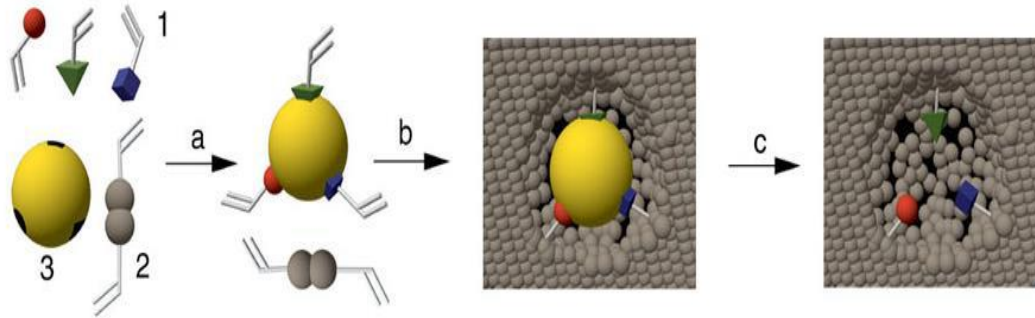
Baskılı polimerler iki başlıkta incelenebilir:

1. Moleküler Baskılı Polimerler
2. İyon Baskılı Polimerler

3.2.1 Moleküler Baskılı Polimerler (MIP)

Moleküler baskılama işlemi üzerinde hedef moleküle özgü bağlanma bölgeleri olan polimer sentezlenmesi olarak özetlenebilir. Bu işlemin iki önemli bileşeninden biri baskılanacak molekül ve onunla bağlanacak (kovalent veya kovalent olmayan) bir monomerdur. Moleküler baskılama işleminin diğer bileşenleri çözücü, çapraz bağlayıcı ve başlatıcı gibi maddelerdir.

Moleküler baskılama işlemi Şekil 3.1.'de gösterildiği gibi üç adımda gerçekleşir. Birinci adımda (3) ile gösterilen hedef molekül (1) ile gösterilen fonksiyonel monomer ile bağlanarak bir kompleks oluştururlar. İkinci adımda bu kompleksler, (2) ile gösterilen çapraz bağlayıcılar ile polimerleştirilir. Son adımda ise polimerleşme gerçekleştikten sonra baskılanan molekül, çözücü ile yıkanarak polimerik yapıdan uzaklaştırılır. Üzerinde hedef moleküle özgü bağlanma bölgeleri bulunan polimer sentezlenmiş olur.



Şekil 3.1. Moleküler baskılama yönteminin şematik gösterimi[29].

İlk adımda monomer ile kalıp molekül arasında kovalent veya kovalent olmayan bağlanma olabilir. Moleküler baskılama kovalent ya da kovalent olmayan etkileşime göre iki gruba ayrılabilir[2].

3.2.1.1. Kovalent Baskılı Polimerler

Bu yöntemde fonksiyonel monomer ve hedef molekül arasında polimerizasyon işlemi öncesi oluşan kovalent etkileşim bozulmadan çapraz bağlayıcı ile yapılar birbirine bağlanarak polimerize olurlar. Hedef molekül uzaklaştırıldığında kırılan kovalent etkileşimler polimerin hedef molekül ile tekrar karşılaşması ile kendiliğinden tekrar kurulur.

Avantajları:

- Monomer kalıp konjugatı kararlı ve stokiometrik orandadır. Bunun sonucu olarak moleküler baskılama prosesi ve polimer üzerindeki bağlanma merkezlerinin yapısı daha kesindir.
- Yüksek sıcaklık, düşük ve yüksek pH, polar çözücü şartlarında da kovalent bağın güçlü olması ile polimerizasyon gerçekleşebilir.

Dezavantajları:

- Monomer kalıp molekül konjugatının sentezi genellikle zahmetli ve pahalıdır.
- Oluşabilecek tersinir kovalent bağ çeşitleri sınırlıdır.
- Üçüncü adımda hedef molekülün ayrılması ile kırılan kovalent bağlar tekrardan bağlanmayı olumsuz etkiler.
- Hedef molekülün kovalent bağlar ile bağlanması ve ayrılması süreci biraz uzundur.

3.2.1.2. Non-Kovalent Baskılı Polimerler

Mosbach ve çalışma grubu kalıp ve fonksiyonel monomer arasında her zaman kovalent bağlanmanın gerekli olmadığını ortaya koymuştur. Non-kovalent moleküler baskılamada fonksiyonel monomer ile kalıp molekülünü birbirine bağlamak için hidrojen bağı, elektrostatik etkileşimler ve koordinasyon bağlarının oluşumu gibi kovalent olmayan etkileşimler kullanılır. Bu etkileşimler, bileşenlerin reaksiyon karışımına eklenmesiyle kolaylıkla gerçekleştirilebilir. Polimerizasyon sonrası kalıp molekül polimer yapı içinden uygun çözücülerle uzaklaştırılır.

Avantajları:

- Monomer kalıp konjugatını sentezlemeye gerek yoktur.
- Bağlanma sadece zayıf non-kovalent etkileşimlerle gerçekleştirildiğinden kalıp molekül kolayca polimerik yapıdan uzaklaştırılabilir.
- Tanıma merkezlerine tekrar bağlanma ve ayrılma hızlı ve kolaydır.
- Non-kovalent baskılı polimer hazırlanırken kalıp molekülün yapısı ve reaktivitesi hakkında spesifik bilgiye gerek yoktur.

Dezavantajları:

- Baskılama prosesi ve oluşan tanıma merkezleri kesin değildir ve stokiyometrik bağlanma gözlenmez.
- Polimerizasyon koşulları, non-kovalent etkileşimleri maksimuma ulaştırmak için çok dikkatli seçilmelidir.
- Dengeyi etkileşim oluşumu yönüne kaydırmak için kullanılan yüksek oranda fonksiyonel olmayan bağlanma merkezlerinin oluşumuna ve bağlanma seçiciliğinin azalmasına neden olur[2,23,28].

3.2.1.3. Moleküler Baskılamada Kullanılan Reaktifler

Hedef molekülün, fonksiyonel monomerin, çapraz bağlayıcının, çözücünün ve başlatıcının fiziksel ve kimyasal yapıları moleküler baskılamayı etkilemektedir.

3.2.1.3.1. Hedef Molekül

Moleküler baskılamada kullanılacak olan hedef molekül kolay polimerleşebilmeli, değişen şartlarda kararlılığını devam ettirmeli, eser düzeyde bile özelliğini kaybetmeyecek ve ayrılma işleminde engelleme yapmayacak özelliklerde olmalıdır.

Moleküler baskılama tekniği geniş bir uygulama alanına sahip olduğu için hedef molekül küçük molekül ağırlıklı ya da protein gibi büyük molekül ağırlıklı ve hatta hücre ve kristal gibi büyük yapılarda olabilir. Fakat molekül yapısının ve ağırlığının büyümesi polimer üzerinde hedef molekülün bağlanma noktalarının oluşmasını

etkileyerek hedef molekülün polimer üzerine bağlanma ve ayrıldıktan sonra tekrar bağlanma verimini düşürür[28].

3.2.1.3.2. Fonksiyonel Monomer

Fonksiyonel monomerler, hedef moleküller ile kovalent ya da kovalent olmayan bağlar ile bağlanan polimerin en önemli bileşenlerindedir. Kovalent olmayan bağlanma çeşitlerinde bağlanmayı arttırmak için fonksiyonel monomer oranı artırılır. Baskılamanın gücünü arttırmak için hedef moleküle uygun fonksiyonel monomer seçilmelidir. Polimerde farklı monomerler kullanılacaksa monomerlerin reaktiflik oranları kopolimerleşmeyi desteklemelidir[2].

Monomerler, asidik, bazik, metallerle şelat oluşturabilen ve kiral monomerler olmak üzere dört grupta incelenebilir. Metakrilik asit ve akrilik asit, hidrojen alıcı ve hidrojen verici gibi karakteristiği olan ve fonksiyonel grup içeren kalıp moleküle iyi bir bağlanma bölgesi oluşturduğu için moleküler baskılama tekniğinde sıklıkla tercih edilmektedir. Kiral bileşiklerin ayrılması için baskılama tekniği ile sabit fazların hazırlanmasında kiral monomerler kullanılmaktadır.

Fonksiyonel monomerlere örnek olarak

- Akrilik asit, metakrilik asit, triflorometil akrilik asit (asidik)
- 4-vinilpiridin, 2-vinilpiridin, N,N-dimetilaminometil metakrilat (bazik)
- 5-vinylimidazol, 4-vinilbenzil iminodiasetik asit, 1-(4'-vinilbenzyl)-1,4,7-triazacyclon (metallerle şelat oluşturabilen fonksiyonel monomerler)
- (S)-(-)-N-metakroil-1-naftilettilamin (kiral) verilebilir[5].

3.2.1.3.3. Çapraz Bağlayıcı

Çapraz bağlayıcının polimer sentezinde üç görevi vardır. Bunlardan ilki, polimerin yapısını kontrol ederek jel, makro gözenek yapıda ya da mikrojel pudra şeklinde olmasından sorumludur. İkincisi, baskılama merkezinin kararlılığını sağlamak ve son olarak polimer matriksinin kararlılığını sağlamaktır. Bir polimer içerisinde %80'den

fazla oran da çapraz bağlayıcı kullanılarak bağlanma bölgelerinin kararlılığı artırılır, makro gözenek yapısı artırılır ve mekanik dayanımı fazla polimerler elde edilir.

Çapraz bağlayıcı ile fonksiyonel monomerin mol yüzdesi oranı moleküler baskılamanın verimini etkiler. Küçük mol oranlarında, birbirine çok yakın bağlanma bölgeleri oluşur ve birbirlerinden bağımsız çalışamazlar. Birbirine yakın olan bağlanma merkezlerinden birine bağlanan hedef molekül diğer bağlanma merkezlerine hedef molekül bağlanmasını engeller. Aşırı yüksek mol oranlarında ise, çapraz bağlayıcı reaktif fonksiyonel monomerler veya kalıp molekülle kovalent olmayan etkileşimlere girerek moleküler baskılamanın etkisini azaltabilir[2].

Moleküler baskılamada en yaygın olarak kullanılan çapraz bağlayıcılar

- Trimetilpropan trimetakrilat, etilen glikol dimetakrilat (hidrofobik)
- Penta eriotritol triakrilat, 2-hidroksi-etil-metakrilat (hidrofilik)'dır[5].

3.2.1.3.4. Çözücü

Polimerin bütün bileşenleri çözücü içerisinde toplanır. Çözücünün makro gözenek oluşturma özelliği vardır. Çözücü terimi yerine çoğu zaman porojen terimi kullanılır. Polimerizasyon işleminden sonra polimer yapısına dağılmış olan çözücü ayrılırken gözenekler oluşturur. Makro gözenekli polimer yapı hazırlanırken, porojenin özellikleri, polimerin morfolojisinin ve toplam gözenek hacminin kontrol edilmesinde kullanılabilir. Termodinamik açıdan iyi özelliklere sahip çözücüler kullanılması, düzgün gözenek oluşumu ve yüksek spesifik yüzey alanı oluşumunu sağlarken, termodinamik açıdan zayıf çözücüler düzensiz gözenek oluşumuna ve düşük spesifik yüzey alanı oluşumuna neden olur. Gözenek hacmini arttırmak için çözelti hacmi artırılır. Gözenekler, hedef molekülün polimerden ayrılmasında ve tekrar hedef moleküle özgü boşluklara bağlanmasında önemli rol oynarlar.

Moleküler baskılama yapılırken moleküler baskılamanın türüne göre çözücü belirlenmelidir. Kovalent baskılama yapılacaksa polimerin bileşenlerini çözmesi yeterli görülebilirken kovalent olmayan baskılamada çözücünün hedef molekül ve fonksiyonel monomer arasındaki etkileşimi bozucu yönde etki etmemesi gerekir.

Hedef molekül ve fonksiyonel monomer arasındaki etkileşim azalırsa hedef molekülün oturacağı baskılama merkezleri iyi bir şekilde oluşmaz. Bu nedenle apolar, dielektrik sabiti düşük diklormetan ve tolüen gibi çözücüler kullanılmalıdır. Çözücü gözenek sayısı ve büyüklüğünü de etkilemektedir. Polimer yüzeyinin gözenekli olması yüzey alanını genişletir. Böylece hedef moleküller baskılama merkezlerine daha çabuk ve yüksek oranda ulaşırlar[2].

3.2.1.3.5. Başlatıcı

Başlatıcılar monomere oranla çok az miktarlarda kullanılırlar (%1). Değişik kimyasal özelliklerde birçok başlatıcı vardır. Kullanımı en yaygın olan başlatıcılar, 2,2'-azobis(izobütironitril) (AIBN), 2,2'-azobis(2,4- dimetilvaleronitril) (ADVN), 4,4'-azo (4-siyanovalerik asit), benzil dimetil asetal, benzoil peroksit (BPO)'dir[4, 5, 28].

3.2.1.4. Moleküler Baskılı Polimerlerin Kullanım Alanları

Moleküler baskılama tekniği farmakolojik, analitik, biyolojik seçici moleküller tanıma alanlarında ve kontrollü salınım sistemlerinde yoğun bir şekilde kullanım alanı bulmaktadır. Moleküler baskılama tekniğinin sıvı kromatografisi, kapiler elektroforez, kapiler elektromatografi ve katı faz ekstraksiyon gibi analitik tekniklerde kullanımı sürekli artmaktadır. Sensörlerde tanıma elemanı olarak kullanılması ise bir diğer uygulama alanıdır. Substratların yüksek seçicilikle tanınması ve baskılanmış polimerler tarafından bağlanması, materyalin fiziksel ve kimyasal (esneklik, bağlanma bölgelerinin sayısı ve materyalin yapısı gibi) özelliklerine bağlıdır[4].

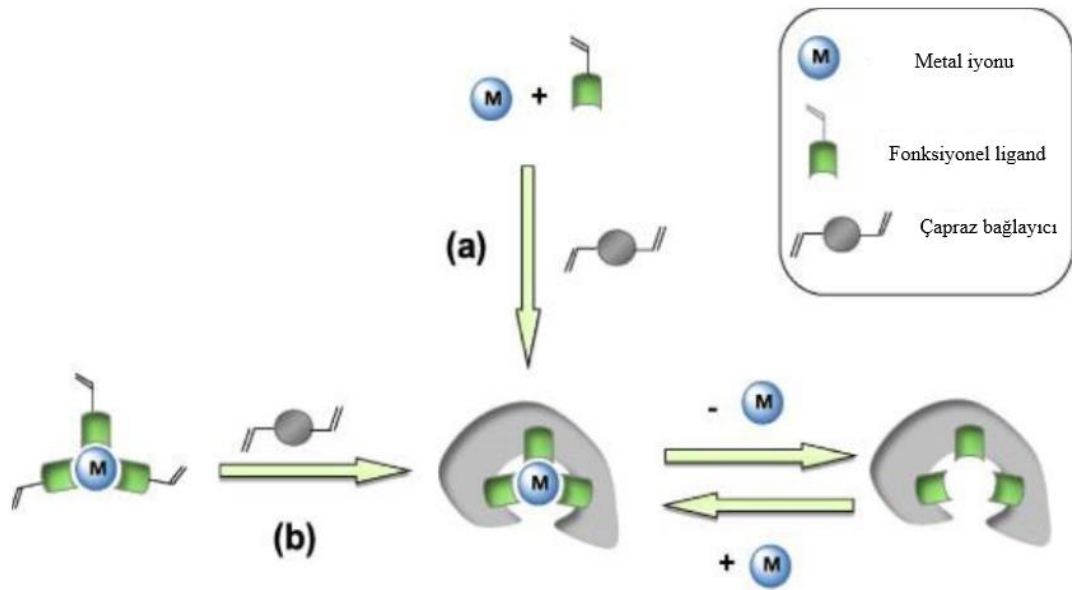
3.2.2. İyon Baskılı Polimerler (IIP)

Metal iyonlarının özellikle sulu ortamdan ayrılmasında sıvı-sıvı ve katı faz ekstraksiyonu, kimyasal çöktürme, membran filtrasyonu, yüzdürme, elektrokimyasal ve biofiltrasyon gibi yöntemler kullanılsa da pratik, ucuz ve en önemlisi iyi bir seçiciliğe sahip yöntem ihtiyacı olmuştur. Buda son zamanlarda moleküler baskılı polimer (MIP) sentezine benzer bir şekilde iyon baskılanmış polimer (IIP) tekniğine

olan ilgiyi arttırmıştır. IIP'lerde MIP'dan farklı olarak hidrojen bağı ve Van der Waals etkileşimleri yerine metal iyonları ile kompleks oluşturan ligandlar kullanılmaktadır. Metal iyonu ayrıldıktan sonra bile tekrar bağlanabileceği merkezler oluşturulur.1976 yılında Nishide ve çalışma arkadaşları hedef molekül olarak metal iyonu olan ilk IIP'leri sentezlemişlerdir.

3.2.2.1. İyon Baskılı Polimerlerin Genel Özellikleri

İyon baskılı polimer sentezi metal iyonu ile ligand tarafından oluşturulan kompleksin çapraz bağlayıcılar ile kopolimerizasyonu şeklinde özetlenebilir. Şekil 3.2.'de IIP sentezi gösterilmektedir.



Şekil 3.2. İyon baskılı polimer (IIP) prosesi 1. Polimerleşebilen ligant ile metal iyonunun oluşturduğu kompleks 2. Kompleksin kopolimerizasyonu 3. Polimerizasyonun ardından hedef iyonun ayrılması[30].

IIP reaksiyonu da MIP reaksiyonunda olduğu gibi serbest radikallerle gerçekleşerek vinil gruplarıyla polimerleşmektedir. Ligantlar metal iyonu ile şelatlama kabiliyeti olan ve vinil grupları ile polimerleşebilen reaktiflerdir. IIP sentezindeki diğer yaklaşım ise metal iyonlarının polimer üzerinde gömülü halde bulunmasıdır. Her iki

yaklaşımında da metal iyonu ile polimer yapıda bulunan oksijen, azot, kükürt gibi elektron verici heteroatomlarla metal iyonları arasında koordinasyon bağı meydana gelir.

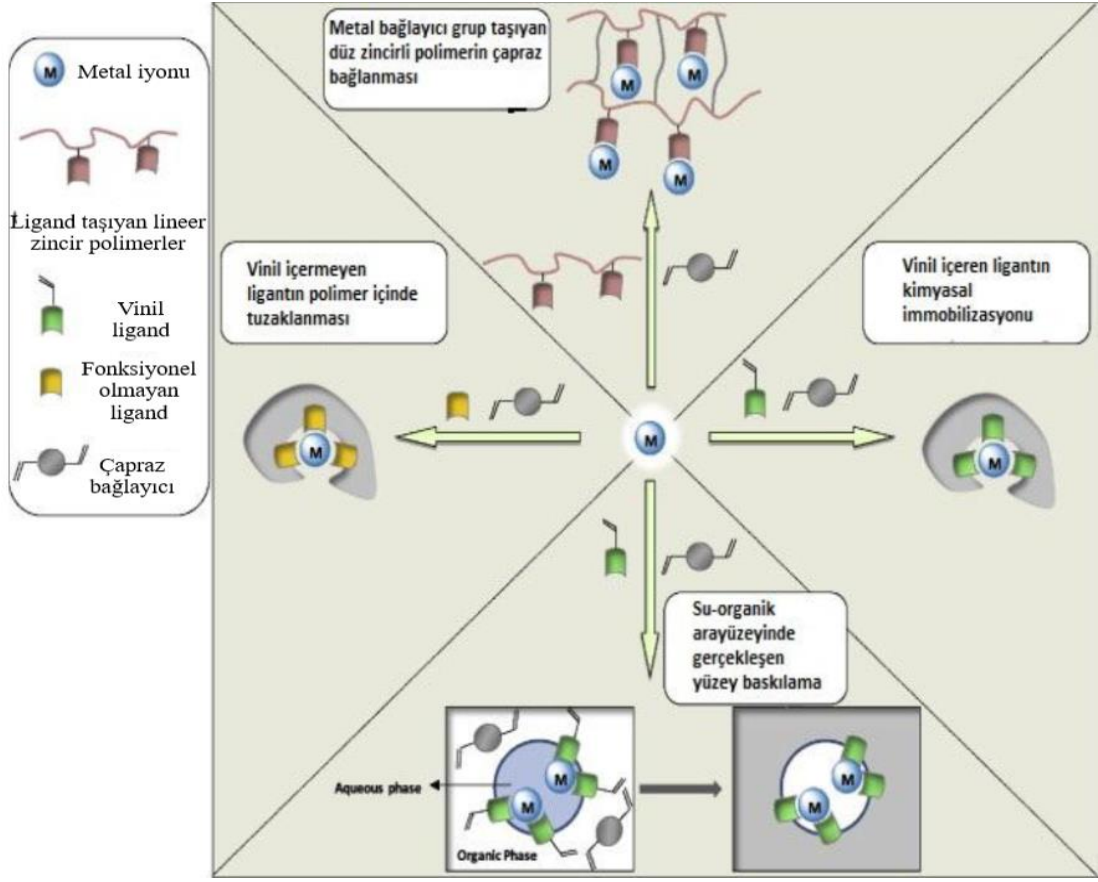
IIP'ler yüksek oranda seçiciliğe sahiptir. Yüksek seçicilik, kullanılan ligantın metal iyonuna olan ilgisi ve iyonun özel tanıma merkezlerinin sağlam olması ile sağlanır. Böylece hedef iyonun yük, boyut ve koordinasyon sayısına özgü bağlanma merkezine tekrardan bağlanabilmesini sağlar.

Doğal yapılara göre daha sağlam, hazırlanması pratik ve daha ucuzdur. Çözücülere, farklı ve yüksek sıcaklıklara, basınç ve pH değerlerine dayanıklıdır. Uzun bekleme süresinden sonra bile tekrar tekrar kullanılabilir.

3.2.2.2. İyon Baskılı Polimer Sentezinde Farklı Yaklaşımlar

IIP sentezi için farklı yaklaşımlar sınıflandırılmıştır. Şekil 3.4.'de gösterilen sınıflandırma aşağıda özetlenmiştir.

- Metal bağlayıcı grup içeren düz zincirli polimerlerin çapraz bağlanması
- Metal iyonu ile etkileşime giren ve vinil grubu içeren ligantların kimyasal olarak sabitlenmesi
- Su organik faz ara yüzeyinde gerçekleşen yüzey baskılama
- Vinil grubu içermeyen ligantın polimer yapı içerisinde tuzaklanması[30].



Şekil 3.3. İyon baskılı polimer sentez mekanizmalarının sınıflandırılması[30].

3.2.2.3. İyon Baskılı Polimerlerin Kullanım Alanları

IIP'ler genellikle katı faz ekstraksiyonun ayırma ve zenginleştirme, kimyasal ve biyolojik sensör ve membran olarak kullanılır. Mevcut yöntemlerle inilemeyen düşük derişimler de metal iyonu içeren örneklerin tayininde çok başarılıdır[30].

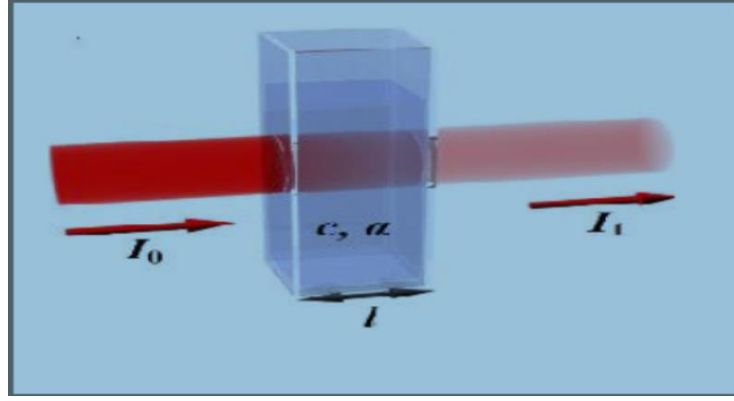
4. ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ

Spektroskopi, çeşitli dalga boylarındaki ışınların maddeyle etkileşimini araştıran bilim dalıdır. Spektrometre ise numunedeki analit miktarıyla orantılı olarak elektromanyetik ışının absorpsiyonu, emisyonunu ve floresansını ölçebilen cihazlar olarak adlandırılır[31].

Atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS)'nin temel ilkesi gaz fazındaki atomlar tarafından absorplanan ışın miktarının belirlenmesidir. AAS de analiz edilecek olan element nötral hale getirildikten sonra gaz fazına geçirilir ve üzerinden o elemente özgü dalga boyundaki elektromanyetik ışın geçirilerek temel enerji düzeyinden karasız olan bir üst enerji düzeyine geçirilir. Absorplanan ışın miktarı temel enerji düzeyindeki atom miktarına bağlıdır. AAS ile analizler 1950'lerde başlamış ve son yıllarda pek çok elementin nicel tayininde çok sık kullanılan bir tekniktir[6]. Günümüzde atomik spektroskopinin İndüktif Eşleşmiş Plazma (ICP), lazer teknikleri ve elektrotermal atomlaştırıcı AAS teknikleri yaygınlık kazansa da Alevli AAS (F-AAS) tekniği kullanımı kolay, ucuz ve pratik olması sebebiyle yaygın olarak kullanılmaktadır[7].

AAS ile gerçekleştirilen ölçümler analit derişimi ile absorplanan ışık miktarının oranlanmasıyla matematiksel olarak sonuçlandırılmaktadır. Bu amaçla Lambert-Beer yasası analiz sonuçlarının değerlendirilmesinde kullanılmaktadır. Veriler yüzde geçirgenlik ya da absorbans miktarı üzerinden bağıl olarak standartlara göre değerlendirilmektedir.

Beer-Lambert yasası, absorbans ve örnek derişimi arasındaki lineer ilişkinin hesaplanabildiği bir fonksiyondur. Beer-Lambert yasasında kullanılan matematiksel eşitlik, $A = \epsilon \cdot b \cdot c$ 'dir. Eşitlikte kullanılan harfler A: ölçülen absorbans, ϵ : dalga boyuna bağı molar absorpsiyon katsayısını, b: ışığın aldığı yolu ve c: analit derişimini ifade etmektedir[32].

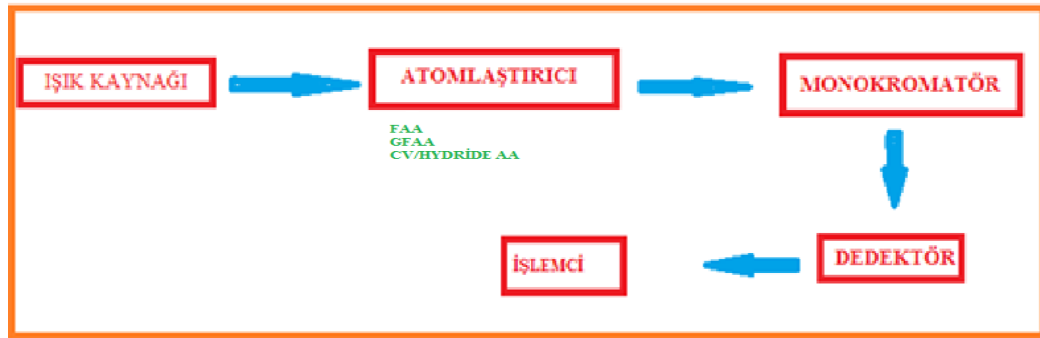


Şekil 4.1. Analit konsantrasyonu ile ışın şiddetinde azalma[33].

DeneySEL ölçümler genel olarak geçirgenlik (T) ile ifade edilir. Geçirgenliğin ifadesi $T = I / I_0$ 'dir. I: ışığın örnekten geçtikten sonraki şiddetini, I_0 : başlangıçtaki ışık şiddetini belirtirken A ve T arasındaki ilişkiyi gösteren ifade $A = -\log T = -\log (I/I_0)$ olarak verilmektedir[32].

4.1. Atomik Absorpsiyon Spektrometresi

Atomik absorpsiyon spektrometresi, özetlenecek olursa Şekil 4.2'de görüldüğü gibi ışık kaynağı, atomlaştırıcı, monokromatör, dedektör ve işlemciden oluşur[7].



Şekil 4.2. Atomik Absorpsiyon Spektrometresinin blok diyagramı.

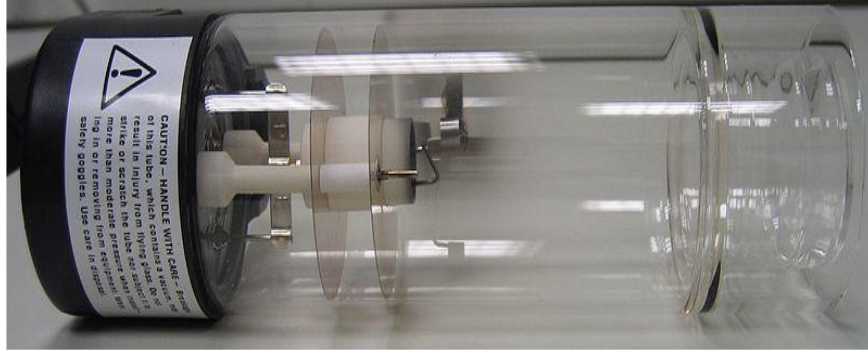
Atomik absorpsiyon spektrometride, tayin edilen elementin atomlarına gönderilen o elemente özgü ışığın absorplanan ve absorplanmayan miktarı ölçülerek nitel ve nicel analiz yapılır[31].

4.1.1. Işın Kaynakları

AAS'de analiz edilecek elementler kendine özgü dalga boyunda absorpsiyon yaptıkları için kullanılacak olan ışık kaynaklarının da dar bir hattaki dalga boyunda ışınım yapmaları gerekir. AAS'deki ışık kaynakları aşağıda anlatılmıştır.

4.1.1.1. Oyuk Katot Lambaları

En çok tercih edilen ışık kaynağıdır. Oyuk katot lambası içerisinde basıncı düşük inert bir gaz, anot ve katot olan silindir şeklinde bir camdan oluşur. Anot nikel ve tungstenden katot ise analiz elementinin çok saf hali ya da alaşımıdır.

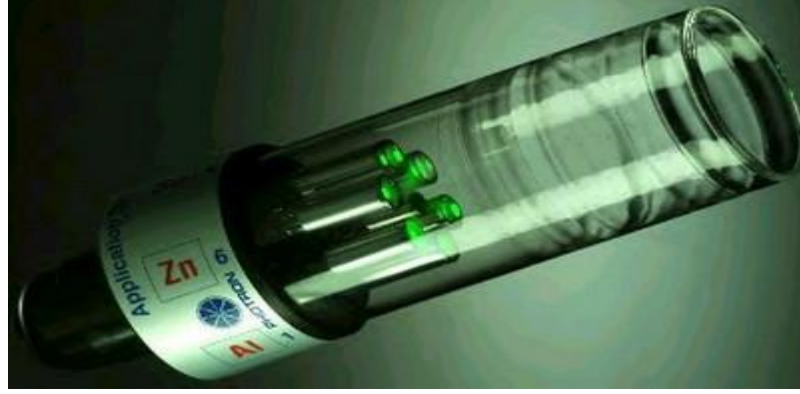


Şekil 4.3. Oyuk Katot Lambası[1]

Elektrotların arasında uygulanan gerilim ile oluşturulan akım sayesinde iyonlaşan inert gaz atomları iyonlaşarak katoda çarpar ve katodun atomlarını koparır. Kopan atomlar gaz fazına geçerek iyon ve elektronları uyararak kararsız olan bir üst enerji seviyesine geçerler. Temel enerji düzeyine tekrar dönerken katoda özgü dalga boyunda ışınım yaparlar.

4.1.1.2. Çok Elementli Lambalar

Katodu birden fazla element içeren lambalardır. Üç ya da daha fazla elementin birleştirilerek hazırlandığı lambaları her bir element için yaydığı ışın şiddeti tek element barındıran katodlu lambalarla kıyaslandığında daha düşüktür.



Şekil 4.4. Çok Elementli Lamba[1]

4.1.1.3. Yüksek Işımalı Lambalar

Bu tür ışık kaynakları oyuk katot lambasına benzer. Fakat katodun yanında iki adet uyarılmayan atomları da uyararak bu sayede ışın şiddetini arttıran yardımcı katotlar vardır. Yapısının karmaşıklığı, kararlı emisyonla ulaşmak için geçen sürenin uzunluğu ve ek bir güç kaynağı gerekliliği gibi sebeplerden dolayı dezavantajlıdır.

4.1.1.4. Buhar Boşalım Lambaları

Bu lambalar analizi yapılacak olan elementin buharından elektrik akımı geçirilerek emisyon yaparlar. Örnek olarak cadde aydınlatmalarında kullanılan sodyum lambaları bu türdür.

4.1.1.5. Elektrotsuz Boşalım Lambaları

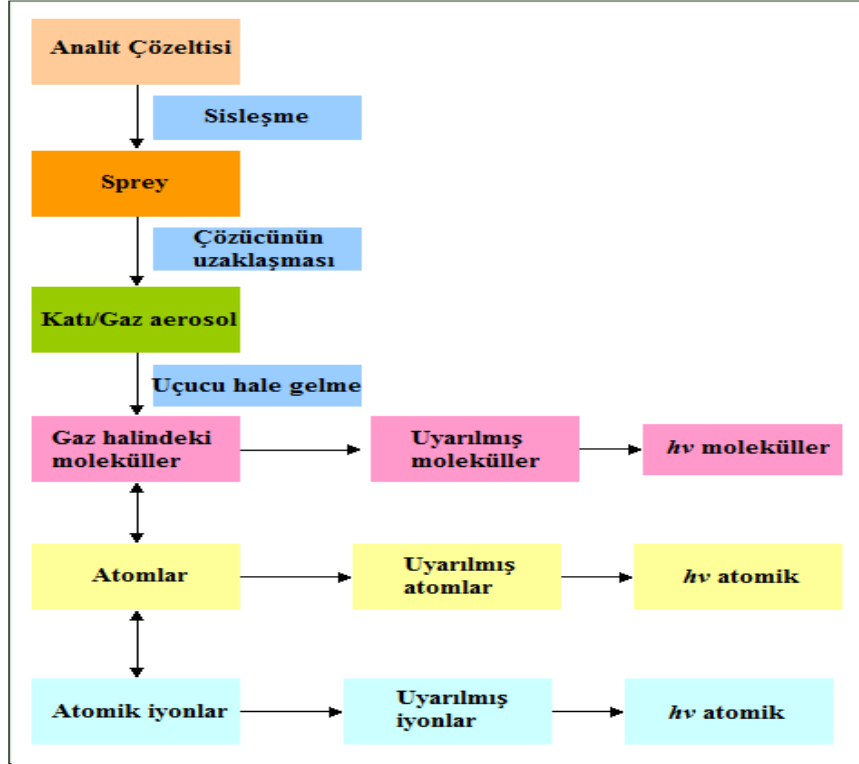
Bu lambalarda analiz edilecek element, bobin sarımlar vasıtasıyla üzerinden yüksek frekans geçirilen bir ucu yalıtılmamış kuartz tüp içerisindedir. Bu lambalar kısa dalga boylarında absorpsiyon ve emisyon yapan arsenik, antimon ve selenyum için kullanılır. İyi kararlılıkta, kısa sürede ısınan ve yüksek ışık şiddetine sahip lambalardır[34,35].

4.1.2. Atomlaştırıcılar

Atomlaştırıcılar molekül veya iyonları element haline getiren kısımdır. İyi bir atomlaşma kapasitesi ile analizin duyarlılığı artar. Atomlaştırıcı çeşitleri aşağıda verilmiştir.

4.1.2.1. Alevli Atomlaştırıcılar

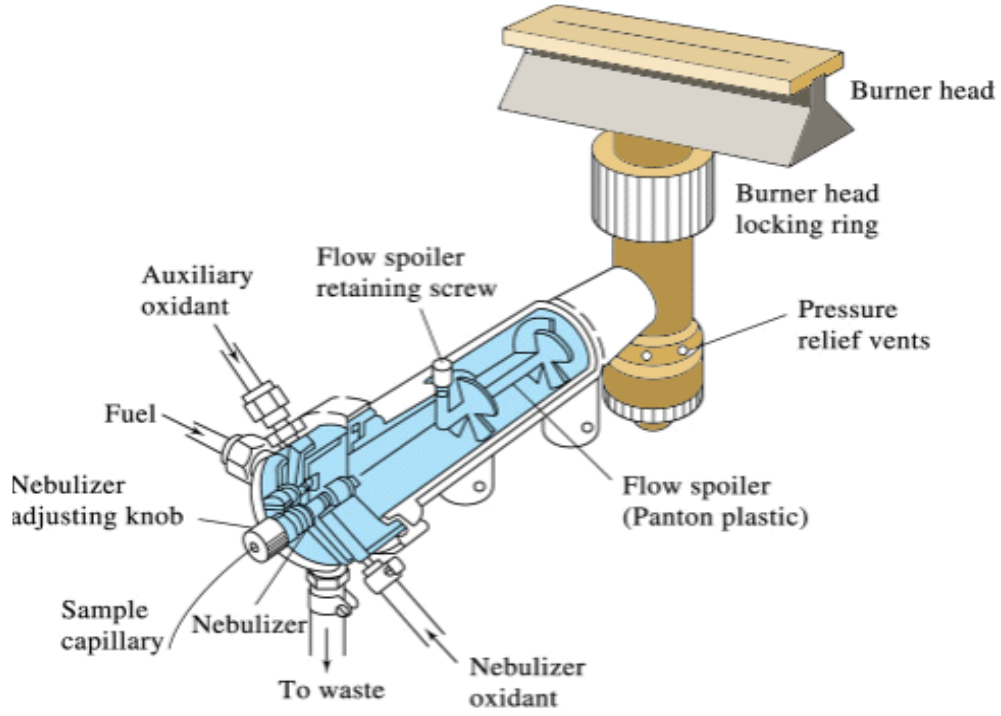
En eski ve en yaygın kullanılan atomlaştırıcı türüdür. Alevi oluşturan gazların emiş gücü ile tayin edilecek elementi barındıran çözelti numune kabından çekilerek sisleştirilir. Sisleşen numune (elementin molekül ve iyonları) çözücüsünden uzaklaşarak alev üzerinde atomlaştırılır[36].



Şekil 4.5. Atomlaştırma Sırasında Oluşan Süreçler[1]

Türbülent Yakıcılar: Bu tip yakıcılarda gazlar yanma bölgesinin hemen altında birleşerek alevi oluştururlar. Numune kapiler boru ile bu bölgede sisleştirilerek aleva ulaşır.

Laminer Yakıcılar: Bu tip yakıcılarda ise gazlar yanma bölgesinden daha önce birleştirilerek karıştırılırlar. Analit çözeltisi, havalı bir püskürtücü ile birleştirme bölgesine gönderilir. Oluşan sıvı-gaz karışımı biraz daha bu şekilde yol alarak alevle ulaşılır.



Şekil 4.6. Laminer Akışlı Bek[1]

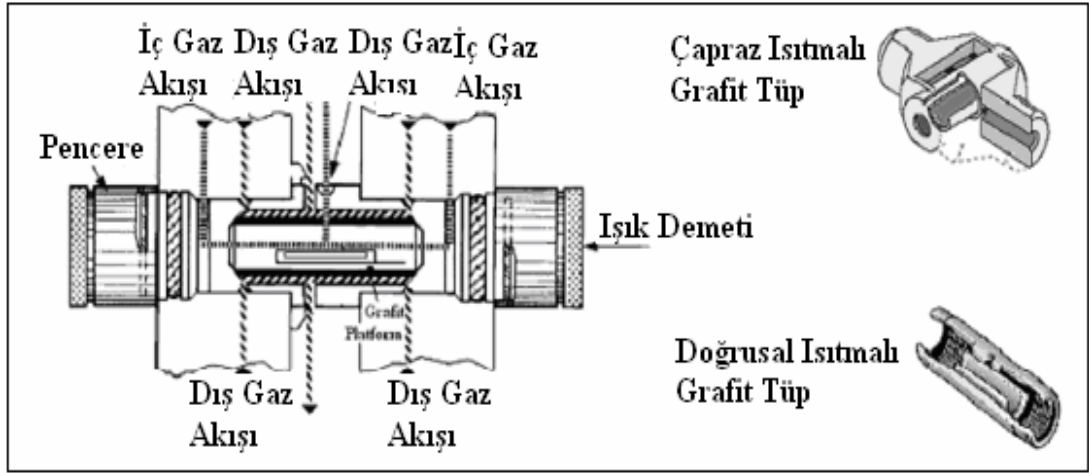
Tablo 4.1. Alev Türleri[37]

Yanıcı gaz	Yakıcı gaz	Sıcaklık (°C)
Doğal gaz	Hava	1700-1900
Doğal gaz	Oksijen	2700-2800
Hidrojen	Hava	2000-2100
Hidrojen	Oksijen	2550-2700
Asetilen	Hava	2100-2400
Asetilen	Oksijen	3050-3150
Asetilen	N ₂ O	2600-2800

4.1.2.2. Alevsiz Atomlaştırıcılar

4.1.2.2.1. Grafit Fırın

Yüksek saflıkta grafitten yapılan tüpe (fırın) numune direkt enjekte edilerek oluşturulan akıma göre ayarlanan sıcaklık basamakları ile numune sırasıyla kurutulur, kül edilir, atomlaştırılır ve temizlenir.



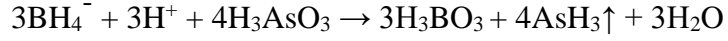
Şekil 4.7. Elektrotermal Atomlaştırıcı Ve Grafit Tüpün Yapısı[33].

Aleve göre pahalı bir teknik olmasına karşın önemli avantajları vardır. Bunlar düşük örnek hacimlerinde, viskoz sıvılarla ve hatta doğrudan katı örneklerle çalışma, düşük gözlenebilme sınırına ve yüksek duyarlılığa sahiptir. Ayrıca ısı denetimi, sisleşme ve atomlaşma verimi aleve göre diğer üstünlükleridir.

4.1.2.2.2. Hidrür Oluşturma

Bu teknik kurşun, kalay, arsenik, bizmut, selenyum ve antimon elementlerinin hidrürleri oluşturularak gaz fazında atomlaştırıcıya verilmesi şeklinde özetlenebilir. Bu elementler zehirli oldukları için düşük derişimler de çalışılmalı ve gözlenebilme sınırı on veya yüz kat azaltılmalıdır.

Bu elementlerin uçucu hidrürleri %1'lik sulu sodyum bor hidrürün küçük bir hacmine analitin asitlendirilmiş sulu çözeltisi ilave edilerek yapılır.



Burada uçucu hidrürü arsine dönüştürülen arsenik inert bir gazla silisyumdan yapılmış atomlaştırma bölümüne alınır atomlaştırma odasına sürüklenir. Bu bölüm kendisi gibi boru şeklinde bir fırın ile birkaç yüz dereceye ısıtılır. Bu sıcaklıkta hidrürün bozunmasıyla oluşan nötral atomların absorpsiyonu ölçülür ve atomların derişimi, absorpsiyon ölçümünden bulunur.

4.1.2.3. Soğuk Buhar

Bu teknik oda sıcaklığında sıvı ve düşük sıcaklıklarda analiz için yeterli buhar basıncına sahip cıvanın atomlaştırılması için kullanılır. Bu analiz için seçilen yöntem, soğukta buharlaştırma ve sonra da atomik absorpsiyon spektrometri ile analiz etmedir. Cıva, önce +2 değerliğe yükseltgenerek SnCl_2 ile metalik hale indirgenir. Elementel cıva olduğu karışımdan, bir inert gaz akımıyla uzun absorpsiyon tüpü içine sürüklenir. Gözlenebilme sınırı ppb aralığındadır[17].

4.1.3. Monokromatör

Işın kaynaklarından o elemente özgü dalga boyunda gelen ışınlar atomlaştırıcıdan geçerken farklı dalga boylarında ışınlar olduğu için monokromatör adı verilen prizma veya optik ağ düzenekleri ile bu durum düzeltilir.

4.1.4. Dedektör ve Kaydediciler

AAS'de fotoçoğaltıcılar ile ışık sinyali elektrik sinyaline çevrilir. Monokromatörden gelen fotonlar ışığa duyarlı katoda çarparak ondan elektron koparırlar. Buradan kopan elektronlar gerilimi yükselten sırasıyla birinci ve ikinci dinotlara çarparak anota ulaşırlar. Detektöre gelen ışığın şiddeti devreden geçen akımla orantılıdır[33].

4.2. Atomik Absorpsiyon Spektrometresinde Girişimler

Analizi yapılacak olan maddenin sinyalinin negatif ya da pozitif hatalı çıkmasına sebep olan etkilere girişim denir. Girişimler kaynaklarına göre kimyasal, fiziksel, iyonlaşma, zemin ve spektral girişimler olarak sınıflandırılır. Fiziksel ve kimyasal

girişimler temel haldeki atom sayısını etkilerken, zemin ve spektral girişimler doğrudan sinyale etki eder.

4.2.1. Kimyasal Girişimler

Kimyasal girişim, elementin atomlaşmasını engelleyen bir bileşik oluşumu olarak özetlenebilir. Analizi yapılacak olan elementin matriks ortamındaki bazı element ve iyonlar analitin atomlaşma sıcaklığında atomları halinde bulunabilirler. Bu atom ve iyonlar analitle reaksiyona girerek daha yüksek sıcaklıklarda atomlarına ayrılan maddeler oluştururlar. Bu sebeple analitin derişimi daha düşük gözlemlenir. Kimyasal girişimler genellikle alev sıcaklığı yükseltilerek ya da matriks ortamı değiştirilerek ortadan kaldırılırlar. Eğer bu yollar uygulanamıyorsa aşağıdaki yollardan biri ile yapılabilir.

1. Örnek matriksi ve standart çözeltiyi birbirine benzetmek için standart çözeltiye girişim yapan iyondan eklenir.
2. Örnek çözeltiye, girişim yapan anyonla etkileşime girecek katyonun aşırısını eklemek.
3. Analiz elementini matriks ortamından çıkarmak.
4. Standart ekleme yöntemi uygulamak.

4.2.2. Fiziksel Girişimler

Çözeltilerin sahip olduğu viskozite, yüzey gerilimi, özgül ağırlık gibi fiziksel özelliklerinin standart ve örnek çözeltide farklı olmasıyla fiziksel girişimler oluşur. Fiziksel özellikler sisleşme verimini etkiler. Damlacık boyutu büyüdükçe aleve ulaşan örnek miktarı azalır. Fiziksel girişimler, numune derişiminin düşürülmesi ya da standart çözelti hazırlanırken numune çözeltisi matriksinin kullanımıyla azaltılabilir. Standart ekleme yöntemi de fiziksel girişimleri yok etmek için kullanılır. Alevli AAS'de aleve ulaşan numunenin sisleşmesini etkileyen fiziksel girişimler grafit fırında oluşmaz[38].

4.2.3. İyonlaşma Girişimi

Bu girişim, genellikle atomlaştırıcıdaki yüksek sıcaklıktan elementlerin temel haldeki atom sayısının azalarak farklı spektral hatlarda absorban yapan iyonlarına dönüşmesi sonucunda daha düşük absorban değeri elde edilmesi ile açıklanabilir. 1A ve 2A grubu elementleri gibi düşük iyonlaşma enerjisine sahip elementlerin analizinde propan-hava alevi kullanılarak alev sıcaklığı düşürülerek iyonlaşma engellenebilir. Fakat düşük alev sıcaklığında da atomlaşmayan elementler sorun olarak karşımıza çıkar. Farklı bir yöntem de standart ve örnek çözeltilere aynı miktarda düşük iyonlaşma enerjisine sahip element eklemektir.

4.2.4. Spektral Girişimler

Bu girişim analizi yapılacak elementin spektral hattının başka bir elementin spektral hattı ile örtüşmesidir. Spektral girişim görülme sebeplerinden biri çok elementli oyuk katot lambalarında uygun yarık genişliğinde çalışılmamışsa birden fazla elementin emisyonunun aynı anda dedektöre ulaşmasıyla beklenenden fazla sinyal gözlenir. Diğer sebep ise analiz elementi absorpsiyonunun örnekteki başka bir elementin hattı ile çakışmasıdır[38].

4.2.5. Zemin Girişimi

AAS'de zemin girişimi, analiz edilecek olan elemente özgü dalga boyunda örnek içerisindeki molekül ve iyonların absorban yapması ile girişimin olduğundan yüksek görülmesidir.

4.3. Zemin Düzeltme Teknikleri

4.3.1. Çift Hat Yöntemi

İlk olarak tayin edilecek olan elemente özgü dalga boyunda analiz yapılır. Bu analizin sonucu, analitin absorbanı ile zemin girişimine sebep olan türlerin absorbanının toplamını verir. İkinci ölçümde girişime neden olan türlerin absorban yaptığı analizi yapılacak olan elementin absorban yapmadığı ilk ölçümün yapıldığı

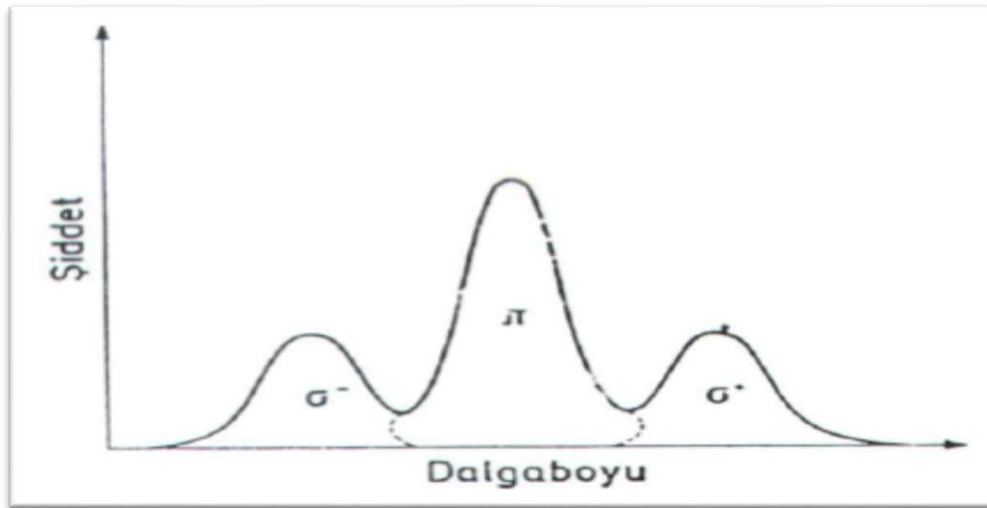
dalga boyuna yakın bir değerde gerçekleştirilir. Bu iki absorbands arasındaki fark analizi yapılacak olan elementin absorbands değerini verir.

4.3.2. Sürekli Işık Kaynağı Yöntemi

Analiz elementine özgü oyuk katot lambasının ışığı ile sıralı bir şekilde döteryum ya da hidrojen lambası gibi geniş spektrumlarda ışık yayabilen lambalar kullanılır. Oyuk katot lambasının ışınları, analizi yapılacak elementin atomları ile girişime sebep olan türler tarafından absorplanır. Sürekli ışın kaynaklarının yaydığı ışınlar ise girişime sebep olan türler tarafından absorplanır ve iki absorbands arasındaki farktan analizi yapılacak olan elementin absorbands değeri bulunur [38].

4.3.3. Zeeman Yöntemi

Bu yöntem, uygulanan manyetik alanda atomik enerji düzeylerinin yarılması prensibine dayanır. Normal Zeeman etkisinde atomların manyetik alan varlığında singlet enerji düzeyleri arasındaki geçişler de spektral hatlar üçe ya da üçlü gruplara yarılmakta iken Anormal Zeeman etkisinde singlet düzeyler dışındaki düzeyler arasında gerçekleşen geçişlerde spektral hatlar daha fazla sayıda bileşenlere yarırlar.



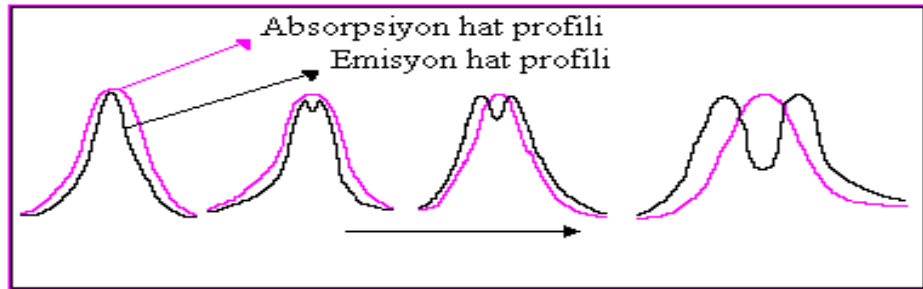
Şekil 4.8. Zeeman Etkisi[34,38]

Şekil 4.8.'de görüldüğü gibi normal zeeman etkisi olayında oluşan bu spektral bileşenlere π , σ^- , σ^+ bileşenleri adı verilir. Oluşan bu bileşenlerden π bileşeni, söz

konusu elementin manyetik alan yok iken absorpsiyon yapacağı dalga boyu ile aynı değere sahipken σ^- ve σ^+ bileşenleri π bileşenine göre sırasıyla daha büyük ve daha küçük dalga boylarındadır ve her biri π bileşeninin şiddetinin yarısına eşit bir şiddete sahiptir. Manyetik alan varlığında ayrılan bileşenler, ayrıca birbirine dik düzlem dalgalarıdır. π bileşeni manyetik alana paralel olarak yönlendirilirken σ^- ve σ^+ bileşenleri manyetik alana dik yönde yönlendirilir. Zeeman etkisi ile zemin girişimlerinin düzeltilmesinde, bu bileşenlerin farklı yönlerde polarize olması özelliğinden faydalanılır [32].

4.3.4. Smith-Hieftje Yöntemi

Oyuk katot lambası ile analiz elementine özgü dalga boyunda normal ve yüksek akımda olmak üzere iki ölçüm yapılır. İlk ölçümde analit absorpsiyonu ve zemin absorpsiyonu olarak tek pik gözlemlenirken ikinci ölçümde zemin absorpsiyonuna ait yarılmış pik gözlemlenir. Bu iki pik arasındaki fark analitin absorpsiyon pikidir [38].



Şekil 4.9. Emisyon Hattının Şekline Akımın Etkisi[1]

4.4. AAS'nin Analitik Performansı ile İlgili Terimler

4.4.1. Duyarlık

Birim derişim başına sinyaldeki değışme olarak tanımlanır ve kalibrasyon grafiğinin eğimine eşittir. AAS'de duyarlık analiz elementinin % 1'lik absorpsiyonuna ya da 0.004'lük absorpsiyon değerine karşılık gelen derişim olarak tanımlanır.

4.4.2. Doğruluk

Gerçek değer ile ölçülen değer birbirine yakınlığının bir ölçüsüdür. Analitik işlem çokça tekrar edilerek ortalaması alınır ve bu değer gerçek değere yakınlığına doğruluk denilir.

4.4.3. Kesinlik

Tekrar tekrar yapılan analitik işlemlerin sonuçlarının birbirine yakınlığı kesinliği belirler. Standart sapma kesinliğin ölçüsü olarak yaygın bir şekilde kullanılır.

4.4.4. Gözlenebilme Sınırı (DL)

Bir analitik yöntemin performansı genellikle gözlenebilme sınırı ile ölçülür. Gözlenebilme sınırı teorik olarak analitin tayin edilebilen en küçük derişimi olarak tanımlanır ve $X = X_{k\ddot{u}r} + 3S_{k\ddot{u}r}$ ile bulunan derişimdir.

$X_{k\ddot{u}r}$, kör çözeltilinin ortalama sinyali,

$S_{k\ddot{u}r}$, standart sapma,

X, absorbans biriminde olup, kalibrasyon doğrusundan karşılık gelen derişim bulunur, bu derişimde gözlenebilme sınırıdır.

4.4.5. Tayin Sınırı (LOQ)

Gözlenebilme sınırının 5 ya da 10 kat üzerindeki derişimlerde yapılan ölçüm değerine denir. Gözlenebilme sınırı düzeyindeki derişimde tayin yapılamaz[39].

4.5. AAS ile Elementlerin Kantitatif Tayini

AAS ile genelde metalik özellikteki elementler tayin edilir. Bütün element atomları kendilerine özgü dalga boyundaki ışını absorplayıp uyarıldıkları zaman elektronların bulunduğu daha yüksek enerji seviyelerine bağılı olarak farklı şiddetlerde ve dalga boylarında absorpsiyon hatları oluşur. Spektroskopik analizlerde çalışılacak dalga boyu seçiminde absorpsiyon şiddetinin en yüksek olduğu dalga boyu seçilir. Böylece seçilen dalga boyunda küçük derişimlerde bile absorbans değerleri okunabilir.

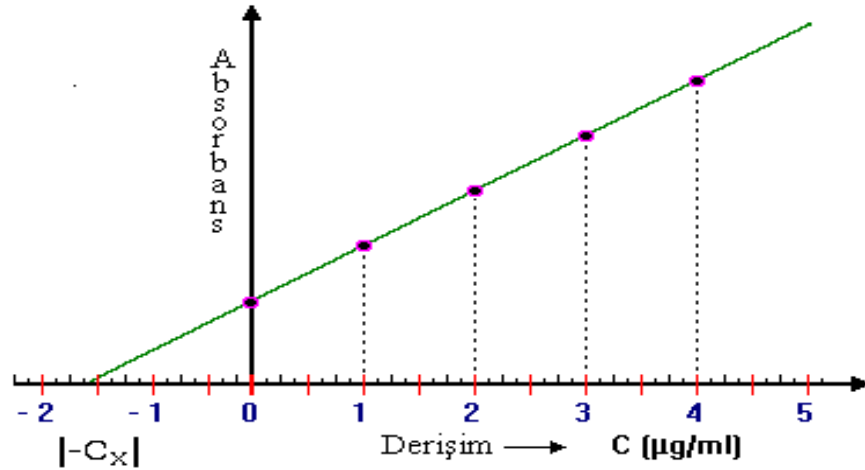
AAS'de elementlerin nicel tayini için kalibrasyon grafiği ve standart ekleme yöntemleri kullanılır

4.5.1. Kalibrasyon Grafiği Yöntemi

AAS'de nicel analiz Lambert–Beer yasasına dayanılarak uygulanır. Bütün şartlar sağlandıktan sonra bilinen derişimlerdeki standart çözeltilerin absorbanları ölçölüp grafiğe geçirilerek kalibrasyon doğrusu oluşturulur. Derişimi bilinmeyen örneğin absorbanı belirlenerek grafikten absorbana karşı gelen derişim bulunur.

4.5.2. Standart Ekleme Yöntemi

Numune matris ortamındaki diğer bileşenler analitin analizinde girişimlere sebep olabilir. Bu etkileri en aza indirmek için standart ekleme yöntemi kullanılır. Bunun için numune en az üçe ayrılır. Birinci kısım belli bir hacme kadar çözücü ile seyreltilir. İkinci ve üçüncü kısımlara artan miktarlarda standart çözeltiden ekleme yapılır ve çözücü ile birincinin hacmine getirilir. Her çözeltilinin absorbanı ölçölür ve eklenen standart hacimlerine karşı absorbanlar grafiğe geçirilir. Kalibrasyon doğrusunun yatay eksenini kestiği noktanın $|-C_x|$ çözeltideki bilinmeyen derişimini verir[12,34].



Şekil 4.10. Standart Ekleme Yöntemi[1]

5. PALADYUM

5.1. Genel Özellikleri



Şekil 5.1. Paladyum metali[40]

Paladyum metalini 1803 de William Hyde Wollatson keşfetmiştir. Paladyum, adını bulunmasından iki yıl önce keşfedilen Pallas asteroidinden almaktadır[10-12].

Paladyum, rodyum, iridyum, osmiyum, rutenyum ve platin, platin grubu elementler olarak adlandırılırlar[10,11]. Paladyum metali diğer platin metalleri ile birlikte bulunur. Paladyum, platin grubu metalleri arasında yoğunluğu en az, erime noktası en düşük olanıdır[10]. Paladyum gümüş gibi parlak beyaz renkli bir metaldir. Yüzey merkezli kübik kristal bir yapıya sahiptir[11-13]. İşlenebilir ve yumuşaktır. Korozyona ve asit etkisine karşı dayanıklıdır. Kral suyunda çözünür. Birçok bileşik ve çok sayıda kompleks tuz oluşturur. Mükemmel bir hidrojen adsorplama kapasitesine sahiptir.

Platin ve platin grubu metallerin doğada rastlanan önemli mineralleri, braggit (Pd, Pt, Ni sülfürleri), mikinerit veya froodit ($PdBi_2$), auridler (kuproaurid (Cu, Pd_3Au_2)), stannidler (nigliit ($(Pd, Pt)_3Sn$))'dir[11].

5.2. Fiziksel Ve Kimyasal Özellikleri

Fiziksel özellikleri;

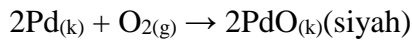
- Atom numarası: 46
- Molar hacmi: 8.56 mL.mol⁻¹
- Atomik kütlesi: 106.42 g.mol⁻¹
- Yoğunluğu: 11.9 g.cm⁻³ (20 °C)
- Atomlaşma entalpisi: 377 kJ.mol⁻¹
- Isıl iletkenlik (300 K): 0.72 W.cm⁻¹.K⁻¹
- Mineral sertliği: 4.75
- Erime noktası: 1554.9 °C
- Kaynama noktası: 2963 °C

Kimyasal özellikleri;

- Elektronik konfigürasyonu: [Kr]5s²4d⁸
- Kabuk sayısı : 28.18.18.0
- Elektron ilgisi: 53.7 kJ.mol⁻¹
- Elektronegatifliği: 2.2 (Pauling birimine göre)
- Atom yarıçapı : 140 pm (169 pm hesaplama ile)
- I.İyonlaşma enerjisi: 804,4 kJ.mol⁻¹
- II.İyonlaşma enerjisi: 1870 kJ.mol⁻¹
- III.İyonlaşma enerjisi: 3177 kJ.mol⁻¹
- Oksidasyon sayısı: -1, +1, +2, +4

5.3. Raksiyonları

Hava ile reaksiyonu:



Halojenler ile reaksiyonları:

- $2\text{Pd}_{(k)} + 3\text{F}_{2(k)} \rightarrow [\text{Pd}][\text{PdF}_6]_{(k)}$
- $\text{Pd}_{(k)} + \text{Cl}_{2(g)} \rightarrow \text{PdCl}_{2(k)}$
- $\text{Pd}_{(k)} + \text{Br}_{2(g)} \rightarrow \text{PdBr}_{2(k)}$

Asitlerle reaksiyonu:

Sıcak asitlerle sulu ortamda çözünür. Nitrik asitte çözünen tek platin grubu metalidir [10-13].

5.4. Elde Edilişi

Paladyum metali diğer platin metalleri ile birlikte bulunur. Mineralinin nitrik asit, hidroklorik asit ile çözüldürülmesi ile altın ve platin gibi H_2PdCl_4 kompleksleri oluşur. Çözeltideki altın $FeCl_2$ ile çöktürülerek, platin ise $(NH_4)_2PtCl_6$ şeklinde çöktürülerek çözeltiden uzaklaştırılır. Paladyum NH_4OH ve HCl ile çöktürülerek $[Pd(NH_3)_4]Cl_2$ kompleksi elde edilir. Bu bileşiğin yüksek sıcaklıkta ısıtılması ile metalik paladyum elde edilir[10-12].

5.5. Sağlığa ve Çevreye Etkileri

Paladyum bileşikleri nadiren kullanıldıkları için insanların çok karşılaştıkları bir element değildir. Bütün paladyum bileşikleri yüksek derecede toksik ve kanserojendir. Paladyum klorür, yutulduğunda, solunduğunda ve deri tarafından emildiğinde toksik ve zararlıdır. Laboratuvar hayvanları üzerinde yapılan deneyler sonucunda paladyum klorürün kemik iliği, karaciğer ve böbreğe zarar verdiği gözlenmiştir. Ayrıca tahriş edici özelliğe de sahiptir[10-13].

Paladyumun çevre üzerindeki etkisi pek azdır. Bazı toprak türlerinde düşük oranlarda bulunur. Bazı ağaçların yapraklarında 0.4 ppm oranında bulunduğu tespit edilmiştir. Sümbül gibi bazı bitkiler paladyum tuzları yüzünden ölmektedir. Testlerde 3 ppm'in üzerindeki değerlerde büyümenin etkilendiğini gösterse de, bitkilerin çoğu paladyumu tolere edebilir[11-13].

5.6. Paladyumun Kullanım Alanları

Paladyumun en yaygın kullanım alanlarından biri otomobillerin katalitik konvertörleridir[11].

Paladyum oda sıcaklığında kendi hacminin 900 katı hidrojen adsorplayabilme gibi eşsiz bir özelliğe sahiptir. Paladyumun yapısı, ısıtıldığında, içinde hidrojenin yayılmasını olanaklı kılar. Bu nedenle hidrojenin arıtılmasında kullanılır. Yine paladyum metali, toz haline getirilmek koşulu ile hidrojenleme veya hidrojensizleştirme tepkimelerinde kusursuz bir katalizör görevi yapar.

Paladyum oksitlenmeye karşı direnci iyi olduğundan elektrik-elektronik sanayisinde ve çeşitli kaplamalarda kullanılabilir.

Paladyum, altın gibi çok ince varaklar halinde ayrılabilir. Bu varakların inceliği 1/105 cm'yi bulabilir. Bu dövülebilir yeteneği paladyumun, mücevher yapımında kullanılmasına imkan verir. Paladyum metalinin, altınla meydana getirdiği "beyaz altın" alaşımı kuyumculukta önemli bir yer tutmaktadır.

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

Kimya sektöründe paladyum metali boya, fiber, kaplama aşamalarında teleftalik asidi saflaştırmak için kullanılmaktadır. Ayrıca yapay gübre yapımında nitrik asidin üretilmesi aşamasında kullanılmaktadır[10-12].

Günümüzde sanayide paladyuma olan talep artmaktadır. 2007 yılında dünya pazarında 192 ton paladyum satılmıştır. En yaygın olarak otomobil katalitik konvertörlerinde (%55), elektronik (%17), mücevher (%11) ve dişçilikte (%9) kullanılmakla birlikte katalizör özelliğinden dolayı birçok maddenin sentezinde kullanılır[14,15].

6. ELEKTRONİK ATIKLAR

Gelişen teknolojiye bağlı olarak ortaya çıkan hızlı tüketim alışkanlığının sonucunda elektrikli ve elektronik atıklar (e-atık) yeni tür bir atık olarak ortaya çıkmıştır[8]. Kullanım ömrünün sonuna ulaşan herhangi bir elektronik ekipman parçası olarak tanımlanan e- atık, dünya çapında belediye katı atık akışının en hızlı büyüyen bileşeni haline gelmiştir. Küresel olarak, 2009 yılında 50 milyon tondan fazla e-atık atılmıştır ve bu sayının 2014 yılına kadar 72 milyon tona çıkacağı tahmin edilmektedir. Avrupalılar yıllık kişi başı ortalama 20 kg e-atık üretirken Amerika Birleşik Devletleri'nde (ABD) bu değer yaklaşık 7.2 kg'dır. Bu tutarsızlık farklı atık tanımlarına bağlanabilir. ABD'de elektronik atıklar genellikle bilgi teknolojisi ve telekomünikasyon ekipmanı, monitörler televizyonlardan oluşur, oysa Avrupa'da aynı zamanda büyük ev aletleri, soğutma ve dondurma cihazları ve tıbbi cihazları da içerir[9].



Şekil 6.1. Elektrikli ve elektronik atıklar[41]

Elektrikli ve elektronik eşyalarda bazı zararlı maddelerin kullanımının sınırlandırılmasına dair 30.05.2008 tarihli Resmi Gazetede yayınlanan yönetmelikte elektrikli ve elektronik eşyalar; "aşağıda belirtilen sınıflara dahil olan ve alternatif akımla 1000 Volt'u, doğru akımla da 1500 Volt'u geçmeyecek şekildeki kullanımlar maksadıyla tasarlanmış olan, uygun bir biçimde çalışması için elektrik akımına veya

elektromanyetik alana bağımlı olan eşyaları ve bu akım ve alanların üretimi, transferi ve ölçümüne yarayan eşyaları" kapsayacak şekilde tanımlanmıştır[8,42-45].

E atık tanımlaması yapılırken elektrikli ve elektronik eşya kategorileri şu şekilde tanımlanabilir;

- Büyük ev eşyaları (buzdolabı, çamaşır makinesi vb.)
- Küçük ev aletleri (elektrik süpürgesi, tost makinesi vb.)
- Bilişim ve telekomünikasyon ekipmanları (bilgisayarlar, telefonlar vb.)
- Tüketici ekipmanları (video kameralar, müzik enstrümanları vb.)
- Aydınlatma ekipmanları (floresan lambalar vb.)
- Elektrikli ve elektronik aletler (büyük ve sabit sanayi aletleri hariç olmak üzere) (matkaplar, testere vb.)
- Oyuncaklar, eğlence ve spor aletleri (video oyunları, jetonlu makineler vb.)
- Tıbbî cihazlar (*) (diyaliz ekipmanları, analiz ekipmanları vb.)
- İzleme ve kontrol aletleri (*) (termostatlar, ısı ayarlayıcıları vb.)
- Otomatlar (para, içecek otomatları vb.)

(*) Yönetmeliğin 2'nci maddesine göre kapsam dışı tutulan eşya kategorileri [8,42-51].

İnsanların elektrikli ve elektronik aletlerin bir üst versiyonuna sahip olma isteği bu aletlerin kullanım sürelerini azaltmaktadır. Tablo 6.1.'de görüldüğü gibi fonksiyonel ömür teknolojik ömrün 2 katı hatta bazı ürünlerde 3 katı kadardır. Bu tüketim alışkanlığından dolayı elektrikli ve elektronik aletlerin üretimi tüm dünyada hızla artmakta teknolojik ömürlerini tamamladıktan sonra da karşımıza atık olarak çıkmaktadır [42,50].

Tablo 6.1. Fonksiyonel ve teknolojik ömürlerinin karşılaştırılması[42].

Mamul	Fonksiyonel Ömür (Yıl)	Teknolojik Ömür (Yıl)
Masa Üstü Bilgisayar	10	2
LCD Monitör	5	2
CD Kaydedici	7	2,5
Ses Sistemi	9	3,5
Televizyon Seti	11	4
Kablosuz Telefon	10	5
Çamaşır Makinesi	10	6

6.1. Elektronik Atık Geri Dönüşümünde Etkili Olan Faktörler

Elektronik atıkların geri dönüşümünde çevre ve sağlık başta olmak üzere ekonomik ve data (veri) güvenliğinin korunması gibi faktörler etkilidir.

6.1.1. Çevre ve Sağlık Faktörü

Elektrikli ve elektronik araçlar çevre ve insan sağlığına zararlı maddeler içerdikleri için düzgün bir şekilde geri dönüştürülmeli ya da kurallar uygun biçimde bertaraf edilmelidir.

E-atıkların geri dönüşümü veya bertaraf işlemleri kurallara uygun ve gerekli güvenlik önlemleri alınarak yapılmalıdır. Aksi takdirde ilk başta bu işlemleri gerçekleştiren çalışanlar olmak üzere insan, canlı ve çevreye çok büyük zararlar verilir. E-atıkların plastik parçaları ve kabloların PVC kaplamalarında yanmayı engelleyen maddeler vardır. E-atıkların yakılması ile dioksin gibi sağlığa zararlı gazlar oluşmaktadır. Demir, alüminyum, bakır, platin, paladyum, altın, gümüş, cıva, kurşun, krom, kadmiyum, fosfor, baryum, berilyum e-atıklardan çıkan diğer bazı elementlerdir. Bu elementlerden cıvanın beyin hasarına, nörolojik bozukluklara, böbrek hasarı, sabırsızlık, unutkanlık, şiddetli tükürük salgılanması, görme bozukluğu, sinir sistemi bozuklukları, zihinsel bozukluklar, kas titremesi, hareket düzensizlikleri, psikolojik değişiklikler ile gebelerde düşükler ya da bebeklerde

doğumsal anomalilere; alüminyumun sinir sistemi bozukluklarına, alzheimerine yol açtığı; berilyumun akciğer kanserine; kadmiyumun böbrek rahatsızlıklarına, akciğer ve prostat kanserlerine; nikelin karaciğer ve böbrek hasarına, mide ve akciğer kanserine yol açtığı bilinmektedir.

E-atıkları toprağa gömerek ortadan kaldırmak yaygın olarak kullanılan fakat çevreye uzun vadede çok büyük zararlar verecek bir yöntemdir. Elektronik aletler artık kullanılmayacak duruma geldiklerinde, yani "atık" olduklarında çok tehlikeli aynı zamanda çok değerlidirler. Kuralsız bir şekilde evsel atıklarla karıştırılması ya da herhangi bir yere bırakılması uygun olmamakla birlikte, yaşam alanlarımızda depolanması da herkes için tehlikeli bir durum oluşturmaktadır. İçerisindeki zararlı bileşenlerinden dolayı geri dönüşüme ayrıldıklarında dahi uygun şartlarda bekletilmelidir. CRT (katod ışın tüpü) ve floresan lamba camlarının çatlaması ile içerisindeki zararlı maddeler canlılara ve çevreye çok büyük zararlar verir[52].

6.1.2. Ekonomik Faktörler

E-atıkların geri dönüşümü ile atık sorunu çözüldüğü gibi değerli metallerde geri kazanılmış olur. E-atıklardaki metallerin geri dönüştürülmesi için gerekli enerji madenlerden elde edilecek metaller için harcanan enerjiden çok daha azdır [52]. Tablo 6.2.'de görüldüğü gibi enerji tasarrufu %60-95 gibi yüksek yüzdelerde seyretmektedir[50].

Metallerin e-atıklardan geri kazanımı hem çevresel hem ekonomik açıdan oldukça önemlidir. Son yıllarda, yüksek tenörlü cevher yataklarının giderek azalması, düşük tenörlü yatakların ve/veya atıkların değerlendirilmesini zorunlu hale getirmektedir. E-atıklardan metallerin geri kazanılması ekonomik ve çevresel açıdan çeşitli avantajlara sahiptir. Bu avantajlar, birincil kaynakların tükenme hızının azaltılması, ikincil kaynakların değerlendirilmesi, katı atık miktarlarının azaltılması, metal dışı malzemenin (plastik v.b.) kazanılması, demir, demir dışı (çelik, Al, Cu) ve değerli metallerin (Au, Ag, Pd v.b.) kazanılması olarak sıralanabilir[53].

Tablo 6.2. Bazı metallerin cevherler yerine atıklardan geri kazanımı ile sağlanan enerji tasarrufu[45,53].

Malzeme	Enerji Tasarrufu %
Alüminyum	95
Bakır	85
Demir ve çelik	74
Kurşun	65
Çinko	60

Elektronik cihazlar üretilirken yeniden kullanıma uygun, kolay ve az maliyetle ayrışabilen özellikteki malzemelerin kullanılması ile atık yönetim maliyetleri düşebilecek ve ülkelerin son dönemde önemle üzerinde durduğu sürdürülebilir kalkınmanın ekonomik boyutu da gerçekleşebilecektir[52].

6.1.3. Data (Bilgi) Güvenliği Faktörü

Gizliliği koruma kaygıları ayrıca elektronik atıkların işlenmesini hızlandırdı. Kurumların ve kişilerin bilgilerinin güvenliğini sağlamak için gizli ve kişisel veriler uygun şekilde imha edilmelidir[9].

6.2. Şehir Madenciliği

Şehir madenciliği, mevcut ürünlerden, binalardan ve atıklardan değerli bileşenlerin geri kazanılması sürecini açıklar. Şehir madenciliği, birincil yenilenebilir olmayan kaynakların aksine geri dönüşüm yoluyla bileşenlerin ıslahından yeni iş fırsatları ve çevresel ve ekonomik faydalar sağlayan bir büyüme eğilimidir. Metallerin birincil üretimi (örneğin madencilik, zenginleştirme, eritme, saflaştırma), cevherlerde bu metallerin düşük konsantrasyonundan dolayı özellikle değerli ve özel metaller için önemli bir çevresel etkiye sahiptir.

Elektronik atıklarda bulunan metallerin geri dönüşümü için kullanılan enerji madenlerden metallerin elde edilmesi için kullanılan enerjiden daha düşüktür. E-atıkların ihtiva ettiği metallerin geri dönüştürülmesi için kullanılan enerji eritme ve rafine ederek konsantre etme işlemleri için gerekli olan enerjinin % 10-15'i kadardır.

Tablo 6.3. Şehir madenciliği potansiyeli[9].

Metal	Madencilik	Şehir Madenciliği
Altın	5 g/ton maden	200-250 g/ton kişisel bilgisayar (PC) 300-350 g/ton cep telefonu
Bakır	4500-9100 g/ton maden	112500-131250 g/ton cep telefonu

Amerika Birleşik Devletleri (ABD) Çevre Koruma Ajansı (EPA)'ya göre, bir metrik ton devre kartı, ABD'deki bir metrik ton cevherden çıkarılan altının 40 ile 800 katı ve bakır cevherinin 30 ila 40 katını içerebilir. Bir cep telefonunda bulunan kıymetli ve özel metallerin miktarı çok düşükken, dünya genelinde satılan yaklaşık bir milyar cep telefonundaki metallerin miktarı önemlidir. 2007 yılında satılan cep telefonu ve bilgisayarlar dünya maden arzına altın ve gümüş de %3, paladyumda %13 ve kobaltta %15 katkıda bulunmuştur.

Özellikle hammaddelerin azalması ve pahalılaşması nedeniyle e-atıkların işlenmesi ve değerli metallerin geri kazanılması için yatırımlar yapılmaktadır. Birincil üretim metotları ile bakır elde etmek için 200 ton bakır cevherinden bir ton bakır elde etmek için kırma, öğütme, tavlama, eritme ve rafine etme dahil bir çok işlemi içerir. Maden kaynaklarından bakır üretmek için gereken enerjinin yaklaşık %80'i maden çekme, kırma ve öğütme gibi enerji yoğun adımlara duyulan ihtiyaç nedeniyle madencilik ve öğütme süreçleriyle ilgili olduğu tahmin edilmektedir. Geri dönüştürülmüş bakır, bakır üretim sürecinin enerji yoğun aşamalarından kaçındığından ve bakır cevherinden daha yüksek oranda bakır içeriğine sahip olduğundan, bakırın geri dönüştürülmesi avantajlıdır. Geri dönüştürülmüş bakır küresel yıllık bakır

tüketiminin % 13-19'unu oluşturduğu için bakırın geri dönüşümü mümkün olduğunca zorunludur. Metal geri dönüşümünün en büyük avantajlarından biri, kalite kaybı olmadan sonsuz sayıda geri dönüştürülebilmeleridir[9].

6.3. Elektrikli Ve Elektronik Atıkların Materyal İçerikleri

Elektronik atıklar genel olarak, %15-30 plastikler, %30 refrakter oksitler, %40-60 oranında çeşitli metallere meydana gelmektedir. Demir-çelik, bakır, alüminyum gibi metaller, çeşitli plastik ve seramik materyaller ile bağlanmış veya kaplanmış olarak ana yapıyı oluşturmaktadırlar. Çeşitli elektrikli ve elektronik atıklara ait materyal miktarları Tablo 6.4.'te verilmiştir.

Tablo 6.4. Elektrikli ve elektronik atıklara ait materyal miktarları[48].

Ekipman Kategorisi	Materyal Yüzdesi				
	Demir	Demir Dışı	Cam	Plastik	Diğer
Büyük ev aletleri	61	7	3	9	21
Küçük ev aletleri	19	1	-	48	32
Bilişim teknolojisi cihazları	43	-	4	30	20
İletişim cihazları	13	7	-	20	6

Elektronik atıklara ait materyal içerikleri üretim zamanı, menşei ve üreticiye göre farklılık göstermektedir ve literatürde ürün çeşidine göre ortalama değerler bulunmaktadır. Atıklar üretim zamanlarına göre değerlendirildiğinde, kompozisyon açısından çeşitli farklılıklar göstermektedir. Teknolojik gelişmeler ile üretilen yeni cihazların sahip oldukları kıymetli metal miktarları, eski cihazlara göre daha düşüktür. Örneğin 1980'li yıllarda kontakt katmanları içerisindeki kıymetli metal kaplamaları 1-2,5 µm iken, modern uygulamalarda bu rakam 300 ile 600 nm arasında değişmektedir. Örneğin 1972 yılında üretilmiş olan elektronik atığın içerdiği gümüş miktarı tüm diğer atıkların içerdiği gümüş miktarından yüksek olduğu Tablo 6.5.'de görülmektedir.

Tablo 6.5. Elektronik atıklarda bulunan değerli metal oranları[43,48].

Elektronik Atık	Ağırlık %					ppm		
	Fe	Cu	Al	Pb	Ni	Ag	Au	Pd
TV kart hürdası	28	10	10	1	0.3	280	20	10
PC kart hürdası	7	20	5	1.5	0.1	1000	250	110
Cep telefonu hürdası	5	13	1	0.3	0.1	1380	250	210
Taşınabilir ses sistemleri	23	21	1	0.14	0.03	150	10	4
DVD çalar hürdası	65	5	2	0.3	0.05	115	15	4
Hesap makinesi hürdası	4	3	5	0.1	0.5	260	50	5
TV anakart hürdası	4.5	14.3	2.8	2.2	1.1	639	566	124
TV hürdası (CRT'si ayrılmış)		3.4	1.2	0.2	0.038	20	<10	<10
PC hürdası	20	7	14	6	0.085	189	16	3
E-hürda (1972 örneği)	26.2	18.6				1800	220	30

Elektrikli ve elektronik atıklar, bakır, altın, gümüş, demir v.b. metalleri içermesinin yanı sıra, az miktarda indiyum, rutenyum, selenyum içermektedirler.

Elektrikli ve elektronik atıkların %30'luk kısmını oluşturan plastik malzemeler, yapıda bulunan metalik malzemeler kadar çeşitlilik göstermektedir. Polietilen (PE), polivinilklorür (PVC) ve polipropilen (PP) yaygın olarak kullanılan plastiklerdir. Özellikle son 20 yılda, çeşitli elektrikli ve elektronik ekipmanlarda kullanılan plastikler, düşük enerjili alev karşısında yanıcı maddelerin yanmasını azaltmak, ya da engellemek için, bu maddelerin içerisine karıştırılan ya da yüzeyine uygulanan bileşikler alev geciktiriciler ile kullanılmaktadır. Alev geciktiriciler, bileşenlerine göre üç ana kategoride kullanılmaktadır. Bu bileşenler, brom, klor ve diğer halojen grubu elementleridir. En çok kullanılan alev geciktiriciler bromlu alev geciktiricilerdir[48].

6.4. Baskılı Devre Kartları (BDK)

Elektronik cihazların temel parçalarından biri olan baskılı devre kartları, İngilizce "Printed Circuit Boards (PCB)" elektronik devre elemanları bu kartlar üzerine yerleştirilirler.

Endüstriyel uygulamalarda PCB'lerin en çok kullanıldığı elektrikli ve elektronik ekipmanlar, %19.23 ile bilgisayarlar, %10.55 ile televizyonlar, %9.95 ile de kontrol cihazlarıdır.



Şekil 6.2. Atık baskılı devre kartları[54].

Baskılı devre kartları genel olarak, metalik, plastik ve seramik malzemelerden oluşmaktadır. Ortalama olarak baskılı devre kartlarının %40'ı metallerden, %30'u plastiklerden ve %30'u seramik malzemelerden oluşmaktadır. Metalik kısımlar yüksek miktarda bakır, alüminyum, demir ile az miktarda altın, gümüş, paladyum içermektedir. Tablo 6.6.'da görüldüğü üzere, baskılı devre kartlarında bulunan materyaller ve kompozisyonu geniş bir aralıktadır. Bunun nedeni, baskılı devre kartlarının, üretim amacına göre farklı kompozisyonlarda olmasından kaynaklanmaktadır[48].

Tablo 6.6. Baskılı devre kartlarının materyal içerikleri[48].

Materyel	Kompozisyon (%)
Metal ort. %40	
Cu	10-26.8
Al	1.33-4.78
Pb	0.99-4.19
Zn	0.16-2.17
Ni	0.28-2.35
Fe	1.22-8
Sn	1-5.28
Sb	0.06-0.4
Au	80- 1000 ppm
Pt	4.6-30 ppm
Ag	110-330 ppm
Pd	10-294 ppm
Seramik ort. %30	
SiO ₂	15-41.86
Al ₂ O ₃	6-6.97
Alkali-Toprak alkali oksitler	6-9.95
Titanat, mika v.b.	3
Plastik ort. %30	
Polietilen	9.9-16
Polipropilen	4.8
Polyester	4.8
Polivinil klorür	2.4
Naylon	0.9
Epoksi	4.8

7. KULLANILAN MATERYALLER

7.1. Kullanılan Reaktifler

Monomer ve polimer sentezlerinde 2-aminotiazol, metakriloil klorür, trietilamin, diklormetan, 4-vinilpiridin (4-VP), divinilbenzen (DVB), paladyum klorür (PdCl_2), 2-2,azobisizobütironitril (AIBN), dimetilsülfoksit (DMSO) kullanıldı. Paladyum geri kazanım çalışmalarında çeşitli parametrelerin (pH, akış hızı, elüent türü gibi) taranmasında 1000 ppm Pd^{2+} stok çözelti kullanıldı.

3 M HCl: Yoğunluğu 1.19 kg/L olan %37'lik HCl'den 24.85 mL alınarak saf su ile 100 mL'ye tamamlanır.

0.5 M Tiyöüre: 1,903 g tiyöüre 50 mL 3 M HCl ile çözülerek hazırlandı.

3 M HCl + 0.5 M tiyöüre: 8 mL 0.5 M tiyöüre çözeltisi 3 M HCl ile 100 mL'ye tamamlandı.

1 M HCl : Yoğunluğu 1.19 kg/L olan %37'lik HCl'den 8.3 mL alınarak 100 mL'ye saf su ile tamamlandı.

pH 4 tamponu: 3.8 g CH_3COONa saf suda çözüldü ve üzerine 25.3 mL CH_3COOH eklenerek saf su ile 100 mL'ye tamamlandı.

pH 5 tamponu: 3.8 g CH_3COONa saf suda çözüldü ve üzerine 2.5 mL CH_3COOH eklenerek saf su ile 100 mL'ye tamamlandı.

pH 6 tamponu: 3.8 g CH_3COONa saf suda çözüldü ve üzerine 0.25 mL CH_3COOH eklenerek saf su ile 100 mL'ye tamamlandı.

pH 8 tamponu: 1.07 g NH_4Cl saf suda çözüldü ve üzerine 80 μL 14.7 M NH_3 eklenerek saf su ile 100 mL'ye tamamlandı.

7.2. Kullanılan Cihazlar

F-AAS: Thermo Scientific - iCE 3500

Alan Emisyonlu-Çevresel Taramalı Elektron Mikroskobu- Enerji Dağılım Spektrometresi: FEI Quanta 450 FEG

FT-IR: Perkin Elmer- Two

Hassas Terazı: Shimadzu AUX320

pH Metre: Consort C931

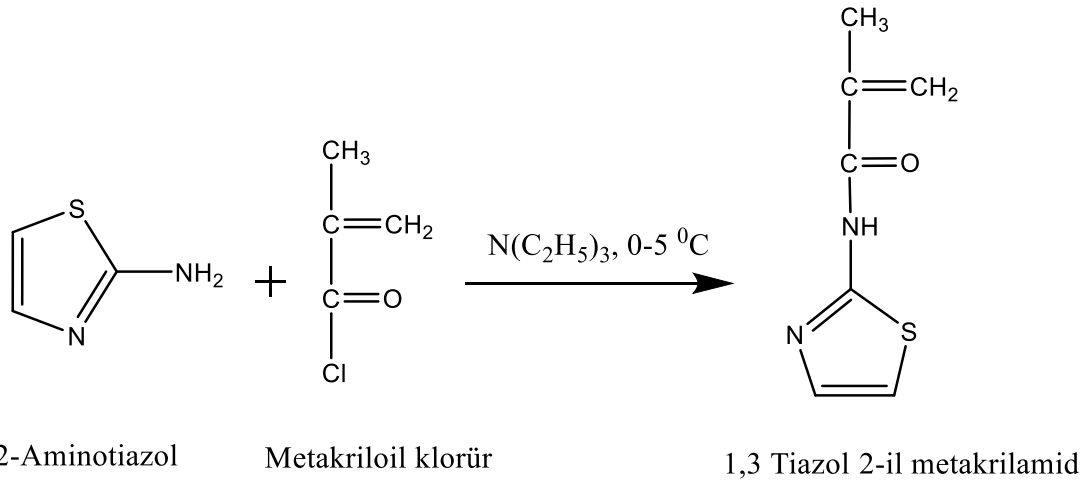
Ultra Saf Su Cihazı: MP Minipure Super Up Oto

Etüv: Nüve FN 500

8. PALADYUM(II) İYON BASKILI POLİ(1,3-TIAZOL-2-İL METAKRİLAMİD-KO-4-VİNİLPİRİDİN-KO-DİVİNİL BENZEN) KOPOLİMERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE PALADYUM ZENGİNLEŞTİRMEDE KULLANIMI

8.1. 1,3 Tiazol 2-İl Metakrilamid Sentezi

5.000 g (0.050 mol) 2-aminotiazol 40 mL diklormetan(CH_2Cl_2) ilave edilerek balona alındı ve manyetik karıştırıcıda çözüldü. Üzerine 20 mL (0.050 mol) trietilamin ($\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$) ilave edildi. Damlatma hunisine 10 mL diklormetan içerisinde çözülen 5.3 mL (0.050 mol) metakriloil klorür karışımı konularak 2-aminotiazol çözeltisi üzerine damla damla ilave edildi. 0-5 °C' de esterleşme reaksiyonu ile oluşan 1,3-tiazol-2-il metakrilamid monomeri süzülerek tuzdan ayrıştırıldı. Süzüntü içerisindeki diklormetan döner buharlaştırıcıda monomerden uzaklaştırıldı. 24 saat oda sıcaklığında kurutuldu koyu kahverenginde monomer elde edildi[1].

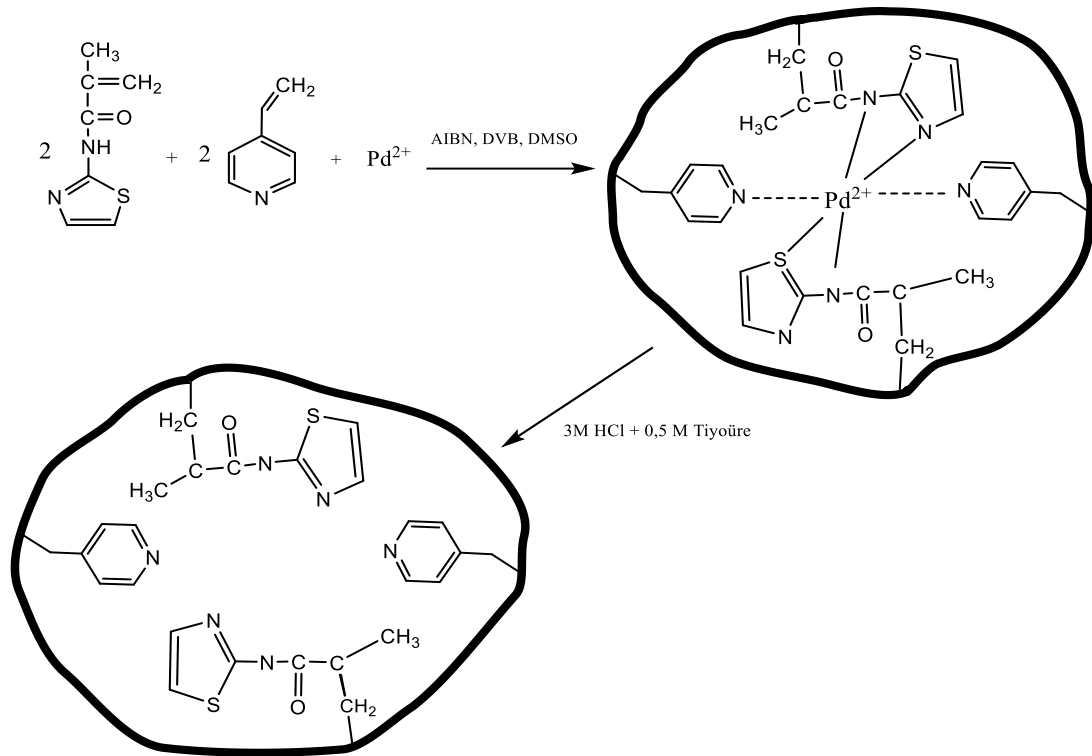


Şekil 8.1. 1,3 Tiazol 2-il metakrilamid monomeri sentez reaksiyonu[1]

8.2. Pd(II) iyon baskılı poli(1,3-tiazol-2-ilmetakrilamid-ko-4-vinilpiridin-ko-divinilbenzen) Kopolimerinin Sentezi

0.112 g (2 mmol) 1,3-tiazol-2-il metakrilamid beher içerisinde 3 mL dimetilsülfoksit (DMSO) ile manyetik karıştırıcıda 20 dk karıştırılarak çözüldü. 0.070 mL (2 mmol)

4-vinilpiridin monomer ile birlikte polimer tüpüne alınarak manyetik karıştırıcıya konuldu. Bu arada 0.059 g (1 mmol) PdCl₂ bir beherde içerisine 4 mL DMSO eklenerak manyetik karıştırıcıda 60 dk karıştırılarak üzüldü ve polimer tüpündeki kompleks üzerine eklendi.  zerine 0.710 mL (15 mmol) divinilbenzen çapraz bağlayıcı eklendikten sonra sarı-turuncu renkli kompleks oluşana dek manyetik karıştırıcıda karıştırılarak molce %2'lik 0.022 g 2,2-azobisizob tironitril (AIBN) eklenerak azot gazı geçirildi ve 70  C'de etüvde 24 saat bekletildi.



Şekil 8.2. Pd(II) iyon baskılı poli(1,3-tiazol-2-il metakrilamid-ko-4-vinilpiridin-ko-divinilbenzen) kopolimerinin sentezi

8.3. İyon Baskılı Polimerden Hedef İyonun Uzaklaştırılması (Liç İşlemi)

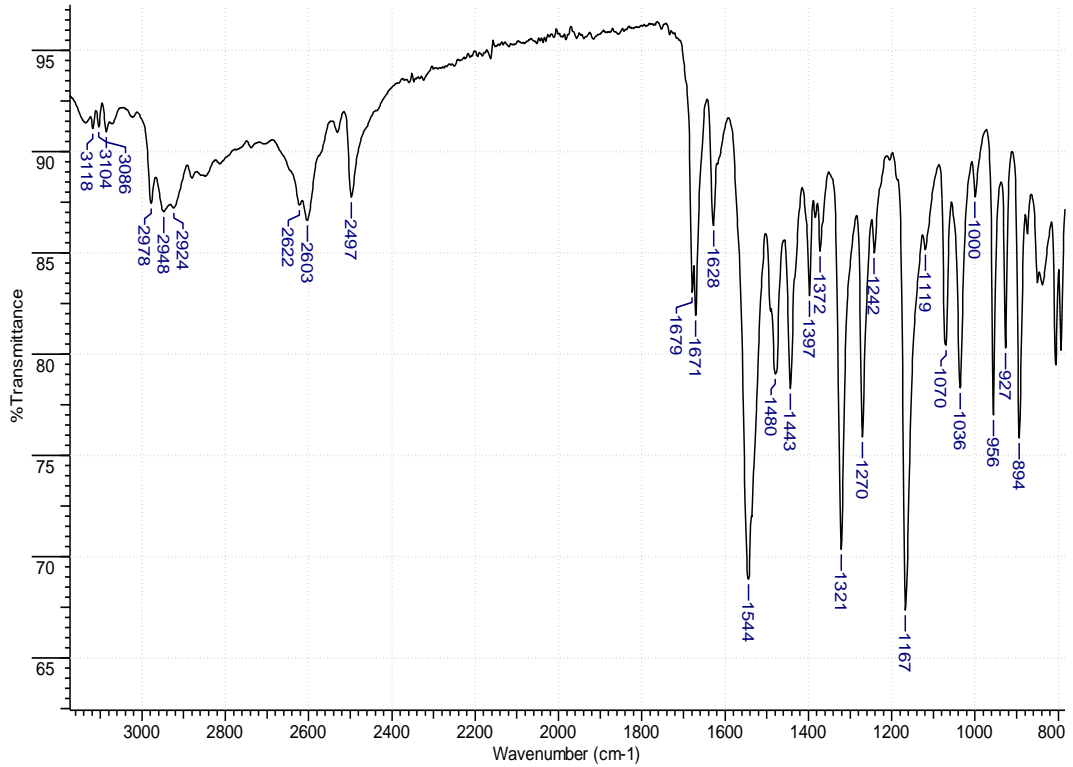
Pd iyon baskılı polimerden paladyumu uzaklaştırmak için 500 mL 0.5M tiy re- 3M HCl karışımı ile 100 er mL' lik hacimlerde 1mL/dk akış hızı ile beş defa liç edildi.

8.4. Baskılanmamış Polimer(Non İmprinted Polymer) Sentezi

0.112 g (2 mmol) 1,3-tiazol-2-il metakrilamid beher içerisinde 3 mL dimetilsülfoksit (DMSO) ile manyetik karıştırıcıda 20 dk karıştırılarak çözüldü. 0.070 mL (2 mmol) 4-vinilpiridin monomer ile birlikte polimer tüpüne alınarak manyetik karıştırıcıya konuldu. Üzerine 0.710 mL (15 mmol) divinilbenzen çapraz bağlayıcı eklendikten sonra açık sarı renkli kompleks oluşana dek manyetik karıştırıcıda karıştırılarak molce %2'lik 0.022 g AIBN eklenerek azot gazı geçirildi ve 70 °C'de etüvde 24 saat bekletildi.

8.5. Monomer Karakterizasyonu;

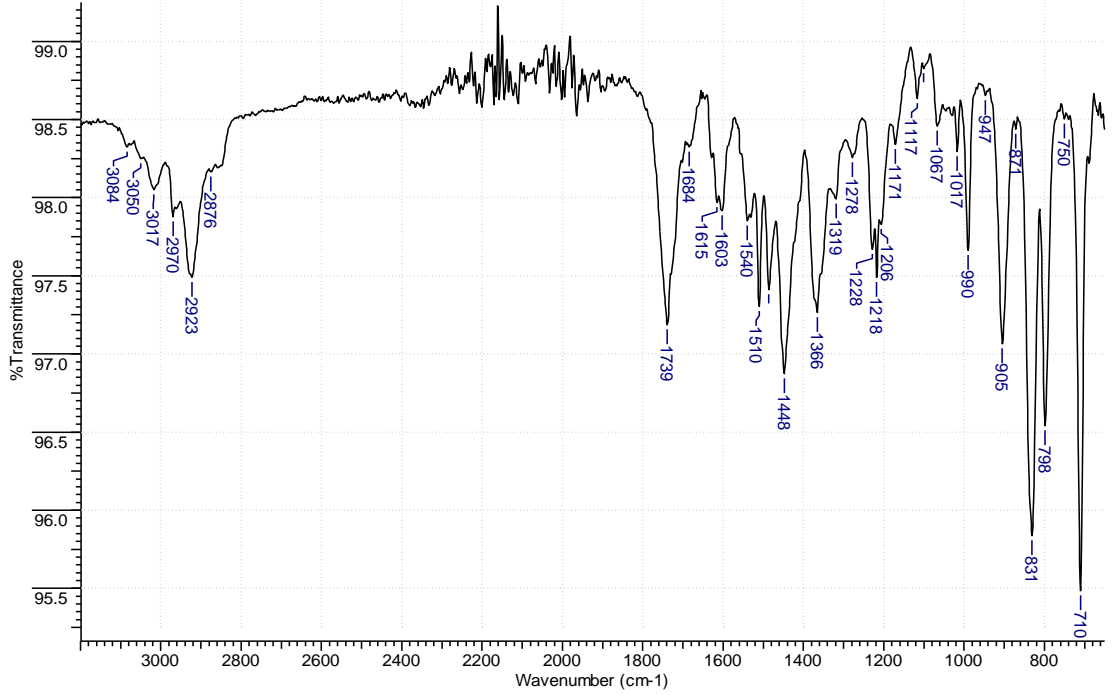
1,3-tiazol-2-il metakrilamid monomerinin IR spektrumunda literatürle uyumlu olarak [1] 3118 cm^{-1} 'de N-H piki, 1671 cm^{-1} 'de karbonil (C=O) piki ve 1630 cm^{-1} 'de ise alkil grubuna ait (C=C) pikini oluştuğu görüldü.



Şekil 8.3. 1,3- Tiazol-2-il metakrilamid monomerinin FT-IR spektrum

8.6. Kopolimer Karakterizasyonu;

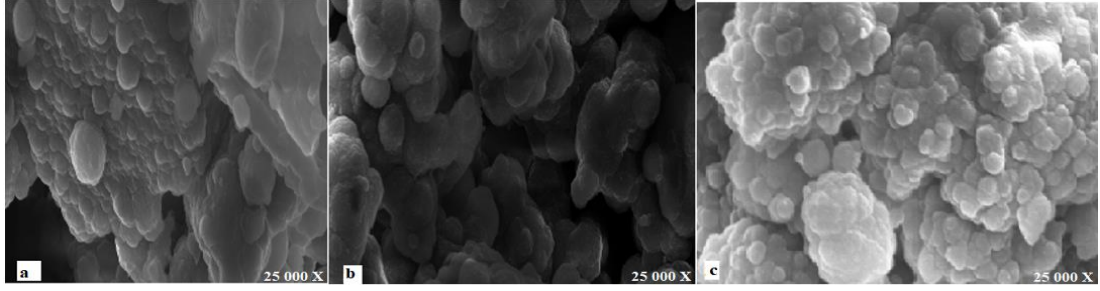
Pd(II) iyon baskılı poli(1,3-tiazol-2-il metakrilamid-ko-4-vinilpiridin-ko-divinil benzen) kopolimerinin IR spektrumunda 3084cm^{-1} 'de N-H piki, 1739cm^{-1} 'de karbonil (C=O) piki, 1603cm^{-1} 'de aromatik (C=C) bağı ve 831cm^{-1} 'de 1,4 disübütie benzen (divinilbenzenden) piki gözlemlendi. Ayrıca 1628cm^{-1} 'de monomerde bulunan alkil grubuna ait (C=C) pikinin kaybolduğu da gözlemlendi.



Şekil 8.4. Pd(II) iyon baskılı poli(1,3-tiazol-2-il metakrilamid-ko-4-vinilpiridin-ko-divinil benzen) kopolimerinin FT-IR spektrumu

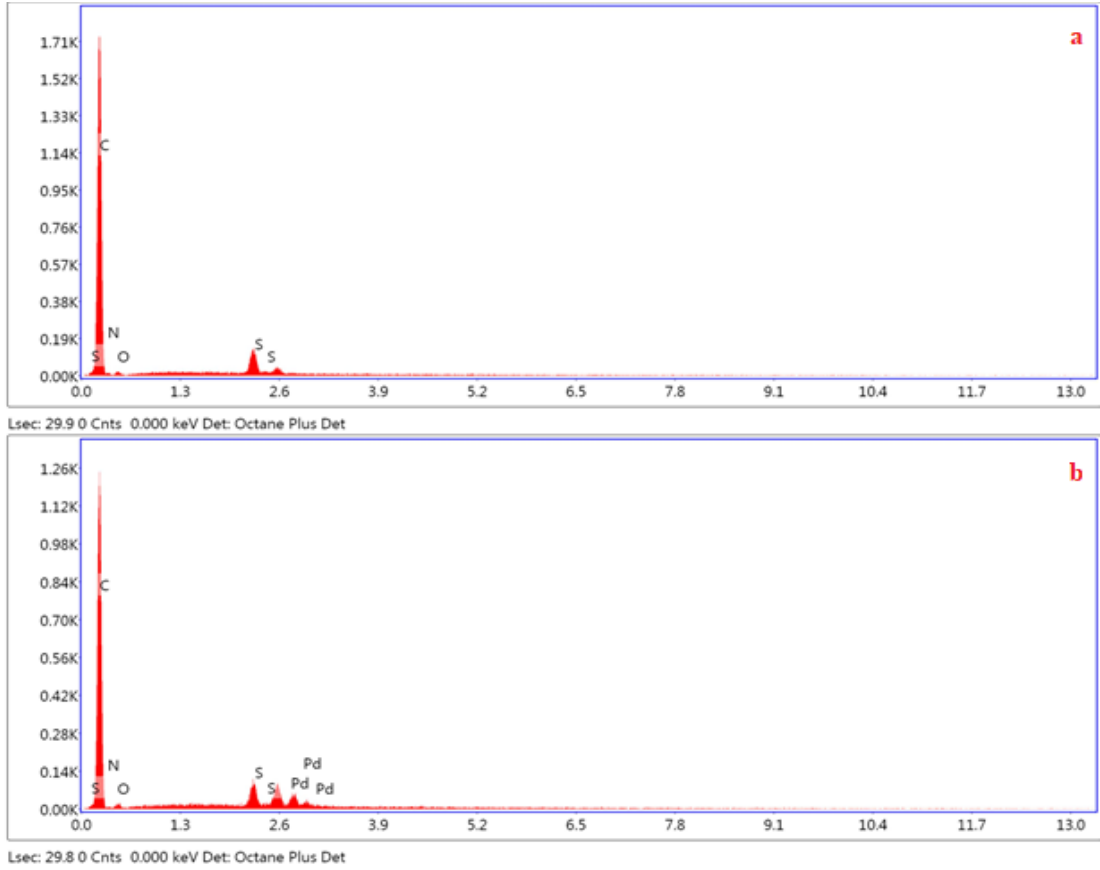
8.7. Sentezlenen Polimerlerin Yüzey Morfolojisi

Paladyum baskılı olmayan polimer (NIP), paladyum baskılı polimer (Pd-IIP) ve liç edilmiş paladyum baskılı polimerlerin (Pd-IIP-Liç) taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile yüzey morfolojisi incelendi. Şekil 8.5.'de baskılı polimerlerin daha girintili, büyük bir yüzeye sahip olduğu ve baskılı polimerin liç edildikten sonra yüzeyindeki deformasyon görülmektedir.



Şekil 8.5. Polimerlerin SEM görüntüleri a.NIP (Baskılanmamış Polimer), b.Pd-IIP (Pd İyon Baskılı Polimer), c. Pd-IIP-Liç (Pd İyonu Liç Edilmiş Polimer)

Taramalı elektron mikroskopu- enerji dağılım spektrometresi (SEM-EDS) ile paladyum baskısız (NIP) ve paladyum iyon baskılı (Pd-IIP) polimerlerin yapılarındaki elementler incelendi ve Şekil 8.6. da baskılı polimerin baskısız polimerden farklı olarak yapısında paladyum varlığı tespit edildi.



Şekil 8.6. Polimerlerin SEM-EDS spektrumları a. Baskısız polimer (NIP), b. Paladyum iyon baskılı polimer (Pd-IIP)

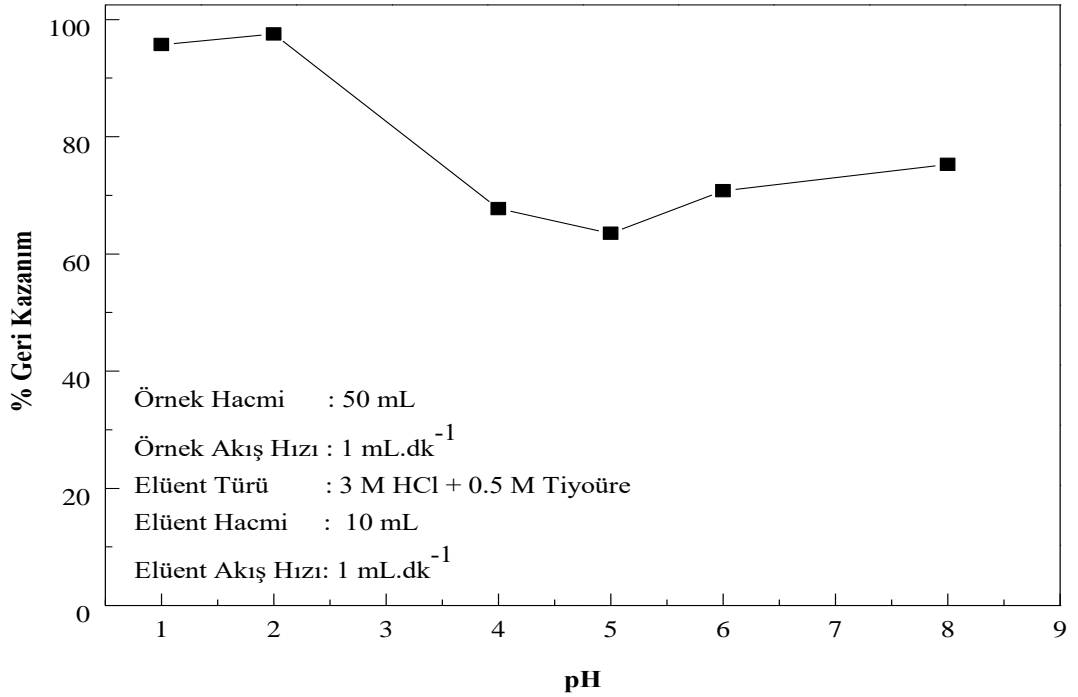
8.8. Pd(II) iyon baskılı poli(1,3-tiazol-2-ilmetakrilamid-ko-4-vinilpiridin-ko-divinilbenzen) Kopolimerinin Paladyum Zenginleştirmede Kullanımı

8.8.1. Paladyumun Geri Kazanma Değerleri Üzerine pH'ın Etkisi

0.300 g polimer tartılarak kolona yerleştirildi. 50 mL 0.1 mg paladyum içeren üç adet model çözelti değişik pH değerlerine tamponlanan çözeltiler (pH 2 için 1M HCl, pH 4 ve 6 için CH₃COONa/CH₃COOH tamponu, pH 8 için NH₃/NH₄Cl tamponu) kullanılarak hazırlandı ve 1 mL.dk⁻¹ akış hızı ile kolondan geçirildi. 10 mL 3M HCl-0.5 M tiyoüre (3M HCl de) kullanılarak 1mL akış hızı ile elüe edildi. Üç tekrar çözelti çalışılarak ortalama değerleri alındı ve geri kazanım değerleri hesaplandı. En yüksek geri kazanım değeri pH 2'de elde edildi.

Tablo 8.1. Paladyumun geri kazanma değeri üzerine pH etkisi

pH	1	2	4	5	6	8
% Geri Kazanım	95.7	97.5	67.7	63.5	70.8	75.3
	±1.2	±2.3	±1.5	±4.7	±4.4	±1.5



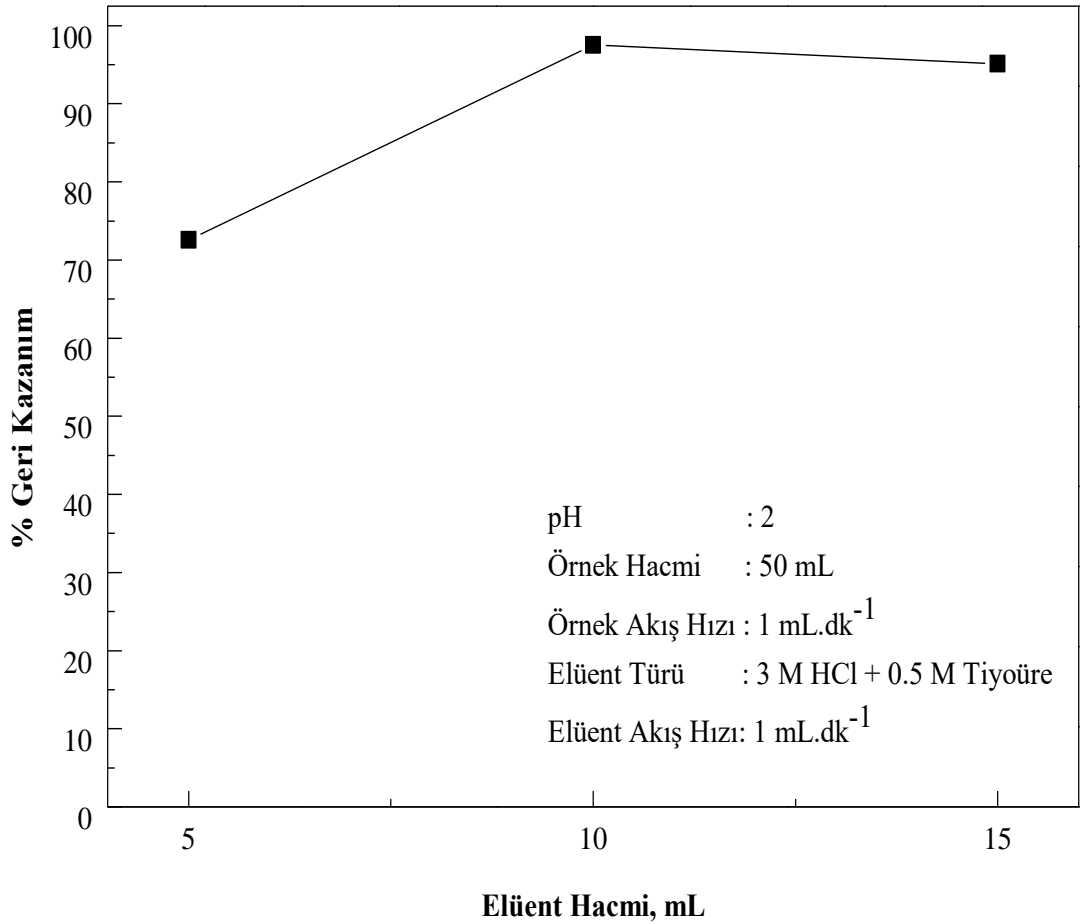
Şekil 8.7. Paladyumun geri kazanma değerleri üzerine pH etkisi

8.8.2. Paladyumun Geri Kazanma Değerleri Üzerine Elüent Hacim Etkisi

Paladyumun ayrılması ve zenginleştirilmesi için hazırlanan 50 mL 0.1 mg paladyum içeren model çözeltiler 1 M HCl çözeltisi kullanılarak pH:2'ye ayarlandı. Bu çözeltiler 1 mL.dk⁻¹ akış hızı ile kolondan geçirildi ve 5 mL, 10 mL, 15 mL'lik hacimlerde hazırlanan 3M HCl-0.5 M tiyöüre çözeltileri ile 1 mL.dk⁻¹ akış hızı ile elüe edildi. Üç tekrar çalışılarak geri kazanım değerleri hesaplandı. En yüksek geri kazanım değeri 10 mL elüent hacminde elde edildi.

Tablo 8.2. Paladyumun geri kazanma değeri üzerine elüent hacminin etkisi

Elüent Hacmi (mL)	5	10	15
% Geri Kazanma	72.6±2.8	97.5±2.3	95.1±1.6



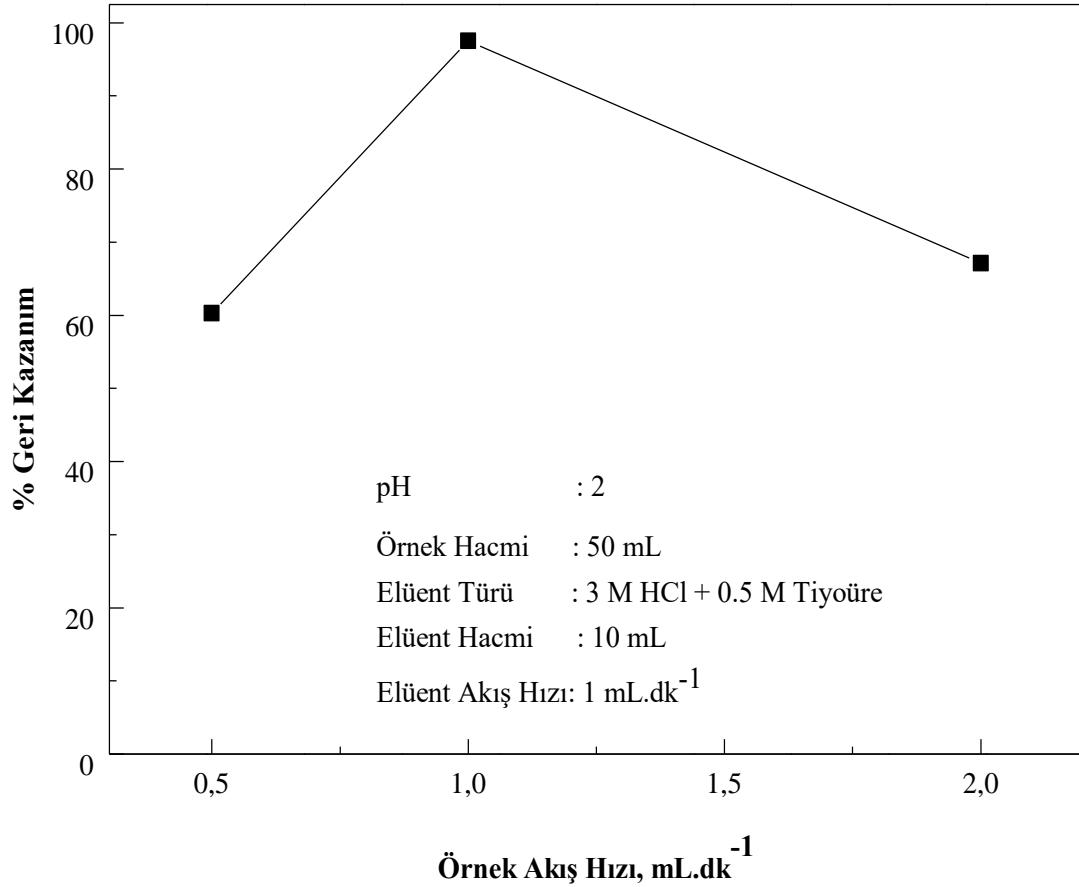
Şekil 8.8. Paladyumun geri kazanma değerleri üzerine elüent hacminin etkisi

8.8.3. Paladyumun Geri Kazanma Değerleri Üzerine Örnek Akış Hızının Etkisi

Paladyumun ayrılması ve zenginleştirilmesi için hazırlanan 50 mL 0.1 mg paladyum içeren model çözeltiler 1 M HCl çözeltisi kullanılarak pH:2'ye ayarlandı. Bu çözeltiler dakikada 0.5 mL, 1 mL ve 2 mL akış hızlarında kolondan geçirildi ve 10 mL 3 M HCl-0.5 M tiyoüre çözeltisi ile 1 mL.dk⁻¹ akış hızında elüe edildi. Üç tekrar çalışılarak geri kazanım değerleri hesaplandı. En yüksek geri kazanım değeri 1 mL.dk⁻¹ örnek akış hızında elde edildi.

Tablo 8.3. Paladyumun geri kazanma değeri üzerine örnek akış hızının etkisi

Örnek Akış Hızı, mL.dk ⁻¹	0.5	1.0	2.0
% Geri Kazanma	60.3±5.7	97.5±2.3	67.1±1.3



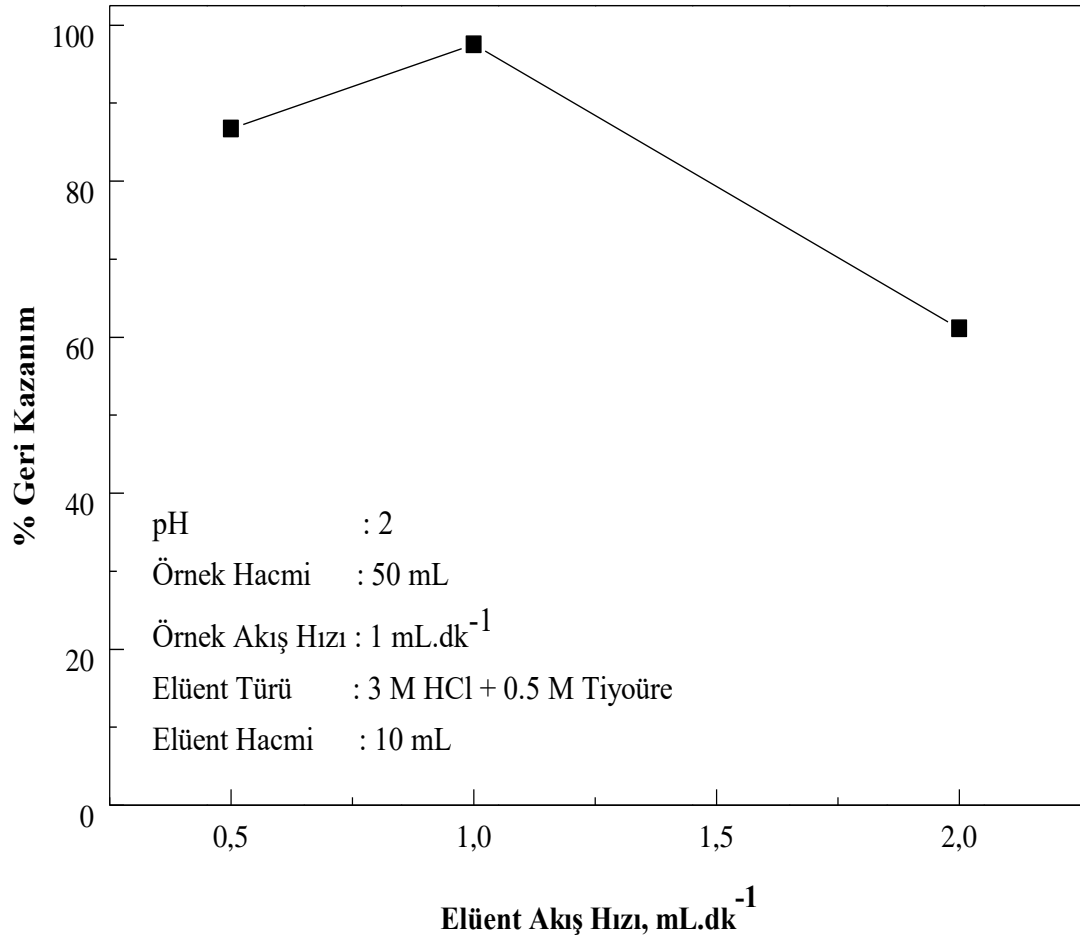
Şekil 8.9. Paladyumun geri kazanma değerleri üzerine örnek akış hızının etkisi

8.8.4. Paladyumun Geri Kazanma Değerleri Üzerine Elüent Akış Hızı Etkisi

Paladyumun ayrılması ve zenginleştirilmesi için hazırlanan 50 mL 0.1 mg paladyum içeren model çözeltiler 1 M HCl çözeltisi kullanılarak pH:2'ye ayarlandı. Bu çözeltiler 1 mL.dk⁻¹ akış hızında kolondan geçirildi ve 10 mL hacminde 3 M HCl-0.5 M tiyoüre çözeltisi ile 0.5 , 1 ve 2 mL.dk⁻¹ akış hızlarında elüe edildi. Üç örnek çalışılarak geri kazanma değerleri hesaplandı. En yüksek geri kazanma değeri 1 mL.dk⁻¹ elüent akış hızında elde edildi.

Tablo 8.4. Paladyumun geri kazanma değeri üzerine elüent akış hızı etkisi

Elüent Akış Hızı, mL.dk ⁻¹	0.5	1.0	2.0
% Geri Kazanma	86.7±1.8	97.5±2.3	61.1±2.6



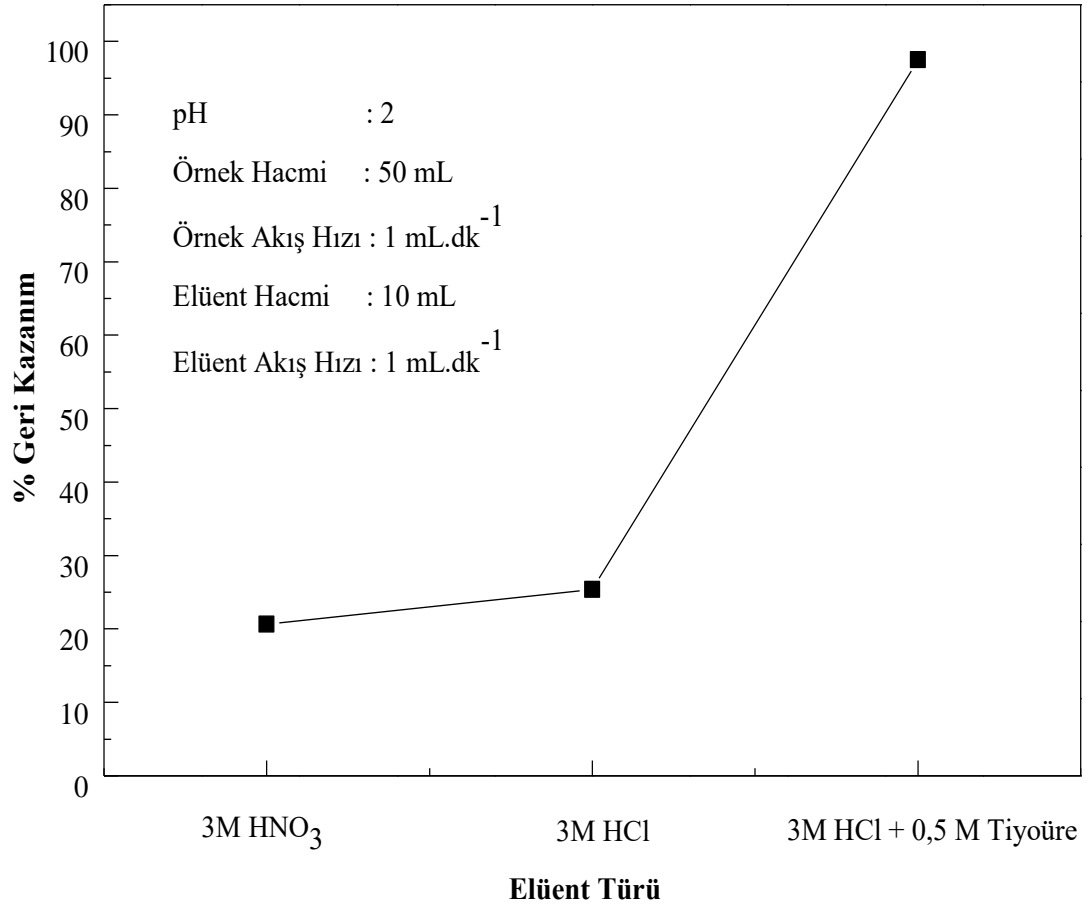
Şekil 8.10. Paladyumun geri kazanma değerleri üzerine elüent akış hızının etkisi

8.8.5. Paladyumun Geri Kazanma Değerleri Üzerine Elüent Türünün Etkisi

Paladyumun ayrılması ve zenginleştirilmesi için hazırlanan 50 mL 0.1 mg paladyum içeren model çözeltiler 1 M HCl çözeltisi kullanılarak pH:2'ye ayarlandı. Bu çözeltiler 1 mL.dk⁻¹ akış hızında kolondan geçirildi ve 10 mL hacminde 3 M HCl-0.5 M tiyoüre, 3 M HNO₃, 3 M HCl çözeltileri ile 1 mL.dk⁻¹ akış hızında elüe edildi. Üç örnek çalışılarak geri kazanma değerleri hesaplandı. En yüksek geri kazanma değeri 3 M HCl-0.5 M tiyoüre elüenti ile elde edildi.

Tablo 8.5. Paladyumun geri kazanma değeri üzerine elüent türünün etkisi

Elüent Türü	3 M HNO ₃	3 M HCl	3 M HCl + 0.5 M Tiyoüre
% Geri Kazanma	20.6±1.6	25.4±1.6	97.5±2.3



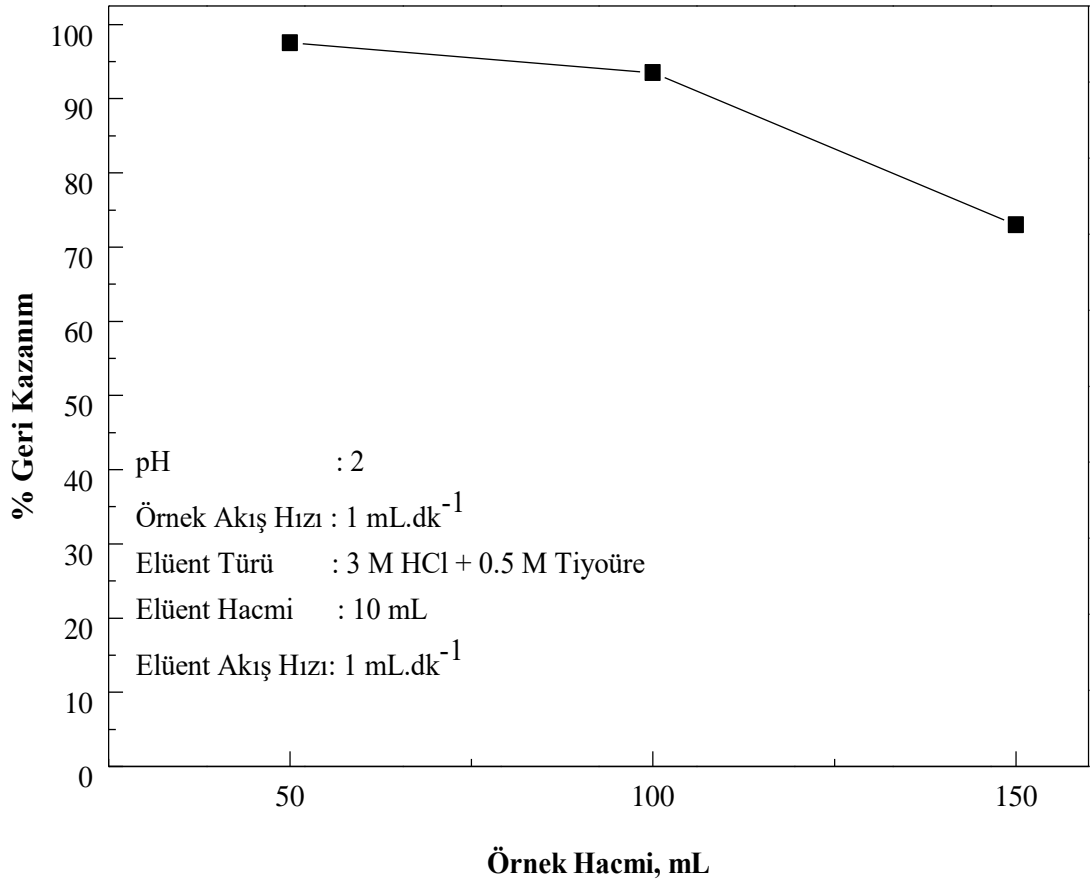
Şekil 8.11. Paladyumun geri kazanma değerleri üzerine elüent türünün etkisi

8.8.6. Paladyumun Geri Kazanma Değerleri Üzerine Örnek Hacminin Etkisi

Paladyumun ayrılması ve zenginleştirilmesi için 50, 100, 150 mL lik hacimlerde hazırlanan 0.1 mg paladyum içeren model çözeltiler 1 M HCl çözeltisi kullanılarak pH:2'ye ayarlandı. Bu çözeltiler 1 mL.dk⁻¹ akış hızında kolondan geçirildi ve 10 mL hacminde 3 M HCl-0.5 M tiyoüre çözeltisi ile 1 mL.dk⁻¹ akış hızı ile elüe edildi. Üç örnek çalışılarak geri kazanma değerleri hesaplandı. En yüksek geri kazanma değeri 50 mL örnek hacminde elde edildi.

Tablo 8.6. Paladyumun geri kazanma değerleri üzerine örnek hacminin etkisi

Örnek Hacmi mL	50	100	150
% Geri Kazanma	97.5±2.3	93.5±3.8	73.0±1.8



Şekil 8.12. Paladyumun geri kazanma değerleri üzerine örnek hacminin etkisi

8.8.7. Paladyumun Geri Kazanma Değerleri Üzerine Matriks Etkisi

Metal matriksinin nasıl hazırlandığı ve iyon derişimleri aşağıda verilmiştir.

500 mL saf su içerisinde 1.3414 g $\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 0.0999 g $\text{AuCl}_4 \cdot \text{H}_3\text{H}_2\text{O}$, 1.3232 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0.1998 g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, 0.0500 g Al, 0.4196 g $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ çözülerek hazırlandı. Metal matriks çözelti bileşimini oluşturan metal derişimleri aşağıda verilmiştir.

Tablo 8.7. Metal matriks bileşimi

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

Paladyum geri kazanım değerleri üzerine matriks bileşenlerinin incelemek için yukarıda verilen bileşim ve derişimde hazırlanan metal matriks çözeltisinden 50 mL hacimde 0.1 mg paladyum içeren model çözeltiler hazırlanarak 1 M HCl çözeltisi kullanılarak pH: 2 'ye ayarlandı. Hazırlanan 50 mL'lik model çözeltiler 1 mL.dk⁻¹ akış hızı ile kolondan geçirildikten sonra 3 M HCl- 0.5 M tiyoüre den oluşan 10 mL hacimdeki elüentlerle 1 mL.dk⁻¹ akış hızı ile elüe edildi. Üç paralel çalışılarak hesaplanan geri kazanım değerleri Tablo 7.8.'de verilmiştir.

Tablo 8.8. Paladyumun geri kazanım değerleri üzerine metal matriks etkisi

Matriks Bileşimi	Metal Matriksi
%Geri Kazanım	96.0±0.7

8.8.8. Gözlenebilme Sınırı

Optimum şartlar belirlendikten sonra geliştirilen yöntemin gözlenebilme sınırını incelemek amacıyla hazırlanan model çözeltiler kolondan geçirildikten sonra zenginleştirme işlemleri uygulandı. Elde edilen değerler $x = \bar{x}_{k\ddot{o}r} + 3SD_{k\ddot{o}r}$ formülü ile zenginleştirme faktörü (ZF) kullanılarak hesaplandı.

Tablo 8.9. Gözlenebilme sınırı

Analit	DL,(Xort + 3SD)/ZF µg/L	N
Pd(II)	11.8	21

8.8.9. Tekrarlanabilirlik

Yöntemin tekrarlanabilirlik değerini bulmak için 50 mL'lik çözeltiler belirlenmiş parametrelere göre kolondan geçirildi.

Tablo 8.10. Yöntemin tekrarlanabilirliği

Pd(II)	% BSS
	1.86

*BSS: Bağıl Standart Sapma, N= 7

8.8.10. Örnek Uygulaması

Kullanılmayan 11 adet İntel Pentium III işlemciden 11.12 g MLCC (Multilayer Ceramic Capacitör-Çok Katmanlı Seramik Kapasitör) söküldü ve öğütüldü. Öğütülen kapasitörler 100 mL kral suyu ile muamele edildi ve süzüldü. Bu işlem üç kez tekrarlandı. Süzüntü alındı ve örnek uygulamada kullanılacak paladyum içeren çözelti elde edildi. Hazırlanan 50 mL 'lik 3 paralel kolondan geçirildi ve yöntemin

geri kazanım uygulamasının doğruluğunu kontrol etmek için 20 ve 50 ppm paladyum standardı eklenerek geri kazanım değerleri elde edildi.



Şekil 8.13. Kullanım ömrünü tamamlamış Intel Pentium III işlemci MLCC'leri

Tablo 8.11. MLCC örneğinde paladyumun tayini ve geri kazanma değerleri

Örnek	Analit	Eklenen mg/L	Bulunan mg/L	%G.K.
Intel Pentium III İşlemci MLCC	Pd(II)	0	35.6 ± 0.9	-
		20	54.9 ± 0.4	96.5 ± 2.1
		50	84.1 ± 0.8	96.9 ± 1.7

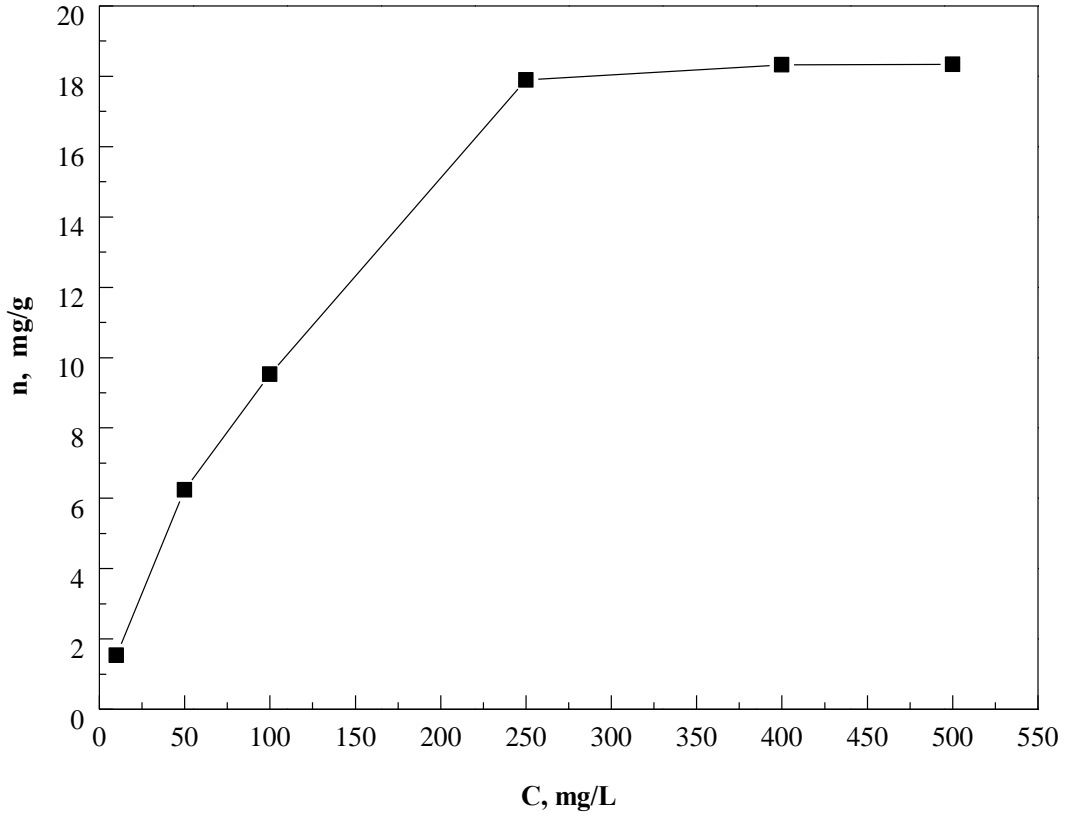
8.8.11. Kapasite Çalışması

Pd(II) Elementinin Adsorpsiyon İzotermi

50 mL'lik örnek çözeltide artan derişimler de Pd(II) elementinin 1 g polimer tarafından şelatlandırılan miktarları Tablo 8.12'de görölmektedir.

Tablo 8.12. Pd(II) iyonunun 1g polimer tarafından şelatlandırılan miktarları.

C mg/L	10	50	100	250	400	500
n ± SD, mg/g	1.53 ± 0.03	6.23 ± 0.01	9.52 ± 0.16	17.89 ± 0.95	18.33 ± 0.14	18.34 ± 0.12

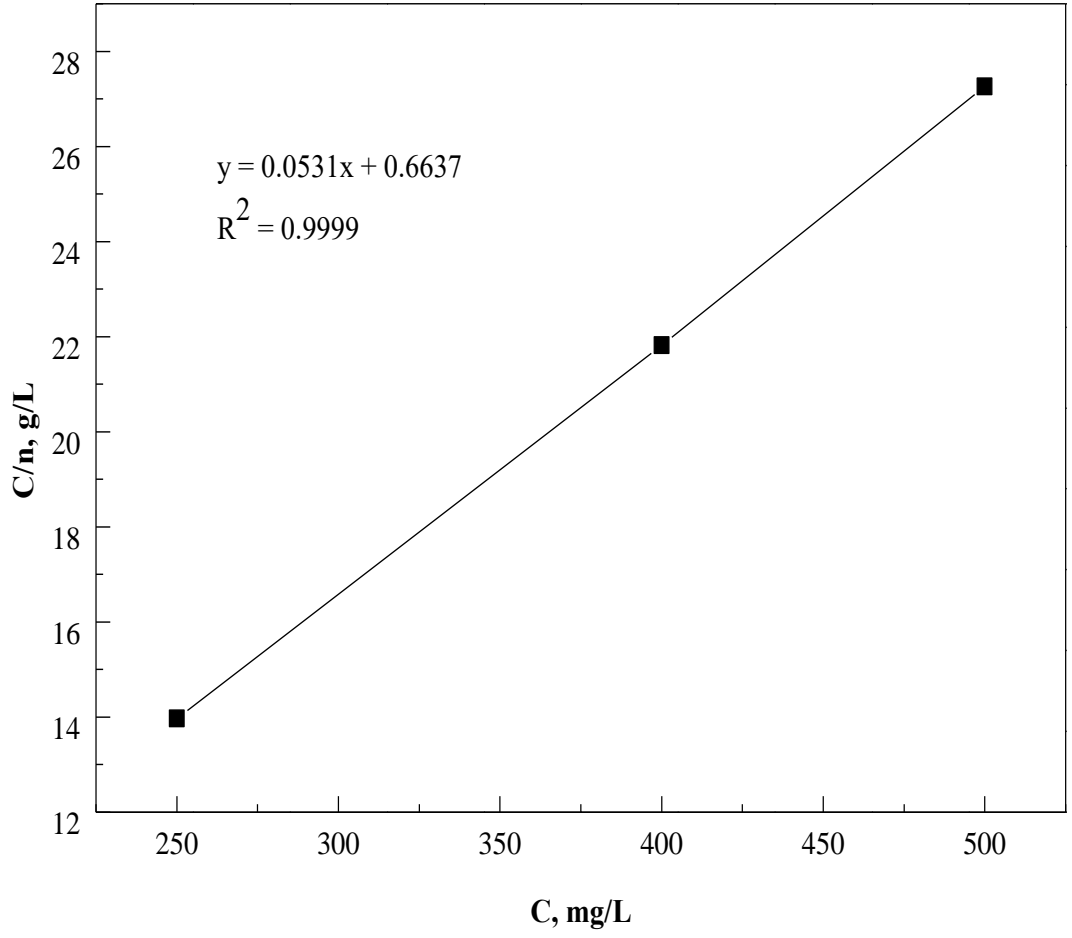


Şekil 8.14. Pd(II) iyonunun adsorpsiyon izotermi

Grafik Langmuir izotermi ile uyumludur. Pd(II)'nin artan miktarlarına karşı polimerin adsorplama değerleri Tablo 8.13'de ve Langmuir doğrusu Şekil 8.12'de gösterilmiştir.

Tablo 8.13. Pd(II) iyonunun Langmuir izotermi

C, mg/L	250	400	500
C/n, g/L	13.97	21.82	27.26



Şekil 8.15. Pd(II) iyonunun langmuir doğrusu

$$C/n = 1/n_m K + (1/n_m)C \quad (y = a + bx)$$

Adsorpsiyon kapasitesi: $n_m = 1/b$, $n_m = 1/0.0531 = 18.83 \text{ mg/g}$

Bağlanma denge sabiti: $K = 0.076 \text{ L/mg}$

9. SONUÇ VE YORUM

Bu çalışmada poli(1,3-tiazol-2-ilmetakrilamid-ko-4-vinilpiridin-ko-divinilbenzen) kopolimeri Pd(II) iyon baskılı ve iyon baskısız olarak sentezlendi. FT-IR ile karakterize edildi, SEM ile yüzey morfolojisi incelendi ve EDS ile baskılı ve baskısız polimerlerin elementel yapıları incelenerek baskılı polimerdeki paladyum varlığı tespit edildi.

Baskılı polimerin katı faz ekstraksiyon yöntemi ile Pd(II)'nin zenginleştirilmesinde adsorban olarak kullanımı araştırıldı ve optimum şartlar belirlenerek Tablo 9.1'de verildi.

Tablo 9.1. Geliştirilen yöntemin optimum deneysel parametreleri

Parametre	Pd(II) iyon baskılı poli(1,3-tiazol-2-ilmetakrilamid-ko-4-vinilpiridin-ko-divinilbenzen)
pH	2
Örnek Akış Hızı	1 mL/dk
Elüent Akış Hızı	1 mL/dk
Elüent Türü	3 M HCl + 0,5 M Tiyöre
Elüent Hacmi	10 mL
Örnek Hacmi	50 mL

Optimum parametreler belirlendikten sonra bu parametreler baskılı olmayan polimere uygulandı ve geri kazanma değeri 46.05 ± 3.01 olarak bulundu. Bu değer baskılamanın etkisini göstermektedir.

Sentezlenen polimerin analitik parametreleri belirlenerek Tablo 9.2.'de verilmiştir.

Tablo 9.2. Analitik performanslar

Parametre	Pd(II) iyon baskılı poli(1,3-tiazol-2-ilmetakrilamid-ko-4-vinilpiridin-ko-divinilbenzen)
Adsorpsiyon kapasitesi	18.83 mg/g
Zenginleştirme faktörü	5
Gözlenebilme sınırı	11.8 µg/L

Tablo 9.3. Literatürde bulunan bazı çalışmaların değerleri ile karşılaştırma

Adsorban	Gözlenebilme sınırı (µg/L)	Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)	
Palladium-Dimethylglyoxime (DMG) Complex	0.4 µg/L	4.06 mg/g	[57]
Pd(II)-imprinted porous polymer particles	150 µg/L	38.9 mg/g	[58]
Amberlite XAD-16	51 µg/L	35.6 mg/g	[59]
Silika Bazlı Benzoiltiyöüre	2.3 µg/L	15 mg/g	[37]
Tiyöüre-Formaldehit Şelat Reçinesi	-	19.35 mg/g	[35]
Pd(II) iyon baskılı poli(1,3-tiazol-2-il metakrilamid-ko-4-vinilpiridin-ko-divinilbenzen)	11.8 µg/L	18.83 mg/g	Bu çalışma

Geliştirilen yöntem Intel Pentium III işlemciden elde edilen MLCC örneklerine uygulandı ve Pd içeriği % 0.032 Pd(II) olarak belirlendi. Ayrıca yöntemin doğruluğu açısından geri kazanım çalışması yapıldı. Sonuçlar Tablo 8.11.'de verildi.

Nihai olarak yoğun bir metal matriksi ortamında bile ekonomik değeri yüksek olan paladyum metalini tayin edebileceğimiz paladyum baskılı polimer ile yeni bir katı faz ekstraksiyon yöntemi geliştirildi.

KAYNAKLAR

1. Demir, D., Yeni Bir Adsorban Kullanılarak Katı Faz Ekstraksiyonu İle Krom Türlemesi, Yüksek Lisans Tezi, Bozok Üniversitesi, Yozgat, 2012.
2. Hazer, O., Yeni Şelat Yapıcı Reçine Sentezleri Ve Uranyum Zenginleştirilmesinde Uygulaması, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 2008.
3. Camel, V., Solid Phase Extraction Of Trace Elements, Spectrochimica Acta Part, B 58,1177-1233, 2003.
4. Yılmaz, F.T., Yeni Nesil İyon Baskılı Polimerik Oksim Sorbentlerin Sentezi Ni(II) Ve Cu(II) İyonlarına Olan İlgisinin ICP-OES İle Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Kahramanmaraş, 2012.
5. Demiralay, E.Ç., Nikel Baskılanmış Monolitik Kolonlar, Doktora Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Isparta, 2007.
6. Karadaş, C., Yeni Modifiye Amberlit XAD-4 Reçineleri ile Bazı Ağır Metallerin On-Line Akışa Enjeksiyonu Alevli AAS ile Tayini, Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Balıkesir, 2012.
7. Duran, A., AAS ile Tayin Öncesi Bazı Ağır Metallerin Zenginleştirilmesi ve Türlelendirmesi, Doktora Tezi, Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Tokat, 2010.
8. Çiftlik S., Handırı İ., Beyhan M., Akçıl A. U., Ilgar M., Gönüllü T., Elektrikli Ve Elektronik Atıkların (E-Atık) Yönetimi, Ekonomisi Ve Metal Geri Kazanım Potansiyeli Bakımından Değerlendirilmesi, Türkiye'de Katı Atık Yönetim Sempozyumu, İstanbul, 15-17 Haziran, 2009.
9. Namias, T., The Future Of Electronic Waste Recycling İn The United States: Obstacles And Domestic Solutions, Yüksek Lisans Tezi, Columbia University, Columbia, 2013.
10. Birinci, E., Melamin-Formaldehit-Tiyöüre (MFT) Reçinesi İle Çözeltilerden Palladyum(II) İyonlarının Geri Kazanılması, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Sakarya, 2008.
11. Muslu, N., Tiyöüre-Formaldehit Şelat Reçinesi İle Çözeltilerden Paladyum İyonlarının Geri Kazanılması, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Sakarya, 2010.

12. Serencam, H., Pd(II)'Nin Triazol Kompleksi Halinde Amberlit XAD-2010 Reçinesi Üzerinde Seçimli Zenginleştirilmesi Ve Çevresel Örneklerde Tayini, Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Trabzon, 2010.
13. Özüdoğru, Y., Paladyumun Silika Bazlı Benziltiyöre İle Katı Faz Ekstraksiyonu Yöntemi Kullanılarak Önderiştirilmesi Ve Ayırıştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir, 2006.
14. Bojdi, K.M., et al., A Palladium İmprinted Polymer For Highly Selective And Sensitive Electrochemical Determination Of Ultra-Trace Of Palladium İons, *Electrochimica Acta*, 149, 108-116, 2014.
15. Kalhor, E.G., et al., Application of İon-İmprinted Polymer Nanoparticles for Selective Trace Determination of Palladium İons in Food And Environmental Samples with the Aid of Experimental Design Methodology, *Food Anal. Methods*, 8, 1746-1757, 2015.
16. Şahinbaş, D.H., Katı Faz Ekstraksiyonu İle Bazı Metal İyonlarının Zenginleştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 2011.
17. Ercan, Ö., Bakır(II) İyonunun Katı Faz Ekstraksiyonu- AAS Kombinasyonu İle Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 2008.
18. Çolak, S., Yeni Nesil Baskılanmış Mikroküre Sentezi Ve Bu Mikrokürelerin ICP-OES İle Bazı Metallere Karşı Tayin Performansının İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Kahramanmaraş, 2014.
19. Livkebabçı, A., N-Benzoil-N-Fenilhidroksilamin Kullanılarak Katı Faz Ekstraksiyonu İle Cu(II) Ve Fe(III) İyonlarının FAAS İle Tayini, Erciyes Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 2007.
20. Sönmez, S., Klorür Katkılı Poliprolün Eser Düzeydeki Bakırın Katı Faz Ekstraksiyonunda Kullanımı, Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi, Denizli, 2010.
21. İşler, A.G., Çift Baskılı Polimerlerle Cd(II) İyonlarının Sulu Ortamdan Uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir, 2008.
22. Akbulut, M., Glikoz Tanımlama Özelliği Gösteren Moleküler Baskılı Kopolimerik Sistemlerin Geliştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Ankara, 2009.

23. Baylav, S., İyon Baskılanmış Akrilamit Esaslı Polimerlerin Hazırlanması, Karakterizasyonu Ve Kullanımı, Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi, Sivas, 2011.
24. Yıldız , B., İyon Baskılanmış Polimerler Kullanılarak, Fosfat Anyonu İçin İyon Seçici Elektrot Hazırlanması, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir, 2011.
25. Hepokur, C., Bazı Model Biyomoleküller İçin Moleküler Baskılanmış Polimerlerin Sentezi, Doktora Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi, Sivas, 2012.
26. Gündoğdu, N., Bazı Fenolik Maddelerin Silikajel Üzerinde Oluşturulacak Polimerlerle Baskılanması Ve Polimerlerin Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, Elazığ, 2013.
27. Karabörk, M., İyon Baskılamaya Dayanan Katı Faz Ekstraksiyonu, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir, 2007.
28. Bilgi, E., Bazı Geçiş Metallerinin Moleküler İmprinting Metoduyla Zenginleştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Niğde Üniversitesi, Niğde, 2015.
29. Sevindik, Y., Aspartamın Yapay Reseptörlere Dayalı Moleküler Baskılı Polimerleri Ve Moleküler Modellenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Namık Kemal Üniversitesi, Tekirdağ, 2017.
30. Sözen, E., Zn(II) İyon Baskılanmış Polimer Ve Analitik Uygulaması, Yüksek Lisans Tezi, Adnan Menderes Üniversitesi, Aydın, 2014.
31. Dikicioğlu, R., Hidrür Oluşturma-Atomik Absorpsiyon Spektrofotometrisi (HG-AAS) ile Arsenik Türlemesi, Yüksek Lisans Tezi, Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Muğla, 2013.
32. Fidan, N., Atış Artıklarında ET-AAS ile Antimon Analizi ve Gözlenen Analitik Problemler, Yüksek Lisans Tezi, Uludağ Üniversitesi, Bursa, 2009.
33. Eser M., CPE/FAAS (Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu/Alevli AAS) Yöntemi ile Gerçek Örneklerde Çözünür İnorganik Sb Türlerinin[Sb(III) ve Sb(V)] ve Toplam Sb Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi, Sivas, 2013.
34. Aydın, Z., Çeşitli Örneklerde Vanadyumun HPLC-AAS ile Türlemesi ve Arsenik Tayini, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 2009.

35. Yılmaz, S., Akışa Enjeksiyonlu AAS ile Su, Gıda ve Biyolojik Örneklerde Eser Düzeylerde Zn(II)' nin Ön zenginleştirilmesi ve Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 2014.
36. Gündoğdu, Ö., Bebek Mamalarında Özütleme Metodu Kullanılarak Arsenik Miktarının HG-AAS ve GF-AAS ile Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Kocaeli, 2009.
37. Kılınç, E., Köseoğlu, F., Yılmaz, H., Enstrümantal Analiz İlkeleri, s:207, Bilim Yayıncılık, Ankara, 1998.
38. Yıldız, D., Bazı Metal İyonlarının Bulutlanma Noktası Ekstraksiyonu ile Zenginleştirilerek AAS ile Tayini ve Analiz Koşullarının Deneysel Tasarım ile Optimizasyonu, Doktora Tezi, Adnan Menderes Üniversitesi, Aydın, 2011.
39. Çetin, T., Çeşitli Örneklerde FI-AAS ile Zenginleştirme Sonrası Bakır, Gümüş ve Paladyum 'un Tayinleri, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi, Kayseri, 2014.
40. <http://malzemebilgisi.blogspot.com/2009/12/paladyum-kaplama-nedir-paladyum-kaplama.html>
41. http://www.eroglueridonusum.com/atik-elektronik-esya-isleme/aece_s_tr_96_.aspx
42. Çılgın, C.T., Elektrikli Ve Elektronik Ekipman Atıklarının Geri Kazanımı İçin Tesis Konstrüksiyonu Ve Sistem Parametrelerinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, 2006.
43. Çevikel, B., Elektronik Atıklardan Değerli Metal Geri Kazanımı, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Sakarya, 2009.
44. Ay, E., Atık Elektrikli Ve Elektronik Eşyaların Geri Kazanımının Değerlendirilmesi Ve Samsun İlinde Seçilen Pilot Bir Bölgede Uygulanması, Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Samsun, 2012.
45. Ünal, Ö., Ram Belleklerdeki Metalik Değerlerin Hidrometalurjik Yöntemlerle Geri Kazanımı, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, 2015.
46. Çelik, C., Elektrik Elektronik Atıklardan Metal Ve Plastik Geri Kazanımını Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, 2007.
47. İlçin, C., Baskı Devre Kartlarındaki Demir, Bakır Ve Nikel Metallerinin Geri Kazanımında Optimum Liç Şartlarının Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gebze İleri Teknoloji Enstitüsü, Gebze, 2012.

48. Kocatüfek, A.Ö., Baskılı Devre Kartlarından Kıymetli Metallerin Geri Kazanımında Ergitme Şartlarının İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul, 2012.
49. Yazıcı, E.Y., Elektronik Atıklardan Metallerin Fiziksel Ve Hidrometalurjik Yöntemlerle Geri Kazanılması, Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Trabzon, 2012.
50. Çakır, İ., Elektrikli Ve Elektronik Atıkların Bertaraf Teknolojisi Ve Floresan Lambaları Uygulaması, Yüksek Lisan Tezi, Gazi Üniversitesi, Ankara, 2013.
51. Yapıcı, E., Elektronik Atıklardan Değerli Metallerin Biyosorpsiyon Yoluyla Geri Kazanımı, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir, 2016.
52. Öztüre, G., Bilişim Teknolojisi Öğretmenlerinin Elektronik Atıklar Konusundaki Farkındalık Düzeylerinin Belirlenmesi: İzmir İli Örneği, Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi, İzmir, 2015.
53. Baş, A.D., Atık Devre Kartlarından Bakırın Biyoliç Ve Kimyasal Liç Yöntemleriyle Geri Kazanımı, Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Trabzon, 2012.
54. <https://pxhere.com/tr/photo/1248436>

ÖZGEÇMİŞ

1983 yılında Adana'da dünyaya gelen Murat EROĞLU, ilk ve orta öğrenimini Adana'da tamamladıktan sonra Mersin Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde 2011 yılında mezun oldu. 2015 yılında Doç. Dr. Orhan HAZER ile başladığı ‘‘Elektronik Atıklardaki Paladyumun İyon Baskılı Polimerle Zenginleştirilmesi Ve Tayini’’ başlıklı tezini 2019 yılında tamamlamıştır.

İletişim Bilgileri:

Adres : Yozgat/ Merkez

Telefon : 05065616776

E-posta : eroglumurat.kimya@gmail.com