

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**TAÇ ETER TÜREVİ BİR MAKROSİKLIK BİLEŞİK KULLANILARAK  
DEĞİŞİK MATRİKSLERDE ALTIN' IN ZENGİNLEŞTİRİLMESİ VE  
SPEKTROFOTOMETRİK TAYİNİ**

**DOKTORA TEZİ**

**Yük. Kimyager Volkan Numan BULUT**

**Mayıs 2009**

**TRABZON**

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

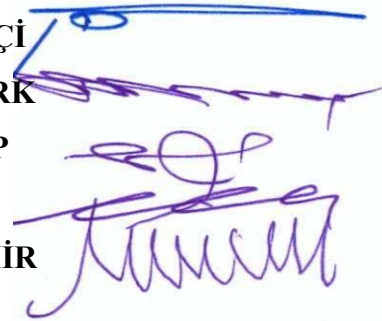
**TAÇ ETER TÜREVİ BİR MAKROSİKLIK BİLEŞİK KULLANILARAK  
DEĞİŞİK MATRİKSLERDE ALTIN' IN ZENGİNLEŞTİRİLMESİ VE  
SPEKTROFOTOMETRİK TAYİNİ**

**Yük. Kimyager Volkan Numan BULUT**

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

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 10/04/2009  
Tezin Savunma Tarihi : 14/05/2009**

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Mehmet TÜFEKÇİ  
Jüri Üyesi : Prof. Dr. H. Basri ŞENTÜRK  
Jüri Üyesi : Yrd. Doç. Dr. İbrahim ALP  
Jüri Üyesi : Prof. Dr. Latif ELÇİ  
Jüri Üyesi : Prof. Dr. Mustafa ÖZDEMİR**



**Enstitü Müdürü : Prof. Dr. Salih TERZİOĞLU**

**Trabzon 2009**

Doktora Tez İkinci Danışmanı

Prof. Dr. Mustafa SOYLAK

## ÖNSÖZ

Çalışmalarım süresince değerli bilgileri ile bana yön vermesi ile desteğini üzerimden hiç çekmeyen değerli hocam sayın Prof. Dr. Mehmet TÜFEKÇİ 'ye teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

Çalışmalarımın sekillenmesinde engin bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım sayın Prof. Dr. H. Basri ŞENTÜRK, doktora ikinci tez danışmanım sayın Prof. Dr. Mustafa SOYLAK ve sayın Öğr. Gör. Dr. Celal DURAN hocalarıma ayrı ayrı teşekkür ederim.

Yöntemde kullanılan bileşiğin sentezlenmesini ve karakterizasyonu yapan hocam sayın Prof. Dr. Halit KANTEKİN ve Arş. Gör. Zekeriya BIYIKLIOĞLU' na teşekkür ederim.

Yöntemin gerçek numunelere uygulanması sırasında, cevher numunelerinin temininde bana hem bilimsel hem de teknik anlamda yardımlarını esirgemeyen Maden Mühendisliği Bölümü öğretim üyelerinden sayın Yrd. Doç.Dr. İbrahim ALP' e teşekkür ederim.

Çalışmalarımın yürütülmesi esnasında yapıcı eleştirilerini gördüğüm Arş.Gör. Ali GÜNDOĞDU'ya çok teşekkür ederim.

Bu araştırma KTÜ-Bilimsel Araştırma Projeleri (KTÜ-BAP) tarafından, “Orijinal Makrosiklik Bileşikler Kullanarak Bazı Geçiş Metallerinin Spektrofotometrik Tayini ve Uygulamaları” isimli ve “2008.111.002.3” kodlu proje ile desteklenmiş olup, destek sağlayan KTÜ Rektörlüğüne teşekkürü borç biliriz.

Ayrıca tüm eğitim-öğretim ve akademik hayatım boyunca sevgilerini, maddi ve manevi desteklerini ve kıymetli zamanlarını benim için harcayan, sevgili anneme, sevgili babama, sevgili eşime ve sevgili kardeşime en içten teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

Volkan Numan BULUT

Trabzon 2009

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ.....	II
İÇİNDEKİLER.....	III
ÖZET.....	VIII
SUMMARY.....	IX
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	X
TABLolar DİZİNİ.....	XI
SEMBOLLER DİZİNİ.....	XIV
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Giriş ve Çalışmanın Amacı.....	1
1.2. Zenginleştirme Yöntemleri.....	3
1.2.1. Çözücü Ekstraksiyonu.....	5
1.2.2. İyon Değişirme.....	5
1.2.3. Elektrolitik Biriktirme.....	6
1.2.4. Uçurma.....	6
1.2.5. Katı Faz Ekstraksiyonu.....	7
1.2.6. Birlikte Çöktürme.....	7
1.3. Çözücü Ekstraksiyonu.....	7
1.3.1. Dağılma Oranı.....	9
1.3.2. Dağılma Katsıyısı.....	10
1.3.3. Eser Elementlerin Çözücü Ekstraksiyonu.....	12
1.3.4. Çözücü Ekstraksiyonunda Maskeleye.....	15
1.3.5. Çözücü Seçimi.....	16

1.3.6.	Ekstraksiyon Kinetiği.....	19
1.3.7.	Elektrolitlerin Etkisi.....	19
1.3.8.	Ekstraksiyon Yöntemlerinin Sınıflandırılması.....	20
1.3.8.1.	Basit Ekstraksiyonlar.....	20
1.3.8.2.	Tam Ekstraksiyonlar.....	21
1.3.8.3.	Ters Akım Ekstraksiyonu.....	21
1.4.	Makrosiklik Bileşikler .....	21
1.4.1.	Makrosiklik Bileşiklerin Tanımı.....	21
1.4.2.	Makrosiklik Bileşiklerin Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonlardaki Kullanımları.....	23
1.5.	Morötesi-Görünür Bölge (UV-Vis) Spektroskopisi.....	23
1.5.1.	Absorpsiyon Yapan Türler.....	24
1.5.2.	Ultraviyole Görünür Bölge (UV-Vis) Spektrofotometreleri.....	25
1.5.2.1.	Çift Işın Demetli Spektrofotometreler.....	25
1.6.	Işının Absorpsiyonu ve Lambert-Beer Kanunu.....	26
1.6.1.	Lambert-Beer Kanununun Kabulünden Gelen Gerçek Sapmalar.....	27
1.6.2.	Konsantrasyon Değişmeleriyle İlgili Sapmalar.....	28
1.6.2.1.	Kimyasal Sapmalar.....	28
1.6.2.2.	İnstrümantal Sapmalar.....	28
1.7.	Ultraviyole-Görünür Bölge Spektrometrisi ile Analiz.....	29
1.7.1.	Kalibrasyon Grafiği (Ayar Doğrusu) Yöntemi.....	29
1.7.2.	Standart Ekleme Yöntemi.....	30
1.8.	Verilerin Değerlendirilmesinde Genel Kavramlar.....	31
1.8.1.	Gözlenebilme Sınırı (LOD).....	31
1.8.2.	Tayin Sınırı (LOQ).....	31

1.8.3.	Doğrusal veya Dinamik Aralık.....	32
1.8.4.	Sandell Duyarlılığı.....	32
1.8.5.	Tekrarlanabilirlik (Kesinlik).....	32
1.8.6.	Doğruluk.....	32
1.8.7.	Güven Sınırı.....	33
1.9.	Altın.....	33
1.9.1.	Genel Bilgiler.....	33
1.9.2.	Özellikleri ve Kullanım Alanları.....	36
1.9.3.	Üretim Yöntemi-Teknoloji.....	39
1.9.3.1.	Amalgamasyon.....	40
1.9.3.2.	Klorlama.....	40
1.9.3.3.	Siyanürleme.....	40
1.9.3.4.	Tiyoüre Liçi.....	41
1.9.4.	Altın Tayin Metotları.....	42
1.9.4.1.	Sıvı-Sıvı Ekstraksiyon Metodu.....	42
1.9.4.2.	Fire Assay (Küpelasyon) Metodu.....	42
1.9.5.	Çevre ile İlgili Sorunlar ve Standartlar.....	43
1.9.5.1.	Altının Üretiminde Prosesin Çevresel Değerlendirilmesi.....	43
1.9.5.2.	Çevre Standartları.....	44
1.10.	Altın'ın Zenginleştirilmesine Yönelik Literatürde Bildirilen Teknikler.....	46
1.11.	Altının Önerilen Metotla Tayini.....	50
2.	YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	51
2.1.	Kullanılan Cihazlar.....	51
2.2.	Kullanılan Reaktifler.....	51

2.3.	Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması.....	53
2.4.	<i>N,N'</i> -6,7,9,10,17,18,20,21-octahydrodibenzo [b,k] [1,4,7,10,13,16]hexaoxa cycloocta decine- 2,13-diylbis (2-chloroacetamide) (ODBOCA) Ligantının Sentezi.....	54
2.5.	Geliştirilen Yöntem.....	55
2.6.	Çevresel Örneklerin Alındığı Yerler.....	56
2.7.	Çevresel Numunelerin Analizi.....	56
3.	BULGULAR.....	58
3.1.	Maksimum Dalga Boyunun Tespit Edilmesi.....	58
3.2.	Yöntemin Seçiciliği.....	59
3.3.	Oluşan Kompleksin Kararlılığının ve Stokiyometrisinin Belirlenmesi.....	59
3.4.	Uygun pH Çalışma Aralığının Tespiti.....	62
3.5.	Uygun Ekstraksiyon Çözücüsünün Seçimi.....	64
3.6.	Ligand Konsantrasyonunun Ekstraksiyon Verimi Üzerine Etkisi.....	64
3.7.	Lambert Beer Kanunu ve Hassasiyet.....	65
3.8.	Numune Hacminin Etkisi.....	66
3.9.	Çalkalama Süresinin Geri Kazanıma Etkisi ve Ekstraksiyon Sayısının Tespiti.....	67
3.10.	Dağılma Katsayısının Hesaplanması.....	69
3.11.	Dağılma Katsayısının pH ile Değişimi.....	69
3.12.	Ekstraksiyon Katsayısının Hesaplanması.....	70
3.13.	Yabancı İyon Etkisi.....	72
3.14.	Yöntemin Doğruluğu ve Kesinliği.....	87
3.15.	Altının Spektrofotometrik Tayinindeki Optimum şartlar.....	91
3.16.	Yöntemin Standart Bir Metotla Karşılaştırılması.....	92
4.	TARTIŞMA.....	94



5.	SONUÇ.....	99
6.	KAYNAKLAR.....	100
7.	EKLER.....	109

ÖZGEÇMİŞ

## ÖZET

Bu çalışmada, seçimli bir sıvı-sıvı ekstraksiyon metodu kullanılarak, Au(III)'ün *N,N'*-6,7,9,10,17,18,20,21-oktahidrodibenzo [b,k][1,4,7,10,13,16] hekzaokzasiklo oktadesin-2,13-diylbis(2-kloroacetamide) (ODBOCA) ile kompleksi oluşturulduktan sonra, zenginleştirilmesi, ayrılması ve spektrofotometrik olarak tayin edilmesine yönelik bir metot geliştirilmiştir.

Yapılan denemeler neticesinde, çalışılan 27 element arasından (Ca<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, Pd<sup>2+</sup>, Pt<sup>4+</sup>, V<sup>5+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Cr<sup>6+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Mo<sup>6+</sup>, Ag<sup>+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Au<sup>3+</sup>, Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup>, As<sup>3+</sup>, Se<sup>4+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Sn<sup>2+</sup>, Sb<sup>3+</sup>, Bi<sup>3+</sup>), sadece Au<sup>3+</sup> ün ODBOCA ile kompleks oluşturduğu tespit edilmiştir.

pH; ODBOCA konsantrasyonu; çalkalama süresi; numune hacmi; matriks bileşenlerinin etkisi; oluşan kompleksin kararlılığı; metal : ligand stokiyometrik oranı;  $\lambda_{\max}$  gibi analitiksel parametreler çalışılarak optimum şartlar belirlenmiştir.

Altının geri kazanımına pH' ın etkisini araştırmak için, pH 1-12 aralığı taranmış ve pH 4-6 arasında altın kantitatif olarak sulu fazdan kloroform fazına ekstrakte edilmiştir. Bundan sonra yapılan çalışmalarda optimum pH değeri olarak pH 5 seçilmiştir.

Ayrıca geliştirilen yöntemin zenginleştirme faktörü 200 olarak tespit edilmiştir. 540 nm de kloroform fazında yöntemin molar absorbtivite katsayısı ve Sandell duyarlılığı sırası ile,  $4.12 \times 10^3 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$  ve  $0.048 \mu\text{g}.\text{cm}^{-2}$  olarak bulunmuştur. Lambert-Beer kanunu uyarınca yapılan çalışmalarda doğrusal aralığın  $0.5 \sim 15 \mu\text{g mL}^{-1}$  arasında olduğu tespit edilmiştir.  $1.0 \mu\text{g mL}^{-1}$ 'lik 10 ayrı altın çözeltilisinin analizinden elde edilen, % Bağıl Standart Sapmanın % 3.0 olduğu bulunmuştur. Gözlenebilme sınırı değeri  $0.5 \mu\text{g L}^{-1}$  olarak tespit edilmiştir. Metal : Ligand sitokiyometrik oranı Job metodu kullanılarak 1:2 olarak bulunmuştur. Bir çok yabancı iyonun, altının ekstraksiyon verimi üzerine etkisi olup olmadığı araştırılmıştır. Geliştirilen metot; hızlı, doğru, secciliği ve kesinliği yüksek bir metoddur. Bu metot çevresel su numunelerine ve cevher örneklerine uygulanmıştır. Ayrıca, yöntemin doğruluğu standart referans maddeler (CRM) ile ve iç standart ekleme metodu ile tespit edilmiştir ve son derece iyi ve tatmin edici sonuçlar elde edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Makrosiklik bileşik, altın, sıvı – sıvı ekstraksiyon, UV-Vis spektroskopisi, zenginleştirme, ayırma

## SUMMARY

### Preconcentration and Spectrophotometric Determination of Gold in Various Matrix Using a Macrocyclic Ligand, Crown Ether Derivate

In this study, A selective liquid-liquid extraction method for the separation, preconcentration and spectrophotometric determination of gold with *N,N'*-6,7,9,10,17,18,20,21-octahydrodibenzo [*b,k*][1,4,7,10,13,16] hexaoxacyclo octadecine-2,13-diylbis(2chloroacetamide) (ODBOCA) is described.

As a result of the experiments, among 27 elements studied ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{Pt}^{4+}$ ,  $\text{V}^{5+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{6+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mo}^{6+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Au}^{3+}$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{As}^{3+}$ ,  $\text{Se}^{4+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ), the formation of complex with ODBOCA was observed only for  $\text{Au}^{3+}$ .

Recovery conditions including, pH; ODBOCA concentration; shaking time; sample volume; effect of matrix constituents; stability of complex; metal : ligand ratio;  $\lambda_{\text{max}}$ ; etc.; were studied.

The effect of pH on gold recovery was studied in the pH range of 1-12. Au was extracted quantitatively at pH 4-6. pH 5 was selected for the optimization, and recovery yield for other conditions were investigated.

Also, the enrichment factor of 200 was achieved. In the chloroform medium, the molar absorptivity and Sandell's sensitivity are  $4.12 \times 10^3 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$  and  $0.048 \mu\text{g}.\text{cm}^{-2}$  at 540 nm. Beer's law is obeyed in the range of  $0.5 \sim 15 \mu\text{g mL}^{-1}$  in the measured solution. The relative standard deviation for 10 replicates sample of  $1.0 \mu\text{g mL}^{-1}$  level is 3.0%. The detection limit is  $0.5 \mu\text{g L}^{-1}$  in the original sample. The stoichiometric ratio of the metal ion to ligand molecules in the complex was found to be 1:2. Effects of interference by a number of metal ions were investigated. The method is fast, accurate, selective, and precise. This method was applied to the determination of gold in water and ore with good results. Also, this method was verified with certified reference material (CRM) and internal standard, and satisfactory results were obtained.

**Key Words:** Macrocyclic compound, gold, liquid-liquid extraction, UV-Vis spectroscopy, preconcentration, separation

## ŞEKİLLER DİZİNİ

### Sayfa No

Şekil 1.	Eser elementler için analiz basamakları.....	4
Şekil 2.	Farklı $V_{su} / V_{org}$ (R) değerleri için ekstraksiyon verimi (E) ile dağılma katsayısı arasındaki ilişki.....	11
Şekil 3.	Log D ile pH arasındaki ilişki.....	15
Şekil4.	Çift ışın demetli UV-Vis spektrofotometrsi.....	26
Şekil 5.	Işının numune tarafından absorpsiyonu.....	26
Şekil 6.	Kalibrasyon grafiği.....	29
Şekil 7.	Standart ekleme yöntemi.....	31
Şekil 8.	ODBOCA ligantını sentez mekanizması.....	55
Şekil 9.	Au ve ODBOCA ligantının ayrı ayrı maksimum absorpsiyon yaptıkları dalga boyları.....	58
Şekil 10.	Kloroform Ortamındaki $Au^{+3}$ -ODBOCA kompleksinin maksimum absorpsiyon yaptığı dalga boyu.....	59
Şekil 11.	Job' un sürekli değişkenler metodu ile ligant:metal stokiyometrisinin belirlenmesi.....	60
Şekil 12.	Altın- ODBOCA kompleksinin önerilen yapısı.....	61
Şekil 13.	Kompleks kararlılığının zamanla değişimi (N:3).....	62
Şekil 14.	Ligant:Au(III) kompleksine ait pH-absorpsiyon grafiği (N:3).....	63
Şekil 15.	Ligant konsantrasyonunun ekstraksiyon verimine etkisi (N:3).....	65
Şekil 16.	Au' nın UV-Vis spektrofotometresi ile tayinine ait kalibrasyon doğrusu.....	66
Şekil 17.	Numune hacminin ekstraksiyon verimine etkisi (N:3).....	67
Şekil 18.	Çalkalama süresinin ekstraksiyon verimine etkisi (N:3).....	69
Şekil 19.	pH'ın dağılma katsayısına etkisi (N:3).....	70
Şekil 20.	LogD – Log [ODBOCA] grafiğinden M:L oranını tespiti (N:3).....	72
Ek Şekil 1.	ODBOCA bileşiğinin IR spektrumu.....	109
Ek Şekil 2.	ODBOCA bileşiğinin $^1H$ -NMR spektrumu.....	110
Ek Şekil 3.	ODBOCA bileşiğinin $^{13}C$ -NMR spektrumu.....	111
Ek Şekil 4.	ODBOCA bileşiğinin kütle spektrumu.....	112

## TABLolar DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1. Yaygın kullanılan bazı çözücülerin özellikleri.....	17
Tablo 2. Çözücü ekstraksiyonu yöntemiyle yapılan bazı ön deriştirme çalışmaları.....	18
Tablo 3. Altının Bazı Fiziksel Kimyasal ve Atomik Özellikleri.....	35
Tablo 4. Alıcı ortama atık deşarjı dünya standartları (mg/L).....	45
Tablo 5. Referans ışın yollu Dr Lange Cadas 200 spektrofotometresinin özellikleri...	52
Tablo 6. Katı numunelerin mikrodalga cihazı ile çözümlüleştirilmesi için uygulanan program.....	57
Tablo 7. Job metodu ile ligant:metal oranının belirlenmesi.....	61
Tablo 8. pH'ın ekstraksiyon verimine etkisi (N:3).....	63
Tablo 9. Ekstraksiyonda çözücü türünün geri kazanıma etkisi (N:3).....	64
Tablo10. Ligant konsantrasyonunun altın ekstraksiyonu üzerine etkisi (N:3).....	65
Tablo11. Numune hacminin ekstraksiyon verimine etkisi (N:3).....	67
Tablo 12. Çalkalama süresinin geri kazanıma etkisi (N:3).....	68
Tablo13. Ekstraksiyon sayısının % ekstraksiyona etkisi (N:3, Numune hacmi:1000mL).....	68
Tablo 14. Dağılıma katsayısının pH ile değişimi (N:3).....	70
Tablo 15. Ekstraksiyon katsayısının ve M:L stokiyometrik oranının tespiti (N:3).....	72
Tablo 16. Au(III)'ün ODBOCA ile spektrofotometrik tayininde bozucu etki gösteren bazı anyon ve katyonların sınır değerleri (N:3).....	73
Tablo 17. Hg <sup>2+</sup> nın Au(III) tayini üzerine bozucu etkisi (N:3).....	74
Tablo 18. Sb <sup>3+</sup> ün Au(III) tayini üzerine bozucu etkisi (N:3).....	74
Tablo 19. Se <sup>4+</sup> nın Au(III) tayini üzerine bozucu etkisi (N:3).....	74
Tablo 20. Mo <sup>6+</sup> nın Au(III) tayini üzerine bozucu etkisi (N:3).....	75
Tablo 21. Cr <sup>3+</sup> nın Au(III) tayini üzerine bozucu etkisi (N:3).....	75
Tablo 22. Cd <sup>2+</sup> nın Au(III) tayini üzerine bozucu etkisi (N:3).....	75
Tablo 23. Bi <sup>3+</sup> nın Au(III) tayini üzerine bozucu etkisi (N:3).....	76
Tablo 24. Pb <sup>2+</sup> nın Au(III) tayini üzerine bozucu etkisi (N:3).....	76
Tablo 25. Co <sup>2+</sup> nın Au(III) tayini üzerine bozucu etkisi (N:3).....	76
Tablo 26. As <sup>3+</sup> nın Au(III) tayini üzerine bozucu etkisi (N:3).....	77

Tablo 27.	$\text{Ni}^{2+}$ nın Au(III) tayini üzerine bozucu etkisi (N:3).....	77
Tablo 28.	$\text{V}^{5+}$ nın Au(III) tayini üzerine bozucu etkisi (N:3).....	77
Tablo 29.	$\text{Li}^+$ nın Au(III) tayini üzerine bozucu etkisi (N:3).....	78
Tablo 30.	$\text{Be}^{2+}$ nın Au(III) tayini üzerine bozucu etkisi (N:3).....	78
Tablo 31.	$\text{Sn}^{2+}$ nın Au(III) tayini üzerine bozucu etkisi (N:3).....	78
Tablo 32.	$\text{Fe}^{3+}$ ün Au(III) tayini üzerine bozucu etkisi (N:3).....	79
Tablo 33.	$\text{Cu}^{2+}$ nın Au(III) tayini üzerine bozucu etkisi (N:3).....	79
Tablo 34.	$\text{Mn}^{2+}$ nın Au(III) tayini üzerine bozucu etkisi (N:3).....	79
Tablo 35.	$\text{Zn}^{2+}$ nın Au(III) tayini üzerine bozucu etkisi (N:3).....	80
Tablo 36.	$\text{Al}^{3+}$ nın Au(III) tayini üzerine bozucu etkisi (N:3).....	80
Tablo 37.	$\text{Ca}^{2+}$ nın Au(III) tayini üzerine bozucu etkisi (N:3).....	80
Tablo 38.	$\text{Mg}^{2+}$ nın Au(III) tayini üzerine bozucu etkisi (N:3) .....	81
Tablo 39.	$\text{Na}^+$ nın Au(III) tayini üzerine bozucu etkisi (N:3).....	81
Tablo 40.	$\text{K}^+$ nın Au(III) tayini üzerine bozucu etkisi (N:3).....	81
Tablo 41.	$\text{NO}_3^-$ nın Au(III) tayini üzerine bozucu etkisi (N:3).....	82
Tablo 42.	$\text{Cl}^-$ nın Au(III) tayini üzerine bozucu etkisi (N:3).....	82
Tablo 43.	$\text{PO}_4^{3-}$ nın Au(III) tayini üzerine bozucu etkisi (N:3).....	82
Tablo 44.	$\text{SO}_4^{2-}$ nın Au(III) tayini üzerine bozucu etkisi (N:3).....	83
Tablo 45.	Karışım halindeki metallerin Au(III) tayini üzerine bozucu etkisi-1(N:3)....	83
Tablo 46.	Karışım halindeki metallerin Au(III) tayini üzerine bozucu etkisi-2(N:3)....	84
Tablo 47.	Karışım halindeki metallerin Au(III) tayini üzerine bozucu etkisi-3(N:3)....	84
Tablo 48.	Karışım halindeki metallerin Au(III) tayini üzerine bozucu etkisi-4(N:3)....	84
Tablo 49.	Karışım halindeki metallerin Au(III) tayini üzerine bozucu etkisi-5(N:3)....	85
Tablo 50.	Karışım halindeki metallerin Au(III) tayini üzerine bozucu etkisi-6(N:3)....	85
Tablo 51.	Karışım halindeki anyon ve katyonların Au(III) tayini üzerine bozucu etkisi -1 (N:3).....	86
Tablo 52.	Karışım halindeki anyon ve katyonların Au(III) tayini üzerine bozucu etkisi -2 (N:3).....	86
Tablo 53.	Karışım halindeki anyon ve katyonların Au(III) tayini üzerine bozucu etkisi -3 (N:3).....	86
Tablo 54.	Bazı çevresel sulu numunelerin matrislerinin geri kazanıma etkisinin incelenmesi (N: 3, Numune hacmi: 50 mL, Son hacim: 5 mL).....	88

Tablo 55. Bazı çevresel katı numunelerin matrislerinin geri kazanıma etkisinin incelenmesi (N: 3, Numune miktarı: 0.5 g, Son hacim: 5 mL).....	89
Tablo 56. Çevresel numunelerdeki Au(III) seviyelerinin tespiti (N: 3).....	90
Tablo 57. Standart referans materyaldeki Au(III) seviyelerinin tespiti ( N: 3, Numune miktarı: 0.5 g).....	90
Tablo 58. Standart referans materyal ve altın cevherlerinden elde edilen sonuçların öğrenci t-testi (Student's t-test) ile irdelenmesi.....	91
Tablo 59. Au(III)'ün ODBOCA ile spektrofotometrik tayini için belirlenen optimum şartlar.....	92

## SEMBOLLER DİZİNİ

A	:	Absorbans
AES	:	Atomik Emisyon Spektrometrisi
AFS	:	Atomik Floresans Spektrometrisi
APDC	:	Amonyum Pirrolidin Ditiyokarbamat
D	:	Dağılma Sabiti
E	:	Ekstraksiyon
EDTA	:	Etilendiamin tetraasetikasit
E.N.	:	Erime Noktası
EPA	:	Çevre Koruma Ajansı (Environmental Protection Agency)
ET-AAS	:	Elektotermal Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi
F	:	Sulu Fazda Kalan Bir Türün Fraksiyonu
F	:	Fahrenheit
FAAS	:	Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi
FTIR	:	Fourier Dönüşümlü Infrared Spektrofotometresi
GFAAS	:	Grafit Fırınlı Atomik Absorsiyon Spektrometrisi
ICP-AES	:	İndüktif Bağlantılı Plazma Atomik Emisyon Spektrometrisi
K	:	Kelvin
$K_A$	:	Denge Sabiti
$K_d$	:	Dağılma Katsayısı
$K_{eks}$	:	Ekstraksiyon Katsayısı
K.N.	:	Kaynama Noktası
L	:	Litre
LC	:	Sıvı Kromatografisi
M	:	Molarite
MS	:	Kütle Spektrometrisi
MIBK	:	Metil İzobutil Keton
NAA	:	Nötron Aktivasyon Analizi
NMR	:	Nükleer Manyetik Rezonans
ODBOCA	:	<i>N,N'</i> -6,7,9,10,17,18,20,21-octahydrodibenzo [ <i>b,k</i> ][1,4,7,10,13,16] hexaoxa cycloocta decine- 2,13-diylbis (2-chloroacetamide)



UV-Vis	:	Ultraviyole Grönür Bölge Sektrometrisi
XRFS	:	X-Ray Floresans Spektrometrisi
mg	:	Miligram
$\mu\text{g}$	:	Mikrogram
pg	:	Pikogram
ppm	:	Milyonda Kısım
ppb	:	Milyarda Kısım
m	:	Metre
nm	:	Nanometre
pm	:	Pikometre
W	:	Watt
$\Omega$	:	Ohm
kJ	:	Kilo Joule
$\alpha$	:	Ayırma Faktörü
$\beta$	:	Kararlılık Sabiti
$\epsilon$	:	Absorptivite Katsayısı
$R^2$	:	Korelasyon Katsayısı
$^{\circ}\text{C}$	:	Santigrat Celsius
MPa	:	Mega Paskal
$\lambda_{\text{max}}$	:	Maksimum Absorpsiyon Yapılan Dalga Boyu

## 1. GENEL BİLGİLER

### 1.1. Giriş ve Çalışmanın Amacı

Analitik Kimyanın önemli çalışma alanlarından birisi, çevresel örneklerdeki eser element derişimlerinin ve türlerinin belirlenmesi amacıyla pratik ve güvenilir metotlar geliştirmektir. Genelde organik ya da inorganik numunelerde konsantrasyonu 100 µg/g (ppm)'in altında bulunan elementler için eser element tabiri kullanılır. Günümüzde eser elementler pg/g ( $10^{-12}$  g/g) seviyelerde bile oldukça tatmin edici doğrulukta ve kesinlikte uygun analitik teknikler kullanarak belirlenebilmektedir. Son yıllardaki hızlı endüstrileşme ve teknolojik gelişme, eser element analizlerini daha da önemli hale getirmiştir. Özellikle eser derişimde bulunan elementlerin, buldukları ortamın özelliklerine önemli ölçüde etki ettiği anlaşıldıkça eser element analizleri de önem kazanmıştır. Eser element analizleri; tıp, ziraat, elektronik, biyoloji, çevre kirliliği, hammadde ve kalite kontrolünde yoğun araştırma konusudur. Bu alanlarda ki problemlerin niteliğine ve tayin tekniğinin özelliğine bağlı olarak örnek hazırlama ve örneğin geçireceği ön işlemler önemli araştırma alanlarıdır [1].

Buldukları ortamda ana ve yan (major ve minor) bileşen yanında çok küçük derişimde olan eser (trace) elementler, aletli analiz yöntemi kullanılarak tayin edilirler. Eser elementlerin buldukları ortamdaki diğer bileşenler tayin sırasında bozucu etkiye neden olabilirler. Ortam veya matriks, çeşitli metaller, bileşikler, su, sulu çözeltiler, mineraller ve çeşitli organik veya biyolojik materyaller gibi birçok bileşenden oluşabilir. Ortam, eser element tayinine bozucu etki yapmıyor ve ortamdaki eser element derişimi tayin tekniği için yeterince yüksek ise, tayin için uygun bir ortamdır.

Eser element tayininde genellikle iki yaklaşım vardır: Birincisi; örneklerin direkt olarak analizine olanak veren UV-Vis Spektrometrisi, X-Işınları Floresans Spektrometrisi (XRFS), X-Işınları Difraksiyon Spektrometrisi, Gama-Işınları Difraksiyon Spektrometrisi, İndüktif Bağlantılı Plazma Atomik Emisyon Spektrometrisi (ICP-AES), Nötron aktivasyon Analizi (NAA) ve Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi (AAS) gibi hassas ölçüm teknikleri kullanmaktır [2]. İkincisi ise; bir ön-derişirme işlemi ile analit derişimini var olan ölçüm cihazları ile ölçülebilecek bir seviyeye yükseltmektir. Ancak eser elementin içinde bulunduğu ortamın bileşimi iyi bilinmelidir. Aksi takdirde yeterli duyarlılık ve

gözlenebilme sınırına ulaşamaz ve yüksek doğrulukta tayin gerçekleştirilemez. Uygun bir ortam olsa bile çok düşük derişimli analit tayinlerindeki sinyaller, aletin gürültü sinyalleri içinde kaybolabileceği gibi, aynı derişimli analitler farklı ortamlarda farklı sinyaller verebilir. Tayin için hazırlanan kalibrasyon standartları mümkün olduğunca örneğin fiziksel ve kimyasal özelliklerine uygun hazırlanmalıdır. Eser ağır metal analizlerinde karşılaşılabilecek bu problemleri çözmek ve daha iyi netice almak için tayin öncesi eser elementin ortamdaki ayrılması ve derişiminin artırılması gerekir. Bu amaçla kullanılan ayırma işlemlerine “ayırma yöntemleri“ denir [3,4]. Eser elementin derişiminin artırılması son çözültide yapılır. Bu işlemlere de genel olarak “zenginleştirme veya ön deriştirme” denir [5,6].

Eser elementlerin, buldukları bozucu ortamlardan kurtarılması ve deriştirilmesi amacıyla birlikte çöktürme [7,8], çözücü ekstraksiyonu [9-12], katı faz ekstraksiyonu [13,14], elektrokimyasal yöntemler [15,16], iyon değiştirme [17,18] ve bulutlanma noktası ekstraksiyonu [19,20] gibi zenginleştirme yöntemleri günümüzde başarı ile kullanılmaktadır.

Çözücü ekstraksiyonu tekniği, eser elementin ayrılması için kullanılan en eski yöntemlerden biridir. Çözücü ekstraksiyonu basitliği, hızı ve geniş kullanım alanından dolayı eser elementlerin zenginleştirilmesinde ve ayrılmasında en geniş kullanılan tekniklerdendir. Bu teknik seçimli şelatlaştırma ajanlarının gelişiminden dolayı son yıllarda daha da yararlı hale gelmiştir. Genel itibarı ile sıvı-sıvı ekstraksiyonu yöntemi, eser elementlerin zenginleştirilmesi işleminde kullanıldığı zaman, elementler öncelikle sulu fazda bir şelatlandırıcı reaktifle kompleksleştirilir daha sonrada yapısı apolar karaktere dönüşen metal iyonlarının sulu çözültiden organik bir faza geçmesi sağlanır. Genel olarak sıvı – sıvı ekstraksiyonu, belli bir maddenin iki faz arasındaki dağılıma veya çözünme farklılığı kullanılarak bu maddenin bir fazdan diğer bir faza geçmesi prensibine dayanır.

Bu çalışmada,  $N,N'$ -6,7,9,10,17,18,20,21-octahydrodibenzo  $[b,k]$  [1,4,7,10,13,16] hexaoxa cycloocta decine- 2,13-diylbis (2-chloroacetamide) bileşiği ile sıvı-sıvı ekstraksiyonu metodunu kullanarak altın'ın çeşitli çevresel numunelerden seçimli olarak tayinine yönelik bir yöntem geliştirilmiştir.

## 1.2. Zenginleştirme Yöntemleri

Eser element tayininde, anlamlı bir sinyal elde edilebilmesi için eser element derişiminin, tayin sınırının üzerinde olması gerekir. Aksi takdirde anlamlı bir sinyal elde edilemez. Böyle durumlarda analiti gerek uygun ortam içine almak gerekse küçük hacimde toplayarak deriştirmek amacıyla ön deriştirme–ayırma işlemi uygulanır. Bu yöntemlere genel olarak zenginleştirme yöntemleri denir. Zenginleştirme işlemleri iki şekilde uygulanır; ya numune matriksi ayrılarak ya da eser element ayrılarak zenginleştirilir. Ancak numune matriksi saf ve sadece temiz birkaç elementten (girişim yapmayan) oluşuyorsa, matriksin numune çözeltisinden ayrılması mümkündür. Ancak numune matriksi karışık ve çoklu bileşenden ve girişim yapan maddelerden oluşuyorsa eser elementlerin ayrılıp zenginleştirilmesi daha iyi sonuçlar verir. Ayrıca seçilen zenginleştirme yöntemine bağlı olarak da elde edilen sonuçlar farklılık gösterir [21,22].

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

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

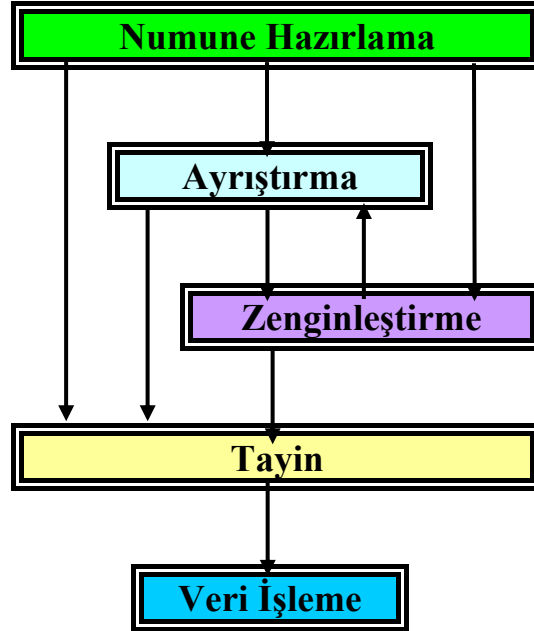
Tayinden önce numunenin ayrıştırılması ve/veya istenen elementlerin zenginleştirilmesi bu zorlukların üstesinden gelebilir. Yeterli duyarlılık ve doğruluk sağlayabilmek için, tayin edilecek element ya da elementlerin buldukları matriksten, daha düşük hacimli bilinen başka bir matrikse alınmasına *ön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

Zenginleştirme işlemleri;

1. Derişimin artması ile bağıl ve mutlak tayin limitini büyütebilir,
2. Analitik sonuçların doğruluğunu ve kesinliğini artırabilir,

3. Matriks girişimi en aza indirilmiş olur,
4. Orijinal numunede homojen dağılmamış eser elementleri bu riskten kurtarmış olur,
5. Seçimliliği artırırken zemin girişimini azaltır,
6. Tayin tekniklerinin olanaklarını genişletebilir.

Eser elementler için analiz basamakları aşağıdaki şemada gösterildiği gibi uygulanabilir(Şekil 1):



Şekil 1. Eser elementler için analiz basamakları

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

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

1. Çözücü Ekstraksiyonu
2. İyon Değişirme
3. Elektrolitik Biriktirme
4. Uçurma

5. Katı Faz Ekstraksiyonu
6. Birlikte Çöktürme

### **1.2.1.Çözücü Ekstraksiyonu**

Bu yöntem, basitliği, hızlı olması ve geniş uygulanabilirliği sebebiyle eser analizde kullanılan zenginleştirme yöntemleri arasında önemli bir yer tutar. Özellikle sulu çözelti fazındaki eser metallerin AAS ile tayinlerinde yaygın bir şekilde kullanılır. Bu yöntemde birbiri ile karışmayan iki faz kullanılır. Bunlardan birisi genelde su, diğeri ise uygun bir organik çözücüdür. Yöntemde sulu fazdaki eser metaller, çoğunlukla şelatları veya iyon çifti kompleksleri şeklinde organik faza geçirilir. Eser analiz çalışmalarında, kararlılıkları ve grup reaktifi özellikleri sebebiyle şelat sistemleri tercih edilir. Eser element analizinde ekstraksiyon yöntemi iki şekilde uygulanır. Birincisinde eser elementler şelatları halinde grup olarak ana bileşenden ayrılır ve organik faza alınır. Diğeri uygulamada ise ana bileşen ortamdaki uzaklaştırılırken eser elementler sulu fazda bırakılır. Eser element analizlerinde yaygın uygulama şekli birincisidir. Ekstraksiyon sistemlerinde seçicilik; pH, sulu fazdaki yan tepkimeler, ligant, çözücü türü ve sıcaklık gibi değişkenlerden yararlanılarak sağlanır [21].

### **1.2.2.İyon Değişirme**

Bu teknikte küçük bir kolondan büyük hacimli eser element çözeltileri geçirilerek seçimli olarak tutulmaları sağlanır ve eser elementler daha küçük hacimli bir eluent ile ikinci bir faza alınarak zenginleştirilir. Bu son hacim buharlaştırma yolu ile de azaltılabilir. Bu yolla elde edilen zenginleştirme faktörü, başlangıçtaki numune hacmine bağlı olarak  $10^3$ - $10^5$  değerlerine ulaşılabilir. Bu yöntemde matriks elementin dağılma katsayısının küçük, eser elementin dağılma katsayısının büyük olması istenir. Bu durumda eser element kolonda tutulur. İyon değiştirici seçiminde; değiştirme hızı, iyon değiştiricinin geri kazanılabilirliği, fonksiyonel grupların seçiciliği ve uygun eluent bulunması dikkate alınmalıdır [22].

### 1.2.3. Elektrolitik Biriktirme

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

Bu yöntemde zenginleştirilmek istenen element çözeltisine bir elektrot (genelde Pt) daldırılır ve uygun sabit bir potansiyel belirli bir süre uygulanarak element elektrot yüzeyine toplanır. Toplanan element NAA ve AAS gibi yöntemlerle tayin edilir. Analiz Faraday'ın elektroliz kanununa dayanır ve toplam madde miktarı aşağıdaki formülle verilir [5].

$$m = \frac{E.I.t}{F} \quad (1)$$

m = çözeltiliye geçen veya çözeltiliden biriktirilen iyonların gram olarak kütlesi

E = elementin eşdeğer kütlesi

I = uygulanan akım şiddeti (amper)

F = Faraday sabiti (96487 coulomb/eşdeğer gr)

t = Sistemden geçen akım süresi (saniye)

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

### 1.2.4. Uçurma

Yöntem kolaylıkla uçucu bileşiklerine dönüştürülebilen ve kolay uçucu bazı elementler için son derece uygundur. Metallerin uçurma ile zenginleştirilmeleri inorganik eser analizde yaygın değildir. Bu yöntemde eser element ile matriks arasında uçuculuk farkının büyük olması gerekir. AAS, AES ve AFS'de kullanılan hidrürüne çevirme (As, Se, Sb, Te için), ark AES'de kullanılan taşıyıcı destilasyonu uçuculuk farkından yararlanılarak yapılan ayırma yöntemlerindedir. Ayrıca seçimli buharlaştırma ile elektrotermal atomlaştırıcılı-atomik absorpsiyon spektrometrisi (ET-AAS)' de matriks ayrılması yaygındır [6].

### 1.2.5. Katı Faz Ekstraksiyonu

Günümüze kadar AAS, AES, NAA ve spektrofotometrik aletlerle kombine olmuş aktif karbon ile zenginleştirme yöntemi başarı ile uygulanmaktadır. Ancak bu yöntemin iki dezavantajı vardır. Birincisi; eluasyon tekniğine daha az uygun olması, ikincisi çok saf aktif karbon elde etme güçlüğüdür. Bu sebeple son yıllarda, aktif karbona alternatif olarak, çeşitli reçineler adsorban olarak kullanılmaktadır. Kullanılan adsorbanların en önemlisi ve yaygın kullanılanı Amberlit türü reçinelerdir. Bunlar gözenekli ve geniş yüzey alanına sahip polimerik reçinelerdir. Bu adsorbanlar ile kolon tekniği daha yaygın kullanılmaktadır [21]. Bu yöntemde sulu fazdaki metallerin çeşitli bileşiklerle şelatları oluşturulur ve oluşan bu şelatlar bir adsorban üzerinde biriktirilir. Daha sonra ilk baştaki çözelti hacmine göre daha düşük hacimdeki bir çözücü ile şelatlar kolondan elue edilerek zenginleştirilme işlemi gerçekleştirilir.

### 1.2.6. Birlikte çöktürme

Birlikte çöktürme yöntemi, çözeltide bulunan eser elementlerin toplayıcı veya taşıyıcı çökelek olarak adlandırılan, miligram düzeyindeki inorganik veya organik karakterli bir çökelek üzerinde, meydana gelen çeşitli mekanizmalar sonucu toplanmasıdır. Bu yöntemin temelini oluşturan birlikte çöktürme olayı, çökeleğin çok saf elde edilmesi istendiği zaman istenmeyen bir durumken, eser elementlerin zenginleştirilmesinde tercih edilen bir olaydır. Ortamdaki bileşenlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlı olarak bir toplayıcı üzerinde eser elementlerin birikmesi[22];

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

şeklinde olabilir. Bazen hepsi beraber de olabilir.

### 1.3. Çözücü ekstraksiyonu

Kimyasal ayırma yöntemlerinin en eskisi olan sıvı-sıvı ekstraksiyonu, organik bileşik ve metal iyonlarının saflaştırılmasında, deriştirilmesinde ve ayırmada kullanılan en etkili



metotlardan birisidir [23-25]. Ayırmada birbiriyle karışmayan iki sıvı fazda element ve bileşiklerinin çözünürlüklerinin farklı olması temeldir. Genellikle ilk faz su, diğer faz su ile karışmayan organik çözücüdür. Basitliği, geniş ve hızlı uygulanabilirliği sebebiyle önemli bir yere sahip olan bu yöntem, özellikle çözeltilerinin yapıldığı AAS ile tayinlerde kullanılır [21, 26, 27].

Çevresel numunelerdeki eser metallerin tayin edilebilmesi için analit sinyalinin dedektörün ölçülebilir dinamik aralığı içerisinde olması gerekir. Bu nedenle sıvı-sıvı ekstraksiyonu hem matriks etkilerini en aza indiren hem de analiti deriştirmek için etkili bir zenginleştirme yöntemidir. Sıvı-sıvı ekstraksiyonunun en tipik problemi numunenin ve organik çözücünün büyük miktarda gerekli olmasıdır [28-31]. Ancak, atomik spektrometride organik çözücülerin kullanımı duyarlılığın artmasında önemli bir etki sağlamaktadır. Farklı çözücülerle duyarlılığın farklı şekilde arttığı yönündeki çalışmalar literatürde mevcuttur [32].

Analitik kimyada önemli konulardan biri de metal iyonunun ekstraksiyonunun iyileştirilmesidir [33]. Geleneksel sıvı-sıvı ekstraksiyonu, sulu bir çözeltiliye organik bir çözücünün ilavesi ile yapılır ve sulu çözeltiliden eser metallerin seçici ayrılmasında etkili bir tekniktir [34]. Genelde ekstraksiyon ile eser elementlerin ayrılmasında şelat reaktifleri kullanılır [30].

Çözücü ekstraksiyonu seçimli şelatlaştırma ajanlarının gelişiminden dolayı son yıllarda daha da yararlı olmuştur.

Analitik uygulamalarda çözücü ekstraksiyonu şu üç amacı gerçekleştirir:

- Eser elementlerin zenginleştirilmesi
- Matriks girişimlerinin giderilmesi
- Kimyasal türlerin birbirinden ayrılarak farklılaştırılması

Çözücü ekstraksiyonu genellikle, eser elementlerin sulu çözeltiliden bir ekstraksiyon ajanı ile organik bir faza kantitatif transferini sağlar. Çözücü ekstraksiyonu izolasyon, ayırma ve madde konsantrasyonu tayin metodudur ve maddenin birbiri ile karışmayan iki sıvı faz arasında dağılımı prensibine dayanır.

Organik faza transfer edilen eser elementlerin tayini, çözücünün uyumuna bağlı olarak direkt yapılabilir. Ancak sık sık organik fazdan uygun bir çözeltiliye (örneğin bir asit çözeltilisine) eser elementler bir geri ekstraksiyonla transfer edildikten sonra tayin edilirler.

Bir çözünenin birbiri ile karışmayan iki çözücü arasında dağılımını ifade etmek için iki terim kullanılır. Bunlar, dağılma katsayısı ve dağılma oranıdır [35].

### 1.3.1. Dağılma Oranı

Bir analitin dağılma oranı (D), analitin birbiri ile karışmayan iki çözücüdeki analitik derişiminin oranı olarak tanımlanır.  $A(suda)$  ve  $A(org)$  gibi basit bir sistem için dağılma oranı dağılma katsayısı ile aynıdır [20]. Ancak daha karmaşık sistemler için bu iki büyüklük birbirinden oldukça farklı olabilir. Örneğin bir HA yağ asitinin su ve dietiler arasındaki dağılımı için sunu yazabiliriz:

$$D = \frac{C_{org}}{C_{su}} \quad (2)$$

D = Dağılma sabiti

$C_{org}$  = Çözünen türün organik fazdaki konsantrasyonu

$C_{su}$  = Çözünen türün sulu fazdaki konsantrasyonu

Burada  $C_{org}$  ve  $C_{suda}$  HA'nin iki fazdaki molar analitik derişimleridir. Sulu ortamda, asidin analitik derişimi, zayıf asidin ve onun konjuge bazının denge derişimlerinin toplamına eşittir:

$$C_{suda} = [HA]_{suda} + [A^-]_{suda} \quad (3)$$

Aksine asit polar olmayan çözücüde önemli ölçüde iyonlaşmaz. Bu nedenle HA'nin analitik ve denge derişimleri aynıdır ve şöyle yazılabilir:

$$C_{org} = [HA]_{org} \quad (4)$$

Son iki eşitlik D'de yerine konulursa;

$$D = \frac{[HA]_{org}}{[HA]_{suda} + [A^-]_{suda}} \quad (5)$$

HA türü için  $D$  ile  $K_a$  arasındaki ilişkiyi elde etmek amacıyla  $HA_{suda}$  için asit iyonlaşma sabiti ifadesini aşağıdaki gibi yazabiliriz:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]_{suda} \times [A^-]_{suda}}{[HA]_{suda}} \quad (6)$$

Bu ifade  $D$ 'de yerine konulursa;

$$D = \frac{C_{org}}{C_{su}} = K_d \times \frac{[H_3O^+]_{suda}}{[H_3O^+]_{suda} + K_a} \quad (7)$$

Bu son eşitlik, HA'nin tamponlanmış sulu çözeltilerden ekstraksiyon derecesini hesaplamak için kullanılır [36].

### 1.3.2. Dağılma Katsayısı

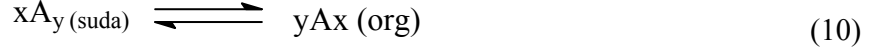
Dağılma katsayısı, çözünen bir türün birbiri ile karışmayan iki çözücü arasındaki dağılımını ifade eden bir denge sabitidir. Örneğin organik bir çözünenin (A) sulu çözeltisi, organik bir çözücü ile çalkalandığında aşağıdaki denge kurulur:



Burada (*suda*) ve (*org*) sulu ve organik fazları gösterir. İdeal olarak iki fazdaki A türünün oranı sabit olup, A'nın toplam miktarından bağımsızdır. Herhangi bir sıcaklık içinse şu ifade yazılabilir:

$$K_d = \frac{[A_{(org)}]}{[A_{(su)}]} \quad (9)$$

Burada denge sabiti  $K_d$ , dağılma katsayısı adını alır.  $K_d$ , çoğunlukla A'nın iki çözücüdeki çözünürlüklerinin oranına yaklaşık eşittir. Çözünen tür iki çözücüde farklı şekilde kümelenmiş olarak bulunuyorsa denge şu şekilde olur:



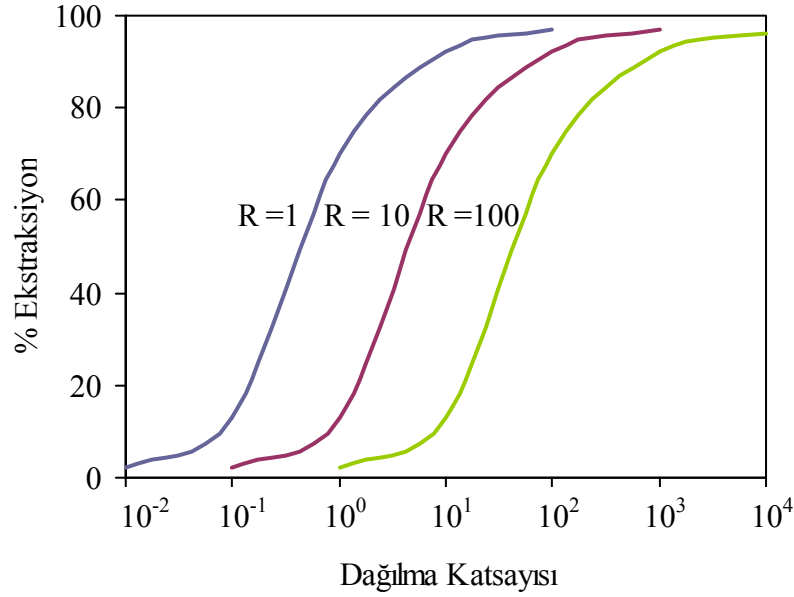
ve dağılma katsayısı şöyledir:

$$K_d = \frac{[A_{x(\text{org})}]^y}{[A_{y(\text{suda})}]^x} \quad (11)$$

Reaktifin moleküler formunun dağılma sabiti, dağılma katsayısından ayırt edilmelidir. Dağılma katsayısı pH'nin bir fonksiyonu iken, dağılma sabiti pH'dan bağımsızdır. Ayrıca sulu çözeltinin iyonik gücü de sıcaklıkla değişir.

Aşağıdaki grafikten de görüldüğü gibi dağılma katsayısı ne kadar büyük olursa eser element ekstraksiyon verimi o kadar yüksek olur (Şekil 2).

Sonuç olarak dağılma katsayısı, türün molar konsantrasyonlarının bir oranıdır. Dağılma oranları ise; analitik molar konsantrasyonlarının bir oranıdır [22, 36].



Şekil 2. Farklı  $V_{\text{su}} / V_{\text{org}}$  (R) değerleri için ekstraksiyon verimi (E) ile dağılma katsayısı arasındaki ilişki

Bazı durumlarda sulu fazdaki türün tamamen organik faza geçirilebilmesi için ekstraksiyon işleminin tekrarlanması gerekir. Bir ekstraksiyon dönüşümünden sonra sulu fazda kalan bir türün fraksiyonu aşağıdaki eşitlikle verilir [5]:

$$F = (\%100 - E) = \left[ \frac{V_{su}/V_{org}}{D + (V_{su}/V_{org})} \right] \cdot \%100 \quad (12)$$

n ekstraksiyon dönüşümünden sonra F;

$$F = \left[ \frac{V_{su}/V_{org}}{D + (V_{su}/V_{org})} \right]^n \cdot \%100 \quad (13)$$

Örneğin,  $V_{su} / V_{org}$  oranı 10 ve D 100 ise bir kez ekstraksiyondan sonra analiz edilen türün %9.1'i sulu fazda kalacaktır. Ekstraksiyon bir kez daha yapıldığında bu oran %0.8'e düşecektir.

Dağılım katsayısı eser elementlerin ekstraksiyon verimini tayin etmede önemli bir parametredir. Ayrıca seçimli ekstraksiyon işlemlerinde iki farklı eser elementin birbirinden ayrılmasını ifade eden *ayırma faktörü*( $\alpha$ ) ifadesinde kullanılır [6]:

$$\alpha_{2,1} = D_2 / D_1 \quad (14)$$

Metal şelatları oluşumu ile yürütülen ekstraksiyon sistemlerinde D değerleri genelde pH'ya bağlıdır. O nedenle seçilen uygun bir pH'da ve genel bir şelatlaştırıcı kullanımı ile seçimli ekstraksiyon gerçekleştirilir [36].

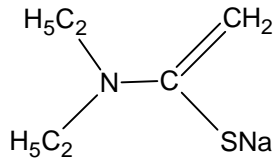
### 1.3.3. Eser Elementlerin Çözücü Ekstraksiyonu

Elementlerin oluşturdukları bazı bileşikler organik çözücülerle kolayca ekstrakte edilebilir. Böyle bileşiklere örnek olarak elementel halojenler ( $I_2$  ve  $Br_2$  gibi), halojenürler ve bazı metal veya ametal oksitleri ( $(HgCl_2, AsCl_3)$  ve  $(OsO_4)$  gibi) verilebilir. Çoğu metal tuzları genelde sulu çözeltide ayrışabilen kuvvetli elektrolitlerdir. İyonik bileşikler doğrudan organik çözücülerle ekstrakte edilemezler. Çünkü yüklü türlerin sudan organik faza transferi yüksek elektrostatik enerji gerektirir. Bu nedenle ekstraksiyon için yük nötralizasyonu gereklidir ve bunu başarmanın en etkili yolu da şelatlaştırıcı ajanların

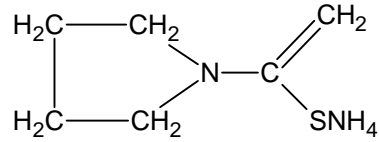
kullanımıdır. Şelatlaştırıcı ajanlar, metal iyonları ile hidrate olmuş su molekülleri ile etkili bir şekilde yer değiştirebilen elektron donör atomlar ve anyonik gruplar içeren organik ayraçlardır [21, 36].

Eser element ekstraksiyonları için yaygın bir şekilde kullanılan şelatlaştırıcı ajanlara aşağıdaki örnekler verilebilir:

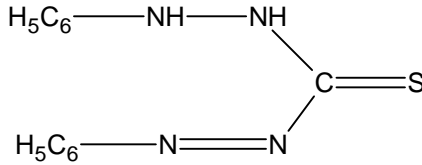
- $\beta$ -diketonlar
- Ditizon (difenil karbazon)
- 8-hidroksi kinolin
- Kupferon
- Ditiyokarbamatlar
- Makrosiklik polieterler (Taç eterler)



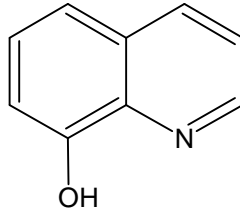
Sodyum dietilditiyokarbamat



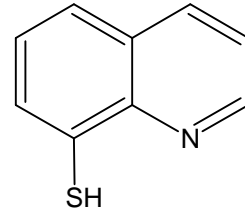
Amonyum pirrolidinditiyokarbamat



Ditizon



8-hidroksikinolin

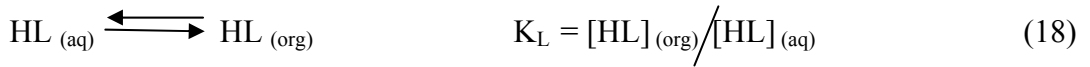
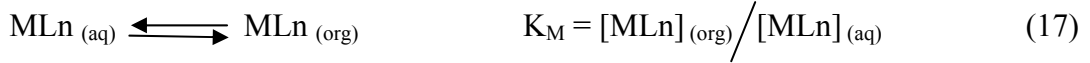
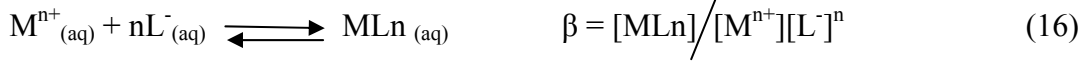
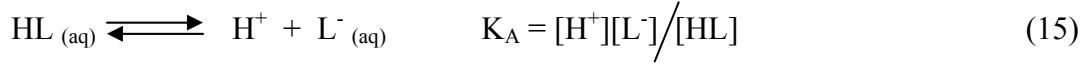


8-merkaptokinolin

Amonyum pirrolidinditiyokarbamat – metil izobutylketon sistemi, eser elementlerin atomik absorpsiyon ile tayinlerinde büyük önem taşır. Diğer ditiyokarbamatların aksine Amonyum pirrolidinditiyokarbamat asidik ortamda daha fazla kararlıdır.

Crown eterler son zamanlarda, özellikle seçimli alkali metallerin toprak alkali metallerin ve nadir toprak elementlerin ekstraksiyonu için geniş ölçüde kullanılmaktadır.

Bir HL ligandı ile  $M^{n+}$  nın ekstraksiyonunda gerekli reaksiyonlar aşağıdaki dengelerle ifade edilir:



$K_A$ : Denge Sabiti

$\beta$ : Kararlılık Sabiti

$K_M$ : Metalin Dağılma Sabiti

$K_L$ : Ligantın Dağılma Sabiti

$K_{eks}$ : Ekstraksiyon Katsayısı

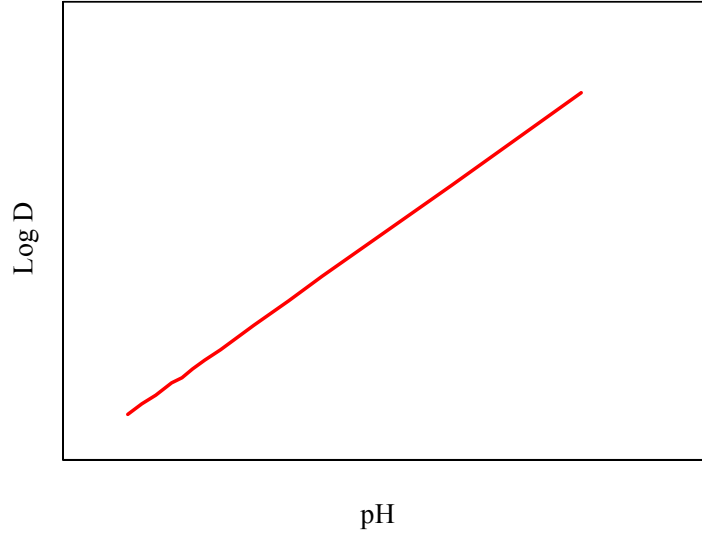
Kararlılık sabiti  $\beta$  aşağıdaki ifade ile açıklanabilir:

$$\beta = D [\text{H}^+]^n K_M K_A^n / [\text{HL}]^n \quad (19)$$

ya da;

$$D = \beta K_M ( [\text{HL}]_{(org)} K_A / [\text{H}^+] K_L ) \quad (20)$$

Ayrıca  $\text{M} + n\text{L} \rightleftharpoons \text{ML}_n$  denklemi için Tüm bu eşitliklerde de görüldüğü gibi dağılma katsayısı, ekstraksiyon esnasında ligand derişimine ve çözeltinin pH'sına bağlıdır. Son yazılan eşitliğe göre  $\log D$ 'nin pH ile doğrusal olarak artması gerekir ve çizilecek bir doğrunun eğimi metal:ligant oranını yani yukarıdaki denklemdeki n'yi verir (Şekil3).



Şekil 3. Log D ile pH arasındaki ilişki

Ayrıca  $M + nL \rightleftharpoons ML_n$  denklemi için eşitlikler türetildiğinde;

$$D = \frac{[ML_n]_o}{[M]_s} \quad K_{eks} = \frac{[ML_n]}{[M] \cdot [L]^n} \quad (21)$$

$$\log D = \log \frac{[ML_n]_o}{[M]_s} \quad \log K_{eks} = \log \frac{[ML_n]}{[M] \cdot [L]^n} \quad (22)$$

$$\log K_{eks} = \log[ML_n] - \log[M] - n \log[L] \quad (23)$$

$$\log D = \log[ML_n] - \log[M] \quad (24)$$

$$\log D + \log[M] = \log K_{eks} + \log[M] + n \log[L] \quad (25)$$

ve sonuç olarak;  $\log D = \log K_{eks} + n \log[L]$  denklemi elde edilir. Bu denkleme göre LogD ye karşı LogL grafiği çizildiğinde grafiğin eğimi M:L oranını belirtir. Doğrunun y eksenini kestiği nokta ise  $K_{eks}$  değerini gösterir [22, 36].

#### 1.3.4. Çözücü Ekstraksiyonunda Maskeleye

Maskeleye teknikleri eser elementlerin ekstraksiyonunda sık sık kullanılır. Örneğin bazı numunelerde (örneğin toprak, sediment, kömür vs.) aşırı miktarda demir varlığı eser seviyedeki elementlerin tayinlerinde girişim yapar. Demirin  $10^3$  mg/L' e kadar bulunduğu



asidik maden sularında yapılan eser element analizlerinde demir girişim yapar. Bunun için maskeleme ajanları kullanılır. Örneğin yüksek demir içerikli maden sularında Mo'in ekstraksiyonu durumunda, eser elementlerin APDC ile direkt ekstraksiyonu, eser elementlerin kısmen geri kazanımına yol açar. Ekstraksiyondan sonra organik faza Fe-APDC kompleksinin oluşumundan dolayı renklidir. Ancak maden suyuna EDTA ilave edildiğinde demirin ekstraksiyonu önemli ölçüde azalır ve Mo'in kantitatif geri kazanımı sağlanır.

Başka bir çalışmada, APDC-MIBK sistemi ile eser elementler şelatlaştırılmadan önce demiri maskelemek için sitrat ve tiron (4,5-dihidroksi benzen-1,3-disulfonik asid)'un etkileri incelenmiştir. Bu çalışma sonunda hem tironla hem de sitratla demir başarı ile maskelenmiş ve eser elementler kantitatif geri kazanılmıştır [22].

### 1.3.5. Çözücü Seçimi

Çözücülerin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri ekstraksiyonun gidişatı açısından önemlidir. Çözücünün yoğunluğu, viskozitesi ve yüzey gerilimi fazların ayrılma hızında etkilidir. Ayrıca çözücünün polaritesi, buharlaşma ısısı, asitlik-bazlık kuvveti ve hidrojen bağı oluşturma kabiliyeti gibi diğer kimyasal ve fiziksel özellikleri de çözücü-çözünen etkileşimleri ve çözücünün karışabilirliğini etkiler. Ayrıca buhar basıncı, kaynama noktası ve kimyasal inertlik çözücü seçiminde önemlidir.

İyi bir çözücü şu özellikleri taşımalıdır:

1. Suda çok az çözünmeli, analiti iyi çözmelidir,
2. Düşük buhar basıncına sahip olmalıdır,
3. Kaynama noktası düşük olmalıdır,
4. Emülsiyon faz oluşturmamalıdır,
5. Su ile faz ayrımı hızlı olmalıdır,
6. Uygun saflıkta bulunabilmelidir,
7. Kimyasal inertlik göstermelidir,
8. Zehirli olmamalıdır.

Bu özelliklere sahip yaygın olarak kullanılan bazı çözücüler ve özellikleri Tablo 1'de verilmiştir [21]:

Tablo 1. Yaygın kullanılan bazı çözücülerin özellikleri

Çözücü	Dielektrik Sabiti	Dipol Moment	K.N. (°C)	Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )	Çözücüsü (Kütlece %)	
					Su içinde	Sulu çözücü
n-Hekzan	1.9	0	68.7	0.66	0.001	0.01
Karbon tetraklorür	2.2	0	76.8	1.58	0.08	0.01
Benzen	2.3	0	80.1	0.88	0.08	0.06
Sikloheksan	2.3	0	80.7	0.78	0.01	0.006
Toluen	2.4	0.4	110.6	0.87	0.05	0.06
m-Ksilen	2.4	0.4	139	0.86	0.01	0.04
Karbon disülfür	2.7	0	46	1.27	0.29	0.005
Dibutil eter	3.1	1.2	142	0.77	0.30	0.19
Diizopropil eter	3.9	1.2	68.4	0.72	0.90	0.60
Dietil eter	4.4	1.2	34.6	0.71	6.90	1.26
Amil asetat	4.8	1.9	142	0.88	0.20	0.90
Kloroform	4.9	1.2	61.1	1.49	0.80	0.97
Bromobenzen	5.4	1.55	156.2	1.49	0.05	0.04
Klorobenzen	5.5	1.6	131.7	1.11	0.05	0.05
Etilasetat	6.4	1.8	77	0.90	7.94	3.01
Tributil fosfat	8.0	3.0	289.0	0.97	0.58	6.4
o-Diklorobenzen	9.9	2.27	180.5	1.30	0.03	0.31
1,2-Dikloroetan	10.4	1.86	83.5	1.25	0.81	0.15
Metilizobutil keton (MIBK)	13.1	2.79	115.7	0.80	1.70	1.90
n-Hekzanol	13.3	1.68	157.5	0.822	0.73	
Sikloheksanol	18.2	2.8	157	0.95	2.30	8.00
Nitrobenzen	34.8	4.0	210.9	1.21	0.21	0.22
Su	78.5	1.85	100	0.977		

Yaygınca kullanılan bazı çözücülerin sudaki çözünürlükleri analitik açıdan oldukça önemlidir. Örneğin MIBK, metal şelatların ekstraksiyonu için yaygın kullanılır ve organik ekstrakt AAS, ICP-OES ya da spektrofotometrik analiz için direkt kullanılabilir. Ancak MIBK suda bağıl olarak diğer çözücülere göre çok fazla çözünür. Dolayısıyla başlangıçta  $V_{aq}/V_{org}$  oranı zenginleştirme faktörünü etkileyecektir. Dolayısıyla sudaki çözünürlük zenginleştirme verimini düşürecektir. Metal şelatların daha iyi bir sulu ortama geri ekstraksiyonu bu problemi ortadan kaldıracaktır. Geri ekstraksiyon aynı zamanda daha ileri zenginleştirme işlemlerine de fırsat verir. Her ne kadar sudaki çözünürlük önemli olsa da

çözücünün metal şelatları çözme gücü de önemlidir. Örneğin  $CCl_4$  suda az çözünmesine rağmen metal şelatları, suda bağlı olarak daha çok çözünen  $CHCl_3$  kadar iyi çözemez. Dolayısıyla  $CHCl_3$ ,  $CCl_4$ 'e göre daha fazla kullanılır. Tablo 2'de çeşitli çözücülerle yapılan önderiştirme çalışmaları gösterilmiştir [22].

Çözücü seçimi bir sonraki kantitatif analiz için kullanılan bazı metotlarla uyumlu olmalıdır. Örneğin eser elementlerin kantitatif tayini için NAA kullanılıyorsa, nötron ışınlamasından önce numunenin genelde kuruluğa kadar buharlaştırılması gerekir. Buharlaştırma işlemi kullanılan çözücüye bağlıdır, dolayısıyla çözücünün ortamdaki kolayca uzaklaşması gerekir. Organik ekstraktlarda mevcut elementlerin direkt AAS ile tayinlerinde, çözücünün iyi yanma özelliğine ve düşük viskoziteye sahip olması gerekir. Alevlenmeyen klor içeren çözücüler AAS'de uygun değildir. Bu nedenle, bu çözücülerdeki metal şelatlar sık sık geri ekstraksiyonla başka bir sulu çözeltiye alındıktan sonra AAS ile ya da ICP–AES ile analiz edilirler. UV-Vis ile yapılan analizlerde böyle bir sorun yoktur.

Tablo 2. Çözücü ekstraksiyonu yöntemiyle yapılan bazı ön deriştirme çalışmaları

Element	Kompleksleştirici	Çözücü	pH	Analiz Yöntemi*
Hg	1,10-fenantrolin Timol mavisi	$CHCl_3$	5.2–7.0	UV, AAS
Au, Ag	$Br^-$	MIBK	-	FAAS, GFAAS
Hg	Ditizon	Sikloheksan	-	GFAAS
Mn(II)	Cyanex 302	Formaldoksim	6.5	UV-Vis
Ag, Cd, Co, Cu, Fe, Ni, Pb, Zn	APDC, NaDDC	$CHCl_3$	4–4.5	GFAAS
Ag, Bi, Cd, Cu, Fe, Mo, Pb, Sb, Zn	APDC	MIBK	-	FAAS
Fe, Ni, Cr, Mn	PMDC	MIBK	4	FAAS

\* UV : Ultraviyole Spektrometrisi  
 GFAAS : Grafit Fırınli Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi  
 FAAS : Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi  
 AAS : Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi  
 UV-Vis : Morötesi ve Görünür Bölge Spektrometrisi

### 1.3.6. Ekstraksiyon Kinetiği

Şelat bileşiklerinin ekstraksiyonunda önemli bir faktör de, fazlar arasındaki temas süresidir. Fakat bu konuda yapılan çalışmalar ilginç olmakla beraber sayıca azdır. Ekstraksiyon çalışmalarında denge hemen elde edilemez. Ancak dengenin kurulması için gereken zaman ekstraksiyon şartları ile değiştirilebilir. Ekstraksiyon kinetiği hakkında yapılacak çalışmalar, ekstraksiyon işlemi hakkında faydalı bilgiler verebilir. Ekstraksiyon oranı sistemde yer alan kimyasal reaksiyonların oranına bağlı olacaktır. Ekstraksiyonda en yavaş basamak, şelat bileşiklerinin oluşumudur. Ancak ekstraksiyon sabiti büyük olan şelat bileşikleri daha kolay ekstrakte edilebilir. Fakat bu durum pratikte her zaman mümkün olmayabilir. Şelat bileşiklerinin ekstraksiyon oranı, pH'nın bir fonksiyonudur. Ekstraksiyon oranı genellikle pH'nın artması ile artar. Eğer element sulu fazda dikkate değer şekilde hidrolize ya da polimerize olursa, pH'daki artış ekstraksiyonun yavaşça aşağı kayması ile sonuçlanır. Diğer önemli faktör ise reaktif derişimidir. Reaktif derişiminin artması ile ekstraksiyon oranı artmaktadır. Ekstraksiyon oranı organik çözücünün doğasına bağlıdır. Çeşitli çözücülerdeki reaktiflerin dağılma sabitleri ile ekstraksiyon oranlarının kıyaslaması yapıldığında, dağılma sabiti düşük olan çözücülerle daha hızlı ekstraksiyon yapılır. Reaktif, çözücüde daha az çözüldüğünde hızlı bir ekstraksiyon olmaktadır. Ekstraksiyon oranı sulu çözeltilerde maskeleyici maddelerin varlığında genelde azalırken, bazen de sulu fazda polimer yapılı bileşikler oluşabilir ve böylece ekstraksiyon oranında azalma dikkati çeker. Ayrıca sıcaklık arttıkça dengeye ulaşmak için gerekli zaman azalır [6, 37, 38].

### 1.3.7. Elektrolitlerin Etkisi

Elektrolit etkisi (salting-out), çözücü ortamına elektrolit ilavesi ile oluşan değişimdir. Bu özellik komplekslerin ekstrakte edilebilirliğini büyük ölçüde artırmaktadır. Salting-out reaktifinin fonksiyonu, kütle hareketi ile kompleks derişiminin artması olup, ekstraksiyonu iyileştirme etkisi gösterir. Elektrolit çözeltilerindeki farklılıklar, kompleks oluşumuna katkıda bulunan iyonların aktiflik katsayısına bağlıdır [37]. Şelat bileşiklerinin ekstraksiyonu sulu fazdaki elektrolitlerden oldukça etkilenir. Bu tuzların etkisi için çeşitli sebepler vardır. Fakat bu etkileri daha önceden tahmin etmek güçtür. Kullanılan tuzların anyonu yapıya bağlanarak ekstrakte edilebilir veya tuz susuzlaştırma reaktifi olarak hareket

eder ve böylece şelat bileşiklerinin oluşumuna yardım eder. Diğer önemli faktör sulu fazın ve onun iyonik gücünün dielektrik sabitindeki değişimdir ve sonuçta denge sabitinde değişim meydana gelir. Çünkü reaktifin ayrışma sabiti, oluşan kompleksin kararlılık sabiti, reaktif ve ekstrakte edilen kompleksin dağılma sabitlerinde değişim meydana gelir. Tuzların oluşturduğu etkilerin sebebi çoğu durumda deneylerle araştırılmaktadır. Tuzlar genelde örneği çözmek için veya nötralize etmek için kullanılan sülfürik, nitrik ya da hidroklorik asitin anyonları ve metal arasındaki reaksiyon ile oluşturulur. Bazen de örnek türün bir tuzunun oluşumundan meydana gelir. Gerçekte deneysel veriler tuz etkisinin reaktife, ekstrakte edilen elemente, çözücüye ve tuzun cinsine bağlı olduğunu göstermektedir. Neticede uygun tuzların birçoğu (klorürler, nitratlar, sülfatlar, perkloratlar) şelat bileşiklerinin ekstraksiyonunu değiştirmektedir. Belli durumlarda tuz etkisi göz önüne alındığında tuzlu çözeltilerden ekstraksiyon, ayırmayı artırmada veya ekstraksiyonun seçiciliğini artırmada kullanılabilir [38].

### **1.3.8. Ekstraksiyon Yöntemlerinin Sınıflandırılması**

Organik çözücülerle bileşiklerin ekstraksiyonu birçok farklı kimyasal yöntemleri içermektedir. Şelat kompleksleri nötral, katyonik ve anyonik olarak sınıflandırılabilir. Tüm bu türlerde koordinasyonu doymuş ve doymamış da olabilir. Bu nedenle ekstraksiyon yöntemlerinin klasik sınıflandırması zordur. Yapılan sınıflandırmalar ise ekstraksiyonda kullanılan reaktiflerin benzerliği üzerine temellendirilir. Kullanılan reaktif tipine göre ekstraksiyon üç gruba ayrılabilir:

- 1- Nötral reaktiflerle ekstraksiyonlar,
- 2- Asidik reaktiflerle ekstraksiyonlar,
- 3- Bazik reaktiflerle ekstraksiyonlar [27, 38].

Birbiri ile karışmayan çözücüler arasındaki dağılma dengelerine dayanan üç tip ayırma işlemi vardır. Bunlar; Basit ekstraksiyonlar, Tam ekstraksiyonlar ve Ters akım ekstraksiyonudur.

#### **1.3.8.1. Basit Ekstraksiyonlar**

Karışımındaki bir türün dağılma oranı makul ölçüde büyük (diğer türlerinkinin 5-10 veya daha fazla katı ise) ve diğer türlerin dağılma oranı oldukça küçük ( $<0.001$ ) ise,

ekstraksiyonla basit, hızlı ve kantitatif şekilde ayırma yapılabilir. Analit içeren çözelti, birçok defa yeni çözücü ile ard arda ekstrakte edilir. Sıradan bir ayırma hunisi kullanılır, analiz tamamlandığında hunide orijinal çözelti ve ekstrakt kalabilir.

### **1.3.8.2. Tam Ekstraksiyonlar**

Tam ekstraksiyonla, bir karışımdaki dağılma oranı nispeten küçük olan bir bileşeni (<1) dağılma oranları sıfıra yaklaşan bileşenlerden ayırmak mümkün olur. Bu tip ekstraksiyonda organik çözücünün otomatik olarak damıtılmasını, yoğunlaşmasını ve sürekli olarak sulu tabakadan geçirilmesini sağlayan Soxhlet ekstraksiyon cihazı kullanılır. Böylece bu cihazla taze çözücü ile birkaç yüz ekstraksiyona eşdeğer bir ekstraksiyon bir saat veya daha az bir sürede fazla bir dikkat gerektirmeden yapılabilir.

### **1.3.8.3. Ters Akım Ekstraksiyonu**

Yapılan çalışmalarla ard arda yüzlerce ekstraksiyonun yapılmasını sağlayan otomatik düzenekler geliştirilmiştir. Bu aletlerle fraksiyonlama, ters akım prensibine göre olur. Burada bir seri farklı basamaklarda iki fazın taze kısımları arasında dağılma meydana gelir. Tam bir ekstraksiyonla, ters akım tekniği arasındaki fark, tam ekstraksiyonda sadece bir fazın taze kısımlarının kullanılıyor olmasıdır. Ters akım metodu ile dağılma oranları hemen hemen aynı olan bileşenlerin ayrılması mümkün olur.

## **1.4. Makrosiklik Bileşikler**

### **1.4.1. Makrosiklik Bileşiklerin Tanımı**

En az dokuz atomdan oluşan ve bunların en az üçü donör karakterli olan halka sistemlerine “makrosiklik bileşikler” adı verilir. Makrosiklik halkada yer alan hetero atomlar, oksijen, azot, kükürt ve nadir de olsa fosfor, arsenik, selen ve silisyum gibi atomlardır [39]. Makrosiklik bileşiklerin koordinasyon bileşikleri arasında önemli bir yeri vardır. Yapısal olarak incelendiklerinde, merkezde elektropozitif atomları bağlayabilen hidrofilik bir kavite (boşluk) ve dışta da hidrofobik karakter gösteren esnek bir yapının olduğu görülür [39]. Makrosiklik bileşikler anyon ya da katyon bağladıklarında belli konformasyonel değişikliklere uğrarlar.

Makrosiklik bileşikler yalnızca porfirin ve korrin halkasından ibaret değildir. Bunların dışında da çok önemli makrosiklik yapılar mevcuttur. Örneğin ftalosiyanimler, kriptantlar, rotaksenler, kaliksarenler, porfirazinler, podantlar, polieterler, politiyoeterler, poliaminler ve daha birçok bileşik grubu bu sınıfta yer alır. Önemli makrosiklik yapılardan olan polieterler, politiyoeterler ve poliaminler çok ilginç ve farklı iyon bağlama özellikleri göstermektedirler. Özellikle polieterler alkali ve toprak alkali metal katyonlarına karşı kuvvetli ilgi gösterirler. Bu sebeple biyolojik sistemlerde iyon taşınması ile ilgili çalışmalarda “iyon taşıyıcı molekül” olarak kullanılırlar [40].

Tıpkı basit yapılı çok dişli ligandlarda olduğu gibi makrosiklik ligandlarda da metal katyonunun iyon-dipol etkileşimiyle makrosiklik halkadaki donör atomlara bağlanabileceği moleküler bir kavite mevcuttur. Bu kavitenin büyüklüğü (çapı) makrosiklik yapıda yer alan atomların sayısıyla doğru orantılıdır. Makrosiklik birim dört tane donör atom bulundurduğu zaman oniki - onyediy üyeli makrosiklik halkalar, beş donör atom bulundurduğu zaman onbeş-yirmibir üyeli ve altı donör atom bulundurduğu zaman da onsekiz-yirmibeş üyeli makrosiklik bileşikler meydana gelir [41].

Makrosiklik bileşikler, alkali, toprak alkali ya da geçiş metalleriyle kompleks oluştururken “sert-sert, yumuşak-yumuşak etkileşimi” ne uygun hareket ederler. Makrosiklik halkada yer alan donör atomların sert ya da yumuşak olma özelliğine bağlı olarak yine sert veya yumuşak asitler olan metal katyonları ile tercihli etkileşimleri söz konusudur. Buradaki sertlik kavramı, asitlerin ve bazların her ikisi için, elektronları çekirdek tarafından kuvvetle tutulan ve elektron göçü güç olan, başka bir deyişle polarlaşabilirliği düşük olan atom, molekül veya iyonları tanımlamaktadır. Benzer şekilde yumuşak kavramı da, elektronları çekirdek tarafından kuvvetle tutulmayan ve elektron göçü kolay olan, polarlaşabilirliği yüksek olan atom, molekül veya iyonları tanımlamaktadır [42].

Makrosiklik ligand kimyası, biyolojiyle alakası dışında diğer branşlarla da ilişkilidir. Yapılan çalışmalar neticesinde elde edilen gelişmeler, metal-iyon katalizörleri, organik sentezler, metal-iyon ayrımı ve analitik metodlar konusunda önemli katkılar sağlamıştır. Endüstriyel, medikal ve diğer alanlarda kaydedilen gelişmeler de göz ardı edilemez [43].

Makrosiklik bileşiklerin oluşumu için ortamda bulunan katyonların, reaksiyon verimini büyük ölçüde etkilediği tespit edilmiştir. Düz zincir halindeki polieterik bileşiğin reaksiyon ortamında bulunan katyon ile kompleks oluşturarak reaksiyonun ikinci adımını teşkil eden halka kapanmasını sağlayan bu olaya “templeyt etki” denilir [44-46].

Curtis, Bush ve Linday azot içeren makrosiklik bileşiklerin sentezi ve başlıca ilk sıra geçiş elementleri ile oluşturdukları kompleksler üzerine çalışmışlardır [47]. Pedersen, Frensdorff ve Izatt ise oksijen içeren makrosiklikler kimyası üzerinde araştırma yaptıkları literatürde bildirilmiştir. Bu araştırmacılar, çeşitli makrosiklik komplekslerin yapılarını, termodinamik özelliklerini ve kation-makrosiklik kompleksleşme reaksiyonlarını incelemişlerdir [48].

#### **1.4.2. Makrosiklik Bileşiklerin Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonlardaki Kullanımları**

Taç eterler son zamanlarda, özellikle seçimli alkali metallerin toprak alkali metallerin ve nadir toprak elementlerin ekstraksiyonu için geniş ölçüde kullanılmaktadır. Literatürde benzo15-taç-5, benzo18-taç-6, 18-taç-6, dibenzo-18-taç-6, disiklohegzano-18-taç-6 benzo21-taç-7, benzo24-taç-8, vb bileşiklerle yapılan çalışmalar mevcuttur [49-63].

#### **1.5. Morötesi – Görünür Bölge (UV-Vis) Spektroskopisi**

Ultraviyole ve Görünür Bölge Spektroskopisi (UV-Vis), ışının bir bileşik tarafından absorplanması sonucu bileşik moleküllerinin elektronik enerji seviyeleri arasındaki elektron geçişleri temeline dayanan bir spektroskopi tekniğidir. Ultraviyole spektrometreleri ise, genellikle ultraviyole ve görünür bölge absorpsiyonlarını (200-1000 nm) kaydeden cihazlardır. Bu bölgedeki ışın, infrared ışınlardan daha düşük dalga boylu, dolayısıyla daha yüksek frekanslı ve daha büyük enerjili ışınlardır. Gözle görünür spektrum bölgesi olan 400-800 nm dalga boyundaki ışını absorplayan bileşikler insan gözüne renkli olarak görünürler, ki bu renk aslında absorplanan dalga boylarının tamamlayıcı (komplementer) rengi niteliğindedir. Birçok bileşiğin spektrumunda ultraviyole bölgesinde kuvvetli absorpsiyon bantları mevcuttur. Dolayısıyla, bazı bileşiklerde bu bantlar gözle görünür bölgenin (beyaz ışık spektrumunun) mor ucuna kadar uzanabilmektedir. Morun beyaz ışıktan çıkarılması, geriye tamamlayıcı renkleri bırakır ve bu nedenle, pek çok organik bileşiğin rengi sarı-turuncu arasındadır. 400 nm' den 800 nm'ye doğru yavaşça ilerleyen absorpsiyon, bileşiğin renginde sarı, turuncu, kırmızı yeşil, mavi, mor ve siyaha varan bir değişikliğe yol açar [2,64,65].

Ultraviyole ve görünür bölge moleküler absorpsiyon spektrometride sıfırdan başlayarak maksimum  $10^5$  düzeylerine kadar varan molar absorptivite gözlenir. Belirli



bir pik için,  $\epsilon'$  nin büyüklüğü ilgili türün yakalama etki kesitine ve enerji-absorplayan geçişin gerçekleşme olasılığına bağlıdır.  $\epsilon$  ile değişkenler arasındaki ilişki;

$$\epsilon = 8.7 \times 10^{19} P.A \quad (26)$$

olarak gösterilmiştir. Burada P geçiş olasılığı ve A hedef bölgenin  $\text{cm}^2$  olarak kesit alanıdır. Tipik organik moleküllerin elektro-kırınımı ve X-ışını teknikleriyle belirlenen alanları yaklaşık olarak  $10^{-15} \text{cm}^2$  olup, bunların geçiş olasılığı da sıfırla bir arasında değişir. Kuantum mekaniğine göre olası geçişlerde P değerleri 0.1 ile 1 arasında olup, bunlar kuvvetli absorpsiyon bantlarına yol açarlar ( $\epsilon_{\text{max}} = 10^4\text{-}10^5 \text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ). Molar absorptiviteyi  $10^3$ ' den daha küçük olan pikler, düşük şiddetli olarak sınıflandırılır. Bunlar, genellikle yasaklanmış geçişlerden kaynaklanır ve gerçekleşme olasılığı 0.01' den azdır [2, 66].

### 1.5.1. Absorpsiyon Yapan Türler

Ultraviyole ve görünür bölgelerde ışın ( $h\nu$ ) absorplayan bir iyon veya molekül (M), önce uyarılmış hale gelir. Uyarılan tür ( $M^*$ ),



bu halde, yaklaşık  $10^{-8}$  saniye kadar kalır ve absorpladığı ışın enerjisini, ortama vererek temel haline döner. Bir türün absorpladığı enerjiyi ortama vererek temel haline dönmesi olayına durulma (relaksasyon) denir. Durulma olayı, absorpsiyon yapan türün parçalanmasıyla da sonuçlanabilir. Buna da “fotokimyasal reaksiyon” denir. Uyarılan tür, bunlardan başka floresans ışınlar veya fosforesans ışınlar yayarak da temel haline dönebilir. Uyarılmış taneciklerin ( $M^*$ ) ömrü çok kısa olduğu için, herhangi bir andaki konsantrasyonu ihmal edilecek kadar azdır. Bundan başka relaksasyon sırasında açığa çıkan temel enerji, bazen ölçülemeyecek kadar küçüktür. Bu nedenle absorbans ölçülmesi (fotokimyasal parçalanma hariç) üzerinde ölçüm yapılan maddeyi çok az etkiler.

Bir maddenin absorplaması, bağ elektronları üzerinden gerçekleşir. Bu nedenle her absorpsiyon piki üzerinde çalışılan maddenin kimyasal bir bağını temsil eder. Buna göre moleküler absorpsiyon spektroskopisi, madedede bulunan fonksiyonel grupları tespit etmede kullanılır. Bütün bunların da ötesinde, ultraviyole ve görünür bölge spektroskopisi yardımıyla absorpsiyon yapan maddeler kantitatif olarak tayin edilebilirler. Böyle kantitatif tayinlerde elektronik geçişlerden yararlanılır. Elektronik geçişler üç temel gruba ayrılır. Bunlar;

1.  $\sigma$ ,  $\pi$  ve n elektron geçişi
2. d ve f elektronları geçişi
3. Yük aktarma kompleksleri elektronları geçişidir.

$\sigma$ ,  $\pi$  ve n geçişleri daha çok organik bileşiklerde görülür. Bir  $\sigma$  orbitalindeki elektron, sıklıca tutulmuş bir elektrondur ve uyarılma için daha fazla enerjiyi gerektirir, ki bu enerji çok kısa dalga boylu ultraviyole ışın bölgesine (uzak ultraviyole) düşer. Bu bölge birçok spektrometrenin inceleme alanı dışında kalır. Bununla birlikte, karşılaşılan bazı uyarılmalar, nispeten daha gevşek olan n ve  $\pi$  elektronlarına ilişkin uyarılmalardır, ki bunlar da genellikle “yakın ultraviyole” bölgesinde gözlenir [64].

### 1.5.2. Ultraviyole Görünür Bölge (UV-Vis) Spektrofotometreleri

Ultraviyole spektrofotometreleri genel olarak ışın kaynağı, dalga boyu ayırıcıları (filtre veya monokromatör), numune kabı, dedektör ve okuma düzeneği kısımlarından oluşur. Bu cihazlar 190 nm ile 1000 nm arasındaki dalga boyu skalasında çalışmaktadır. Tipik olarak bant genişlikleri 2-8 nm arasındadır. Genel olarak hepsinde değiştirilebilir tungsten (görünür bölge), ve hidrojen veya döteryum lambalar (UV bölge) bulunur. UV-Vis spektrofotometreleri yapılarına göre iki kısıma ayrılır.

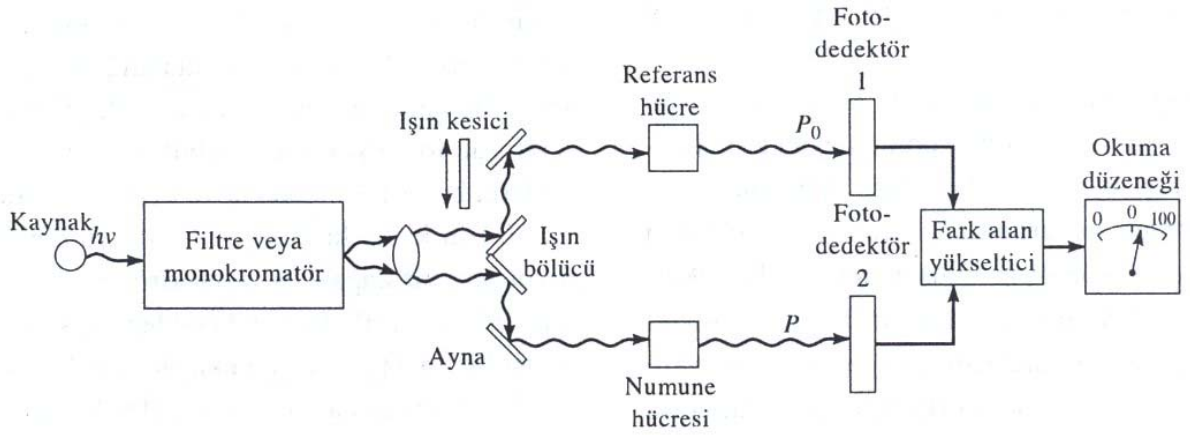
1. Tek ışın demetli spektrofotometreler
2. Çift ışın demetli spektrofotometreler

Çalışmamızda ift ışın demetli UV-Vis spektrofotometre kullanılmış olup çalışma ilkeleri aşağıda belirtilmiştir.

#### 1.5.2.1. Çift Işın Demetli Spektrofotometreler

Çift ışın demetli cihazlar tek ışın demetli cihazlara göre hem optik, hem de elektronik yönden daha karışıktırlar (şekil 4).

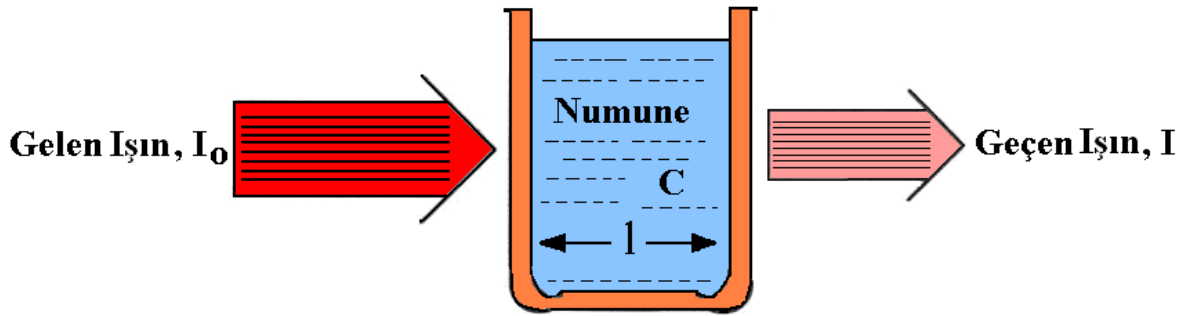
Işın kaynağı hidrojen ve volfram (tungsten) lambalardır. Cihazda iki tane Littrow prizması bulunur. Monokromatör ıkış aralığından gelen ışın demeti ışın demeti blcsnde ikiye ayrılır. Ayrılan demetlerden birisi krden öteki de numuneden geçerek ayrı ayrı detektöre ulaşırlar. Detektörler arasındaki akım farkı yazıcıdan absorpsiyon veya geçirgenlik olarak okunur [64].



Şekil 4. Çift ışın demetli UV-Vis spektrofotometresi

### 1.6. Işının Absorpsiyonu ve Lambert-Beer Kanunu

Bir maddenin çözeltisinden tek dalga boylu bir ışın geçirilirse, bu ışının bir kısmı madde tarafından absorplanır ve ışın çözeltiden şiddetinden bir miktar kaybederek çıkar (Şekil 5). Bunun sonucu çözeltiyeye  $I_0$  şiddetinde giren ışın, çözeltiyi  $I$  şiddetinde terk eder. Başka bir deyişle çözeltiden geçen ışının şiddeti  $I_0$ 'dan  $I$ 'ya düşmüş olur. Buna göre ışının çözeltiden geçme oranı  $I/I_0$  olur.



Şekil 5. Işının numune tarafından absorpsiyonu

Işının moleküller tarafından absorpsiyonu ile ilgili iki kural vardır. Bunlar; Lambert ve Beer kanunlarıdır [64].

Bu iki kanunun birleştirilmesi ile ortaya çıkan Lambert-Beer kanunu, ışığın absorpsiyonunu ile ilgili şu temel prensibi ortaya koymuştur:

Işın geçiren bir ortam tarafından absorplanan radyasyon enerjisinin oranı gelen ışının şiddetinden bağımsızdır. Bir çözültiden geçen radyasyon enerjisinin şiddeti, numunenin bulunduğu hücrenin genişliğinin artması ile (ışın yolunun artması ile) veya numunenin konsantrasyonunun artması ile logaritmik veya üstel bir biçimde azalır. Bu ifade;

$$I = I_0 10^{-\epsilon l c} \quad (28)$$

eşitliği ile verilir. Burada;

$I_0$  = Çözeltiye giren ışığın şiddeti

$I$  = Çözeltiden çıkan ışığın şiddeti

$\epsilon$  = Molar absorptivite katsayısı ( $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ )

$l$  = Hücre genişliği veya ışın yolu

$C$  = Çözeltinin konsantrasyonudur.

Yukarıda verilen eşitliğin her iki tarafının (-) eksi logaritması alınırsa aşağıda verilen eşitlik elde edilir.

$$\text{Log} \frac{I_0}{I} = \epsilon l C \quad (29)$$

Bu eşitlikte  $\text{Log} \frac{I_0}{I}$  oranına absorbans denir ve  $A$  ile gösterilir. Buna göre eşitlik;

$$A = \epsilon l C \quad (30)$$

şekline dönüşür. Bu bağıntıdan çıkarılabilecek bazı önemli sonuçlar vardır:

1. Absorbans, çözültiden geçen ışın demetinin şiddetinin azalması ile artar.
2. Absorbans, ışının çözelti içinde aldığı yolun artması ile artar.
3. Absorbans, absorpsiyon yapan taneciklerin konsantrasyonunun artması ile artar.

### 1.6.1. Lambert-Beer Kanununun Kabulünden Gelen Gerçek Sapmalar

Bu kanun üç temel kabul üzerine kurulmuştur.

1. Kullanılan ışın teorik anlamda tek dalga boyludur.

2. Çözelti saydam ve homojendir.
3. Çözeltide bulunan tanecikler elektriksel olarak birbirlerini etkilemezler. Elektriksel etkileşimler net yüklerle olduğu gibi dipoller vasıtasıyla da olur. Bu nedenle, çözücü molekülleri hariç öteki molekül ve iyonların çok seyreltik ve 0.01 M'ın altında olması gerekir. Yük dağılımı bozulan bir taneciğin absorplama kabiliyeti çok değişir.

Birkaç istisna ile, bir maddenin absorpsiyonu ışın demetinin geçtiği yolun uzunluğu ile doğru orantılıdır. Buna karşılık, bu ışın yolu sabit olsa bile konsantrasyon ile absorpsiyon arasındaki doğru orantıdan bir çok hallerde sapmalar görülür. Bunlar, tayin edilecek numunenin çok derişik olması, numune ile aynı ortamda bulunan diğer unsurların konsantrasyonlarının derişik olması, numune çözeltisinin kırılma indisinden kaynaklanan hatalar gibi durumlardır. Bunlara Lambert-Beer kanununun kabulünden gelen gerçek sapmalar denir. Diğer sapmalar ise konsantrasyon değişimi ile ilgili olan kimyasal sapmalar ve instrümantal sapmalardır [64].

## **1.6.2. Konsantrasyon Değişimleriyle İlgili Sapmalar**

### **1.6.2.1. Kimyasal Sapmalar**

Analizi yapılan maddede asosiyasyon, disosiyasyon, floresans ve fosforesans gibi olaylar meydana geldiği veya analizi yapılan madde, çözücüyle etkileştiği zaman absorpsiyon ölçümlerinde Lambert-Beer kanunundan sapmalar görülür [64].

### **1.6.2.2. Instrümantal Sapmalar**

Instrümantal sapmalar çeşitli kaynaklardan gelebilir. Bunlar başlıca [64]; cihaza giren gerilimin (potansiyelin) düzgün olmaması, ışın kaynağının hatalı olması, dedektör sisteminde bir arıza olması, cihazın içinde kaçak ışınların olması, monokromatörün hatalı olması, slit aralığının iyi ayarlanmamasıdır.

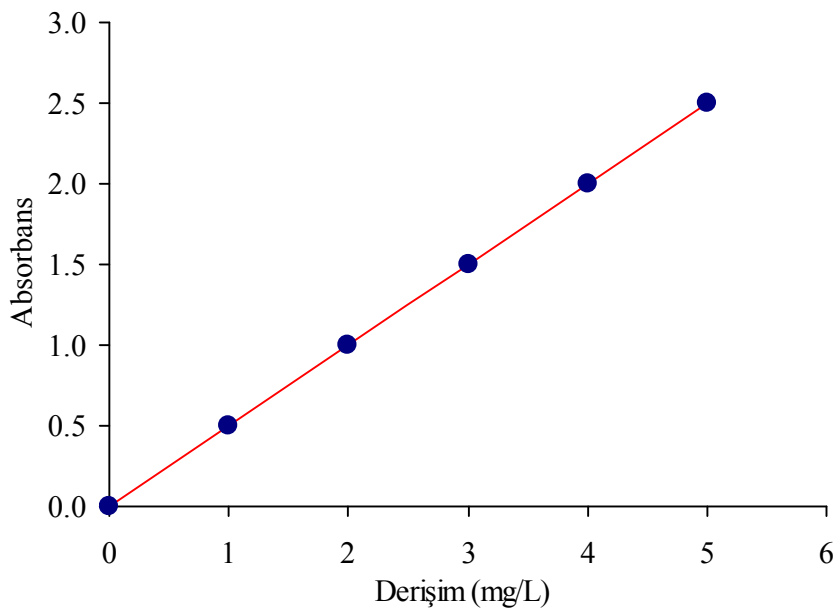
## 1.7. Ultraviyole-Görünür Bölge Spektrometrisi ile Analiz

Ultraviyole-Görünür Bölge Spektrofotometrisi ile analiz, bilinen standartların verdiği absorbans ile örneğin verdiği absorbansın karşılaştırılması ilkesine dayanır. Eğer örneğin matrisi standartın matrisine benziyor ise kalibrasyon grafiği (ayar doğrusu) yöntemiyle, bu mümkün olmuyor ise Standart Ekleme Yöntemi ile analiz yapılır.

### 1.7.1. Kalibrasyon Grafiği (Ayar Doğrusu) Yöntemi

Lambert-Beer kanununa göre belli bir ortamda belli derişimlerdeki çözeltilerin ışın absorpsiyonları derişimleri ile doğru orantılıdır. Hatta absorpsiyon ideal bir ortamda optimum derişim aralığında birebir orantılı olabilir. Ancak pratikte böyle ortamlar bulmak pek mümkün olmadığından her çalışma için o anki çalışma şartlarına uygun çalışma grafiği çizilir. Çalışma grafiği belli bir derişim sınırına kadar absorbansla doğru orantılıdır. Belli bir derişimden sonra doğrusallık bozulur. Doğrusal aralık o andaki çalışma şartlarına bağlıdır [64, 67].

Çalışma eğrisi çizmek için derişimi bilinen bir seri standart çözelti hazırlanır. Cihaza kör numunesi verilerek çözücü, su ve ligant gibi etkenlerden gelen absorbans sıfırlanır. Daha sonra standartların absorbansları ölçülür. Şekil 7'deki gibi absorbansa karşı derişim grafiği çizilir.

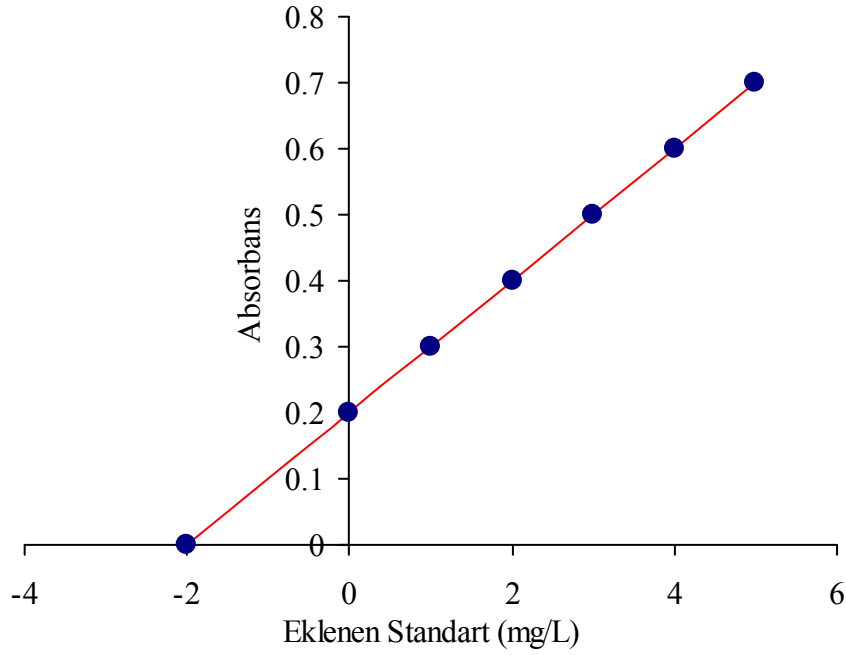


Şekil 6. Kalibrasyon grafiği

Bu yöntemin analizde kullanılabilmesi için standartların içinde bulunduğu ortam açısından örneğe benzemesi gerekir. Bazen örneğin standarda benzemediği durumlarda seyreltme veya skala genişletilmesi yöntemlerine başvurulabilir. Bunların da yeterli olmadığı durumlarda standart ekleme yöntemi uygulanır.

### **1.7.2. Standart Ekleme Yöntemi**

Örnek ortamının (matriksinin) standart ortamına benzetilemediği veya örnek derişiminin tayin sınırına yakın olduğu durumlarda kullanılır. Bunun için bir seri ölçülü balona belli ve aynı miktarlarda veya hacimlerde örnek konur. Daha sonra biri hariç diğerlerine belli miktarlarda artan oranlarda analiz elementlerinden eklenir ve bütün ölçülü balonlar aynı hacme tamamlanır. Burada ilk eklenen standardın verdiği absorbans örneğin verdiği absorbansın (standart eklenmeyen) iki katı olacak şekilde seçilmesine dikkat edilmeli ve diğer standartlarda bu oranlarda artacak şekilde ilave edilmelidir. Daha sonra Şekil 8'deki gibi eklenen derişimlere karşı alınan absorbans değerleri grafiğe geçirilir. Bu noktalar bir doğru oluşturacak şekilde birleştirilip elde edilen doğru derişim eksenini kesecek şekilde uzatıldığında bulunan nokta örneğin seyreltilmiş derişimini verir. Orijinal örnek derişimine geçmek için seyreltme oranı ile çarpılır. Bu yöntemle ortam benzetmesi yapılarak birçok bozucu etki giderilse de matriks etkisini tam olarak önleyemez. Bu durumda tayin edilecek element matriks açısından saf olan başka bir ortama alınır [68,69]. Bu noktada daha önce bahsedilen zenginleştirme (ön derişirme) yöntemlerinden faydalanılır.



Şekil 7. Standart ekleme yöntemi

## 1.8. Verilerin Değerlendirilmesinde Genel Kavramlar

### 1.8.1. Gözlenebilme Sınırı (LOD)

Genel olarak % 95 ihtimalle belirlenebilen element derişimi ( $\mu\text{g/mL}$ ) veya miktarıdır. Tanık ya da buna yakın derişimdeki bir çözelti için bulunan değerlerin standart sapmasının iki veya üç katıdır. Çalışmamızda LOD değeri standart sapmanın 3 katı alınarak belirlenmiştir.

### 1.8.2. Tayin Sınırı (LOQ)

Gözlenebilme sınırı yukarıda anlatıldığı şekilde de verilebilmesine rağmen tekrarlanabilirlik bu derişimlerde genelde düşük olduğundan, sağlıklı ölçümler için tayin sınırı standart sapmaya eşdeğer derişimin 5 veya 10 katı alınır. Bu değer için önemli ölçüt, kabul edilebilir bir bağıl standart sapma değeridir [70,71]. Çalışmamızda LOQ değeri standart sapmanın 10 katı alınarak belirlenmiştir.



### 1.8.3. Doğrusal veya Dinamik Aralık

Tayin sınırı ile eğriselliğin başladığı (duyarlılığın azaldığı) aralık olarak kabul edilir. Doğrusal aralığın geniş olması eser ve yan bileşenlerin aynı anda ya da aynı çözültide tayin edilmelerini sağlar. Doğrusal aralığın dar olması ve çalışılan örneğin gerektirmesi durumunda standart sayısı artırılarak eğriye uygun bir fonksiyon bulunup eğrisel bir alanda da çalışmak mümkündür [72,73].

### 1.8.4. Sandell Duyarlılığı

1 cm'lik ışın yolu olan bir sistemde 0.001 A değerine sahip olan bir çözülti için mililitresinde ilgili bileşiğin mikrogram sayısı Sandell Duyarlılığı olarak tanımlanır [74].

### 1.8.5. Tekrarlanabilirlik (Kesinlik)

Aynı numune için paralel sonuçların birbirine yakın olma özelliğidir. Ortalama değerden ( $\bar{X}$ ) sapma şeklinde tanımlanır. Standart sapma (s); bağıl standart sapma ( $s/\bar{X}$ ), yüzde bağıl standart sapma (varyasyon katsayısı)  $s/\bar{X}.100$  olarak da verilir. % bağıl standart sapma (%BSS) farklı ortalama değerleri olan verilerin karşılaştırılmasında oldukça yararlıdır [75]. Optimizasyon parametrelerinin tekrarlanabilirlikleri standart sapma (s) kullanılarak değerlendirilmiştir.

### 1.8.6. Doğruluk

Alınan sonuçların gerçek değere olan yakınlığının bir ifadesidir. Mutlak doğru değer bilinmediği için analiz sonuçlarının doğruluğu, birçok laboratuarda değişik yöntemlerle analizi yapılmış uluslararası sertifikalı standartlarla veya tekrarlanabilirliği yüksek, bilinen bir yöntemle karşılaştırılır. Birçok yöntem arasındaki uyumun veya tekrarlanabilirliğin yüksek olması güveni artırsa da sonuçların doğruluğunu ispatlamaz [76].

### 1.8.7. Güven Sınırı

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

$$GS = \bar{X} \pm ts / \sqrt{N} \quad (31)$$

eşitliği ile verilir. Burada GS; güven sınırı, t; ölçüm sayısına bağlı olarak belirli güven aralıklarında hesaplanmış değer, N; ölçüm sayısı, s ise N ölçüm için standart sapmadır [77]. Gerçek numunelere iç standart testleri, gerçek numunelerin analizi ve standart referans maddelerin analizi çalışmalarında ölçüm sonuçlarının belirsizliği % 95 (k=2) güven seviyesinde yukarıdaki formüle göre hesaplanmıştır

## 1.9. Altın

### 1.9.1. Genel Bilgiler

Altın, yumuşak, parlak sarı renkte metalik bir elementtir. Altının parlak sarı rengi, asitlere karşı dayanıklılığı, doğada serbest halde bulunabilmesi ve kolay işlenebilmesi gibi özellikleri, insanların ilkçağlardan beri ilgisini çekmiştir. Altın, parlak sarı rengi ve ışıltısıyla göz alan çok ağır bir metaldir. Üstelik kolay kolay tepkimeye girmeyen çok kararlı bir element olduğu için havadan ve sudan etkilenmez. Bu yüzden hiçbir zaman paslanmaz, kararmaz ve donuklaşmaz. Bir başka özelliği de saf haldeyken çok yumuşak olmasıdır. Bu nedenle kolayca dövülerek biçimlendirilebilir. Altın bütün bu özellikleriyle tarih boyunca en değerli metallere sayılmıştır [78].

Tarihte bilinen kayıtlara göre Mısır hükümdarları zamanında M.Ö. 3200 yıllarında, altın darphanelerde eşit boyda çubuklar halinde çekilerek para olarak kullanıldı. Altın Latince *Aurum* kelimesinden gelmektedir.

Peru'da M.Ö. 2000 yılına ait altın ziynet eşyaları kalıntılarında rastlanmış olup, Amerika kıtasındaki Aztekler ve İnkaların da altına tutkun oldukları bilinmektedir.

Altına önem veren eski medeniyetler arasında; Yunanlıları, İranlıları, Makedonyalıları, Asurları, Sümerleri ve Lidyalıları saymak yerinde olur. M.Ö. 550 yıllarında Lidya Kralı Krezos, altını para olarak (sikke) bastırması ve altının para olarak

basılması ile de ticaret artmıştır. Şehirler zenginleşmiş ve dünya yeni bir refah dönemine girmiştir.

Türk boylarında İskit ve Sormatların (M.Ö. 1000) milli kahramanları konu alan altın toka yapımında ileri oldukları bilinmektedir. Dördüncü ve dokuzuncu yüzyıl aralarında ise altın kase, vazo işçiliğinde en güzel örnekleri vermişlerdir. Bu eserlerden bir kısmı New York, Morgan koleksiyonunda teşhir edilmektedir. Türkler müslümanlığı kabul ettikten sonra altından eşya yapımını azaltmışlardır. Altın eşyayı sadece süs olarak kullanmışlardır.

Altın, dünyanın geniş bir bölümünde düşük konsantrasyonlarda bulunur. Kalaverit ( $Au_2Te_4$ ), silvanit ( $Au_2Ag_2Te_6$ ) ve krennerit ( $Au_8Te_6$ ) mineralleri olduğu gibi bakır ve kurşun minerallerinde de eser miktarları bulunabilir. Volkanik kuvarsların içinde, akarsuların kumlu yataklarında toz ve metalik halde bulunur.

Altının bazı özelliklerini (kullanış gayesine göre) değiştirmek için çeşitli alaşımları yapılır.

#### Altın-gümüş alaşımları

- % 75 altın, % 25 gümüş alaşımı yeşil renkte olup mücevher yapımında kullanılır.
- % 40 altın % 60 gümüş alaşımı beyaz renkte ve serttir.

#### Altın-nikel alaşımı

Mücevher yapımında kullanılan beyaz altının esasını teşkil eder. Bu alaşımda % 80 altın, % 16 nikel, % 3 çinko ve % 1 bakır kullanılır.

#### Altın-bakır alaşımı

Para basımında yaygın olarak kullanılır. Kolayca işlenebilir.

#### Altın-palladyum alaşımı

Kolayca işlenebilir. En fazla sertlik gösterenler % 60-65 palladyum ihtiva edenlerdir. Düşük sıcaklıklardaki yüksek direnci sebebiyle potansiyometre yapımında kullanılır.

Element olarak, periyodik cetvelin 1B alt gurubunda bulunan altının; kimyasal sembolü, Au, atom numarası 79, atom ağırlığı 196,967, özgül kütlesi 19,3, erime ısısı 1063 °C tır. Sarı renkli çok kolay dövülebilen ve şekil verilebilen, elektriği iyi ileten ve çok inert özellikte bir metaldir. Altının bazı fiziksel, kimyasal ve atomik özellikleri Tablo 3 de verilmiştir [79].

Tablo 3. Altının bazı fiziksel kimyasal ve atomik özellikleri

Temel özellikleri	
Sembölü	Au
Atom numarası	79
Element serisi	Geçiş metalleri
Grup, periyot, blok	1B, 6, d
Görünüş	Metalik sarı
Atom kütlesi	196.966569(4) g/mol
Elektron dizilimi	Xe 4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>1</sup>
Enerji seviyesi başına Elektronlar	2, 8, 18, 18, 32, 1
Fiziksel Özellikleri	
Maddenin hali	Katı
Yoğunluk	19.3 g/cm <sup>3</sup>
Sıvı haldeki yoğunluğu	17.31 g/cm <sup>3</sup>
Erime noktası	1337.33 K, 1064.18 °C, 1947.52 F
Kaynama noktası	3129 K, 2856 °C, 5173 F
Erime ısısı	12.55 kJ/mol
Buharlaşma ısısı	324 kJ/mol
Isı kapasitesi	25.418 (25 °C) J/(mol·K)
Atom özellikleri	
Kristal yapısı	Kübik
Yükseltgenme seviyeleri	3, 1
Elektronegatifliği	2.54 Pauling ölçeği
İyonlaşma enerjisi	890.1 kJ/mol
Atom yarıçapı	135 pm
Atom yarıçapı (hes.)	174 pm
Kovalent yarıçapı	144 pm
Van der Waals yarıçapı	166 pm
Diğer özellikleri	
Elektrik direnci	22.14 nΩ·m (20°C'de)
Isıl iletkenlik	318 W/(m·K)
Isıl genleşme	14.2 μm/(m·K) (25°C'de)
Ses hızı	2030 m/s
Mohs sertliği	2.5
Vickers sertliği	216 MPa
Brinell sertliği	2450 MPa

Altın, estetik görünümü ve eşsiz fiziksel özellikleri sebebiyle yalnızca endüstri ve sanat için önemli bir metal değil, aynı zamanda kalıcı eşya ve yatırım aracı olarak ta önemli değere sahiptir.

Yerkabuğu ortalama olarak 5 ppb, deniz suyu ise 0.008-4 ppb civarında altın içerir. Deniz suyundaki bu içerik lokasyona göre 0.001 ile 44 ppb aralığında farklılık gösterir. Yeryüzü ve yeraltı sularında da durum deniz suyundaki gibidir[78].

Altın doğada genellikle saf halde, gümüş ve diğer metallerle alaşım halde ve tellüritler halinde bulunur. Doğada bulunan altın-gümüş alaşımına elektum adı verilir. Diğer altın mineralleri nadirdir. Altın genellikle demir sülfürleri, gümüş, arsenik, antimon ve bakır mineralleri ile birlikte bulunur. Doğada altın volkanik kuvarsların içerisinde kapanım olarak ve akarsu plaserlerinde serbest olarak bulunmaktadır

#### Ticari Uygulamaları:

Kıymetli soy metaller alımında ve satışında troy ons veya kg kullanılır. 1 kg 32.15 troy ons'a eşittir. Troy ağırlık sistemi 480 tanenin troy onsunu esas almıştır. Bu miktar 31.1 gram veya 20 penny ağırlığa karşılık gelmektedir. 1 troy ons ayrıca 1.097 avoirdupois onsa eşittir.

Altın için saflık, alaşım içindeki altın metalinin alaşım kütesine oranıdır. Binde olarak ifade edilir. Örnek; 1000 saf altın saf altındır yani % 100 altındır(1 gram da 1000 miligram altın vardır). Ticari olarak kullanılan külçe altın (Gold bullion) en az 995 veya daha yukarı saflıktadır.

Altın saflığını göstermenin diğer bir yolu altın saflığının 24 rakamını % 100 tam saf altın olarak kabul eden ayar (karat) sistemidir. Bu sistemde 24 ayar (24 A) altın, 1000 saflıktadır. Yani saf altındır. Aynı şekilde 14 A altın, 14/24 veya % 58.5'tur.

#### 1.9.2. Özellikleri ve Kullanım Alanları

Altın işlenebilir bir metaldir. Özellikleri arasında korozyon direnci, iyi yansıtıcılık, sülfürlenmeye ve oksitlenmeye karşı direnç, iyonlaşma serbestisi, belirli özellikleri geliştirmek için diğer metallerle kolay alaşım yapılabilmesi, yüksek elektrik ve ısı iletkenliği sayılabilir [78].

Alerji yaratan bir madde olmayıp ayrıca üzerinde leke tutmaz (kararmaz). Külçe altın imalatın da daha çok % 99.95-% 99.98 Au ihtiva eden genel rafine altın kullanılır.

Altın, son yıllarda artan bir oranda elektronik sanayinde de kullanılmaktadır. Özellikle baskılı devrelerde, bağlantı elemanlarında, anahtarlarda ve minyatür devrelerde çok kullanılmaktadır. Elektronik cihazlar düşük gerilim ve akımlar kullandığından dolayı yukarıda adı geçen parçaların üzerinde lekeler bulunmamalı ve bu parçalar cihazın ömrü açısından kimyevi ve metalurjik olarak kararlı kalmalıdır.

Yüksek saflıktaki altın porselen (china) ve camın yüzeyini kaplamak için, geniş bir sıcaklık aralığında kararlı seçici bir ışık süzgeci için cam üzerine ince film olarak, elektrik fırınlarında sıcaklık kontrolünü yapmak için kullanılan sigortalarda, X-Ray cihazında hedef olarak, donma noktası standardı olarak, vacum-tight basınç kaynaklarda yüksek ergime lehim malzemesi olarak, kimyasal ekipmanın astarında, fosfor bronzunda veya nikel gümüş alaşımında kaplama (cladding) malzemesi olarak, radyo-frekans devreleri ve bağlantı yaylarında, dışılıkte ve dekoratif amaçlarla kullanılır.

Altın kızılötesi radyasyonun iyi bir yansıtıcıdır. Bu sebeple altın filmleri ısı radyasyonunda, kurutma cihazlarında ve büyük binaların ısı yalıtımlı pencerelerinde kullanılır.

Elektrolitik altın kaplamalar dekoratif amaçlarla ve kızılötesi yansıtıcılarda kullanımına ek olarak korozyon ve lekelenmeye karşı dirençli olmaları sebebiyle elektrik uygulamalarında çok yaygındır. Elektronik kafes tellerinde ikinci emisyonun önlenmesinde, çeşitli direnç terminallerinde düşük gürültülü iç bağlantı sağlanmasında, titreşim yapan ve esnek bir yapıya sahip olan parçalarda kaplamanın yapışması ve esnekliğinde, bağlantılarda alçak ve kararlı bağlantı dirençlerinde, alçak katot akkor deşarjında, kapasitif akım ağırlık kaybında ve alçak-ems gürültü voltajında kullanılır.

Elektrolitik kaplamada iletken metalin kaplanması istenmeyen kısımlarının örtülmesinde (stop-off) de kullanılır.

Silikon transistörleri ve tümleşik devre parçalarının terminallerinin yapımında bunların belirli bölgeleri üzerine altın buharı püskürtülür. Küçük çaplı saf altın teller, harici devrelerde veya kurşun iskeletlerdeki elektrik bağlantıları için sıcak-basma bağı olarak kullanılır. Altın ve silikon veya germanyum alçak sıcaklık ötektikleri oluştururlar ve bu saf altının silikonla birlikte ısıtılarak yarı iletkeni temele veya terminallere bağlayacak lehim üretmek için kullanılır. Alçak sıcaklıklarda ergiyen altın-kalay ötektik önalaşım da aynı amaçlar için kullanılabilir.

Diğer lehim dolgu metalleri altın ile birlikte "N" tipi yarı iletkenler için antimon, "P" tipi yarı iletken için indiyum ihtiva eder.

Ateşte pişirilmiş altının organometalik bileşikleri, porselen ve camısı mamullerin dekorasyonunda kullanılır. Kimyevi soy altın diskleri kimyasal proses ekipmanlarında kullanılır. İyi korozyon ve aşınma direncinden dolayı 70 Au-30 Pt alaşımı boşluklarına selüloz asetat fiberlerin yerleştirildiği rayon (suni ipekli kumaş) "Spinnerett"lerde kullanılır. Ancak son yıllarda (platin) Pt-10 Rh (Rohyum) alaşımı bu altın alaşımının yerini almaktadır.

Altından diğer endüstriyel uygulamalarda da faydalanılmaktadır. Elektrik bağlantı elemanlarında, yarı iletken endüstrisinde, ince tel bağlantılarda, tümleşik ince film devre şebekeleri için vakum birikimli filmlerde veya kaplamalarda, jet motor parçalarının birleştirilmesinde sert lehim alaşımları olarak, soğuk işlemden (sıvı helyum sıcaklığının altında) ve sıcak işlemden (1300 °C üzerinde) kullanılmaktadır.

Altın alaşımlarından, Au-Ag-Cu-Pt-Pd alaşımları iyi mekanik özelliklere sahip olmaları, soy olmaları, orta seviyedeki ergime sıcaklığı ve uygun yaşlandırma direnci sebebiyle dişçilikte kullanılır. Toplumsal alışkanlık, kullanışlı renkler, lekeye ve korozyona karşı yüksek direnç ve uygun mekanik özellikler sebebiyle Au-Ag-Cu (sarı) altınları ve Au-Ni-Cu-Zn (beyaz ve güneş rengi) altınları kuyumculukta, gözlük çerçevelerinde ve yüzüklerde tercih edilir. Bu tür altın alaşımları küçük elektrikli cihazlarda da kullanılır.

Yaklaşık % 70 Au ihtiva eden altın gümüş alaşımları (genellikle yüzde birkaç platin de ihtiva eder) oksitlenmeye ve sülfürlenmeye karşı yüksek dirence sahip olmaları ve diğer özellikleri sebebiyle alçak devre elektrik bağlantılarında kullanılır.

Saf altın, elektrolitik birikimle elde edilir ve bu metal rodyum ve palladyum gibi yüzey kaplama maddesi olarak; gümüşün korozyona uğradığı çevre şartlarında belirli yüksek frekans iletkenlerinde kullanılır.

Elektrolitik birikimli altın, önemli miktarlarda P tipi elektrik bağlantılarının yüzey kaplamasında kullanılmaktadır.

Altın alaşımları görünüşün önemli olduğu durumlarda elektrolitik birikim yoluyla ziynet eşyaları üzerine ve diğer maddeler üzerine kaplanır. Bazı durumlarda birkaç kat altın ve diğer metal tabakaları birikim yapılır ve eşya hemen ısıtılarak difüzyonla bir alaşım oluşturulur.

Saf altının nitrik, sülfürik, hidroklorik asitlere ve diğer birçok koroziv maddelere karşı yüksek dirence sahip olmasına karşın kimya sanayinde kullanımını sınırlıdır. Bunun sebepleri halojenlerin hissedilir derecedeki etkileri, yumuşaklığı nispeten düşük ergime

sıcaklığı ve yüksek fiyatıdır. Buna karşılık altın bazen küçük kalorimetrelerde ve korozyon dirençli lehim malzemesi olarak kullanılmaktadır.

### 1.9.3. Üretim Yöntemi-Teknoloji

Altın üç yolla elde edilir. Birincisi, direkt olarak birincil kaynaklar kullanılmak suretiyle altın cevherlerinden, diğeri ikincil kaynaklardan yapılan üretimdir (rafine bakır ve diğeri temel metallerin üretiminde yan ürün olarak). Üçüncü yöntem ise altın hurdalarının yeniden değerlendirilmesi ile yapılan üretim şeklindedir. Ancak bu yöntem direkt bir üretim yöntemi sayılmayıp bir (re-cycling) geri dönüşümü ifade eder [78].

Altın cevherlerinin zenginleştirilmesinde gravimetrik yöntem, flotasyon ve otomatik ayıklama yöntemleri kullanılmaktadır. Gravimetrik yöntem altının serbest ve iri taneli olması durumunda (plaser tipi yataklar) tercih edilmekte, flotasyon da serbest, ince taneli altın veya altın içeren sülfürlü, tellürlü minerallerin konsantrelerini elde etmekte kullanılmaktadır. Boyut küçültme sırasında altın içeren tanelerle gangin (bir maden cevherini saran değersiz madde) kolay ayrıldığı durumlarda ise otomatik ayıklama yöntemlerine başvurulmaktadır.

Altının ekstraksiyonu öncesi, malzemenin karakterine bağlı olarak, oksitleyici kavurma, klorlama, aglomerasyon vb. çeşitli ön işlemlerde gerekli olabilmektedir. Örneğin arsenopirit, stibnit, pirotin ve pirit minerallerinin bir ya da birkaçını içeren cevher ve konsantrelere 600 °C altındaki sıcaklıklarda oksitleyici kavurma uygulanarak demir sülfür minerallerinin hematite dönüşmesi sağlanmaktadır. Klorlamanın amacı, altın cevherlerinde bulunması mümkün karbon veya hümik asidin oksitlenmesini sağlayarak siyanürleme sırasında oluşan altın-siyanür bileşiklerinin karbonlu bileşikler tarafından soğurulmasını önlemektir. Yığın öncesi uygulanan aglomerasyon işlemi ise yığını oluşturan cevher tanelerinin düzgün dağılımını sağlamakta ve liç çözeltisinin yığının her tarafına ulaşabilmesi sonucu liç veriminde bir artışa neden olmaktadır.

Altının ekstraksiyonu konusunda uygulanmakta olan birim işlemler amalgamasyon, klorlama ve siyanürleme olmak üzere başlıca üç kısımda incelenebilir. Ayrıca, asidik ortamda tiyoüre (veya benzeri çözücüler) liçi konusunda da çeşitli araştırmalar halen sürdürülmektedir.



### 1.9.3.1. Amalgamasyon

En eski yöntemlerden birisi olan amalgamasyon altının civa ile  $AuHg_2$ ,  $Au_8Hg$  vb. bileşikler oluşturabilme özelliğine dayanmakta ve genellikle de gravimetrik yöntemle zenginleştirilmiş konsantrelere uygulanmaktadır. Bu yöntemin uygulanabilmesi için cevherde civa ile tepkimeye giren arsenik, antimon, bizmut ve sülfürlü minerallerin bulunmaması ve altın yüzeylerinin de temiz olması gerekir.

Civanın çok toksik bir bileşik olması nedeniyle bu yöntemle altın üretimi giderek önemini yitirmektedir.

### 1.9.3.2. Klorldama

Bu yöntem ilk kez 1848 yılında arsenikli cevherler için kullanılmıştır. Bu uygulamada yıkama yoluyla ortamdan ayrılan altın, çeşitli çöktürme yöntemleri ile kazanılmaktadır. Yöntem, bir ön kavurma işlemini takiben, sülfürlü ve tellürlü cevher ve konsantrelere uygulanabilmektedir.

### 1.9.3.3. Siyanürleme

Altının seyreltik KCN çözeltilerinde çözüldüğü ilk kez 1846 yılında L. Elsner tarafından belirlenmiştir. Altının kazanılması amacı ile yöntem J.S. Mac Arthur tarafından geliştirilmiş ve bu konuda ilk patent 1887 yılında İngiltere’de alınmıştır. Bu yöntem, altın içeren taneciklerin çok ince olması (50  $\mu m$ ) veya tenörün çok düşük olması nedeniyle yerçekimi ve/veya flotasyonla zenginleştirme yapılmaması durumlarında kullanılmaktadır. Bu amaçla uygulamada kullanılan siyanür çözeltisinin derişimi genellikle 0.25-0.50  $kg/m^3$  su arasında olmaktadır.

Siyanürleme tepkimesi aşağıda verilen denklemlle ifade edilmektedir. Bu tepkimeden de anlaşılacağı gibi



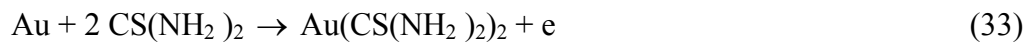
çözünmesinin gerçekleşebilmesi için oksitleyici bir ortam gerekmektedir. Ayrıca, çözeltiliye kireç veya sodyum hidroksit ilave edilerek pH'nın 10-11 arasında olması sağlanmakta ve öldürücü bir gaz olan HCN oluşması engellenmektedir.

Siyanürleme uygulaması yapılmadan önce cevher veya konsantre mineralojik analize tabi tutularak safsızlıkların karakterinin ayrıntılı olarak belirlenmesi gerekir. Zira kısmen oksitlenmiş As, Sb, Zn, Fe ve Cu sülfürlerin siyanür tüketme, karbonlu bileşiklerin metal siyanürleri soğurma ve organik maddelerin de liç çözeltisindeki çözünmüş oksijeni tüketme özellikleri vardır. Ayrıca, yükseklik ve azalan sıcaklıkla kullanılabilir oksijenin azalmasından ötürü liç hızında bir azalma olması da söz konusudur.

Siyanürleme liç prosesi, siyanür çözeltilerinin çok zehirli olmasına karşın, ekonomik bakımdan en fazla tercih edilen yöntemdir.

#### 1.9.3.4. Tiyöüre Liçi

Son yıllarda siyanürleme yöntemine alternatif olarak tiyöüre liçi konusunda yoğun araştırmalar yapılmaktadır. Asidik ortamda tiyöürenin altınla katyonik bir kompleks oluşturmasına dayanan bu yöntemde asit olarak HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve HNO<sub>3</sub> denenmiştir. Liç olayının gerçekleşebilmesi için uygun bir oksitleyici gerekmektedir. Oksitleyici olarak Fe<sup>3+</sup>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, formamidin disülfür, çözünmüş oksijen, ozon ve KMnO<sub>4</sub> üzerinde durulmuştur. Sonuçta en uygun kombinasyonun H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + Fe<sup>3+</sup> olduğu anlaşılmıştır. Genel Çözünme Tepkimesi;



şeklinde ifade edilmektedir.

Asidik ortamda tiyöüre liçinin siyanürlemeye kıyasla en önemli avantajları, liç hızının yaklaşık 12 kez daha fazla olması ve çözücünün toksik ve korozif olmamasıdır. Ancak, oksitleyici olarak kullanılan Fe<sup>3+</sup> iyonları ve ortamda bulunan bazı safsızlıkların tiyöüre ile kompleks oluşturmaları tiyöüre tüketimini artırmakta ve yöntemi ekonomik bakımdan olumsuz yönde etkilemektedir.

Tiyöüre çözeltilerinden altının kazanılması amacı ile aktif karbon yüzeyine soğurma, solvent ekstraksiyonu (IBP ve bis (2-ethylhexy) fosfat) kuvvetli asidik katyon değiştirici reçineler (zirkonyum fosfat ve molibden ferrosiyandır) ve elektrolitik indirgeme yöntemleri

üzerinde araştırmalar yapılmıştır. Ancak, bu çalışmalar henüz uygulamaya yönelik bir boyut kazanmamıştır.

#### **1.9.4. Altın Tayin Metotları**

Genel olarak, altın tayin metotları iki başlık altında incelenebilir. Bunlardan birincisi, altın cevherinin asit karışımları ile özünürleştirildikten sonra direkt olarak AAS ve ICP-AES gibi cihazlarla ölçülmesine dayanır. Bu metotta herhangi bir zenginleştirme işlemi uygulanmaz. Ama, genelde altın mikrogram mertebesinde ortamda bulunduğundan ve ortam matriksi çok karışık olduğundan bu yöntemin uygulama sahası pek geniş değıldir.

İkinci metot ise, altın cevherinin asit karışımlarında özünürleştirilmesinin den sonra veya altın içeren ortam eğer sulu bir sistemse (deniz suyu, dere suyu, vs.) direkt olarak bir zenginleştirme metodunun sisteme uygulanmasına ve hemen ardından da AAS ve ICP gibi cihazlarla ölçülmesine dayanır. Bu zenginleştirme metotları;

1. Sıvı-Sıvı Ekstraksiyon Metodu
2. Fire Assay (Küpelasyon) Metodu

##### **1.9.4.1. Sıvı-Sıvı Ekstarksiyon Metodu**

Bu metot hem sulu ortamlara hem de cevher ve toprak gibi katı numunelere kolaylıkla uygulanabilir. Yönteme göre altın içeren numune 2-4 mol L<sup>-1</sup> HCl li ortamda Amonyum pirrolidin ditiyokarbamat (APDC) ile kompleks yaptırıldıktan sonra metil izobutil keton (MİBK) ile çalkalanarak organik faza çekilir ve zenginleştirme işleminden sonra MİBK fazı AAS ile ölçülerek numunedeki altın miktarı tespit edilir [80].

##### **1.9.4.2. Fire Assay (Küpelasyon) Metodu**

Bu yöntem sadece katı numunelere uygulanabilir. Bu metot, cevherin 1000 °C de indirgeyici (Potosyum Hidrojen Tartarat (KHC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>)), yükseltgeyici (Potasyum Nitrat (KNO<sub>3</sub>)) ve ergitici (Sodyum Tetraboraks (Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>) ve Sodyum Karbonat (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)) reaktiflerle reaksiyona sokulup altının PbO' den elde edilen bir kurşun düğmesi içinde toplanması prensibine dayanır. Daha sonra kurşun düğmesi içindeki altın, kurşun

düğmesinin PbO şeklinde bir fırında uçurulmasından sonra, kral suyu ile çözülerek bir AAS ile ölçülür [81].

### 1.9.5. Çevre ile İlgili Sorunlar ve Standartlar

Doğada bulunan altının çevreye etkisi söz konusu değildir. Ancak üretim safhasında uygulanan siyanür liçinin çevreye kötü etkisi söz konusudur [78].

Altının;

- a) 15.5 ila 19.5 arasında değişen özgül ağırlığı, (Bu özelliği ile yerkabuğunun 5. ağır elementidir)
  - b) Yüksek fiziksel ve kimyasal dayanıklılığı, (Doğada genellikle sabit halde bulunur ve çok nadir hallerde ve sadece Tellür (Te) ile mineral oluşturur)
  - c) Civa ile amalgam oluşturabilmesi,
  - d) Alkali siyanür çözeltisi içinde çözünebilmesi,
- gibi özellikleri insanlar için yalnızca tercih sebebi olmamış, uygulanabilecek elde etme yöntemlerinin de temelini oluşturmuştur.

#### 1.9.5.1. Altının Üretiminde Prosesin Çevresel Değerlendirilmesi:

Genelde çok ince boyutlu altını işleyecek maden üretim tesisi, temel olarak cevher hazırlama ünitesi, siyanür liç ve adsorpsiyon ünitesi, sıyırma ve altın kazanma ünitesi olmak üzere 3 ana bölümden oluşmaktadır. Ayrıca proses atıklarının depolandığı atık baraj ünitesi de çevre yönünden önemlidir.

Cevher hazırlama ünitesinde mevcut olan öğütme işleminde değirmenler, oldukça fazla gürültülü çalışan aletlerdir. Yapılan tesis dizaynında, değirmen ünitesinin kapalı ve ayrı bir binada inşa edilmesi ve böylece diğer ünitelerde çalışan işçileri ve çevreyi etkilememesi çözüm olarak düşünülebilir.

Siyanür liç ünitesinde çevre yönünden siyanürün en tehlikeli olduğu hal proses suyu ve çamuru içerisinde bulunan serbest siyanürün (CN<sup>-</sup>) hidrojen siyanür (HCN) gazına dönüşüp havaya yayılmasıdır. Bu durum sadece asidik ortamlarda söz konusu olabilmektedir. Sodyum siyanür asidik şartlarda parçalanarak liç etme özelliğini kaybetmektedir. Bu nedenle altın siyanür liçi daima alkali ortamda yapılır. (pH:11-12)

Genellikle kireç ilavesi ile sağlanan bu ortamda HCN gazı oluşması mümkün değildir. Ortamın pH değeri hem öldürücü gaz oluşması hem de çözeltme işleminin verimi açısından çok önemlidir. Proses pH'ı sık aralıklarla ölçülmelidir. Ayrıca havadaki HCN miktarı da özel detektörlerle kontrol edilmelidir.

Tesisten çıkan atıkların çevreye zarar vermeden depolanmasını sağlamak ve/veya sıvı kısmın tekrar tesise geri gönderilmesini temin etmek için yapılması gerekli atık barajları tüm prosesin önemli bir bölümünü oluşturur. Atık barajları malzemeyi emniyetli bir şekilde içinde tutabilmeli ve gölette biriken siyanürü doğal olarak bozundurabilmelidir.

Barajın emniyeti için:

- Barajın dizaynı ve stabilitesi
- Taşmaların önlenmesi için su balansı payı
- Baraj haznesinden yeraltı suyuna sızıntıların kontrolü sağlanmalıdır.

Herhangi bir nedenle atık barajının yapılamadığı tesislerde veya baraja çevreden gelen su miktarının fazla olması nedeniyle barajdan çevreye bu fazla suyun akıtılmasını gerektiren hallerde kimyasal kökenli siyanür arıtma yöntemleri uygulanmaktadır.

Atık barajları ya düz bir alanda set oluşturarak veya bir dere yatağının üzerinde inşa edilen seddeler şeklinde yapılırlar. Artıklar gölet depolama haznelere (rezervuar) sulu çamur halinde borularla taşınırlar ve genelde ana baraj gövdesinin üst kısmından depolama sahasına atılırlar. Sulu çamur içerisindeki katılar, tana çapı ve yoğunluğa bağlı olarak baraj gölü içerisinde toplanıp bir gölet oluşturur.

Siyanür prosesinde siyanürün hem zehirleyici hem de ekonomik değerinin oluşu, baraj gölünde toplanan siyanür solüsyonunun çevreyi kirletmesini önlemek amacıyla tesise kapalı devre halinde geri gönderilerek kullanılmasını gerekli kılar. Baraj gölünde zamanla birikecek zayıf çözelti içinden siyanürün bertaraf edilmesi doğal bozundurma (Natural Degradation) yöntemiyle gerçekleştirilir. Son yıllarda kimyasal kökenli bazı yeni yöntemlerin uygulanması başlamakla birlikte eski bir yöntem olan doğal bozundurma halen dünyanın pek çok ülkesinde bu amaçla kullanılan en yaygın metottur.

#### **1.9.5.2. Çevre Standartları**

Altın madenciliğinde kullanılan kimyasallar ve atıkların herhangi bir çevre sorunu yaratmalarını önlemek üzere madencilik faaliyetleri öncesinde, sırasında ve sonrasında hazırlıklı olunması ve dikkatli davranılması gerekmektedir. Bunu sağlamak için, dünya

madenciliğinde en iyi çevre yönetimi ilkeleri doğrultusunda çevresel etki değerlendirmesi, çevresel yönetim sistemi (ISO 14001), atık yönetimi, acil durum, vb yönetim planları önceden hazırlanmaktadır. Atıkların, çevreye ve insan sağlığına zarar vermeyecek biçimde depolanmaları için iki temel ilke kapsamında atık yönetimi planlanmaktadır:

#### 1. Doğal Bozundurma

Buharlaştırmanın yağıştan yüksek olduğu iklimlerde uygulanır. Malzeme, atık havuzlarına yayılarak güneş ışınlarının ultraviyole etkisiyle bozunmaya terk edilir. Atık havuzu, tabanı ve yanlarından çevreye sızmayı önleyecek şekilde kil ve jeomembran ile takviye edilir. Pratikte, bu iki malzemenin üst üste serilmesi halinde sıfır sızdırmazlık sağlandığı kabul edilmektedir.

#### 2. Kimyasal Bozundurma

Yağışın buharlaşmadan yüksek olduğu iklimlerde uygulanır. Siyanürlü çözelti, kapalı ortamda çeşitli kimyasal maddelerle muamele edilerek bozundurulur. Bozundurma sonucunda çıkan atık çözelti alıcı ortama boşaltılabilir.

Dünya altın madenciliğinde, doğal bozundurma uygulanan atık havuzlarında depolanacak atıklar için hiçbir limit değer söz konusu değildir. Kimyasal bozundurma sonrasında çıkacak atık suların alıcı ortama (yüzey ve yeraltı suları) boşaltılmasında limit değerler konulmaktadır (Tablo 4).

Tablo 4. Alıcı ortama atık deşarjı dünya standartları (mg/L)

	ABD <sup>1</sup>	KANADA <sup>2*</sup>	DÜNYA BANKASI <sup>3</sup>
CNT	0,2(WAD)	2'ye kadar	1
As	-	0,010	1
Cd	0,05	0,010	0,1
Cr	-	0,050	1
Cu	0,15	0,050	0,1
Fe	-	0,300	2
Hg	0,001	0,001	0,002
Pb	0,3	0,050	0,6
Sb	-	-	-
Zn	0,75	0,20	1

\* Eyaletlere göre değişmektedir, En yüksek ve en düşük değerler alınmıştır,  
CN-T: Toplam siyanür; WAD: Zayıf asitte çözünen siyanür, Kaynak: 1) US EPA, 1988 [82]; 2) Higgs, 1995 [83]; 3) World Bank, 1994 [84];

### 1.10. Altın'ın Zenginleştirilmesine Yönelik Literatürde Bildirilen Teknikler

Elçi ve arkadaşları 2 mol L<sup>-1</sup> HCl' li ortamda altın, platin ve palladyum'u 0.5 mol L<sup>-1</sup> KI ile holojen kompleksleri oluşturulduktan sonra Amberlit XAD-7 reçinesi üzerinde biriktirilerek zenginleştirmiştir. Daha sonra Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi (F-AAS) ile tayin etmişlerdir. Yöntemin bağıl standart sapması <9 % olarak bulunmuştur [85].

Şentürk ve arkadaşları 2 mol L<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub> ortamında altının dietilditiyokarbamat ile kompleksini oluşturduktan sonra Amberlit XAD-2000 reçinesi üzerinde biriktirilmiş ve daha sonra asetonda 2 mol L<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub> ile sıyrılmıştır. Ölçümler Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi ile yapılarak değerlendirilmiştir. Tayin limiti, bağıl standart sapma ve zenginleştirme faktörü sırası ile, 16.6 µg L<sup>-1</sup>, <6 % ve 200 olarak bulunmuştur. Yöntem su, toprak ve cevher örneklerine uygulanmıştır [86].

Tüzen ve arkadaşları pH 4 de Dowex M 4195 reçinesi üzerinde Au(III) ü %95 den daha büyük bir geri kazanım yüzdesi ile katı faz ekstraksiyonu yöntemi ile zenginleştirip Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi (A-AAS) ile tayin etmişlerdir. Sıyırma çözeltisi olarak H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 4M NH<sub>3</sub> karışımı kullanılmıştır. Tayin limiti, bağıl standart sapma ve zenginleştirme faktörü sırası ile, 1.61 µg L<sup>-1</sup>, <5 % ve 31 olarak bulunmuştur. Yöntem su, toprak ve sediment örneklerine uygulanmıştır [87].

Tavakoli ve arkadaşları pH 6.5'da altın ve paladyumu 1,8-diamino-4,5-dihidroksi antrakinin ile kompleksleştirdikten sonra Triton X-114 yüzey aktif maddesini kullanarak bulutlanma noktası ekstraksiyonu yöntemi ile zenginleştirip İndüktüv Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektrometresi (ICP-OES) ile tayin etmişlerdir. Sıyırma çözeltisi olarak % 65 (a/a) HNO<sub>3</sub> kullanılmıştır. Altın için tayin limiti, bağıl standart sapma ve zenginleştirme faktörü sırası ile, 0.5 µg L<sup>-1</sup>, <5 % ve 8.6 olarak bulunmuştur. Yöntem altın cevherlerine ve standart referans mataryellere uygulanmıştır [88].

Shamsipur ve Ramezani 0.5 mol L<sup>-1</sup> HCl li ortamda altını victoria blue R reaktifi ile kompleks yaptıktan sonra sıvı-sıvı mikroekstraksiyon tekniğini kullanarak bir damla klorobenzen fazına çekmek suretiyle zenginleştirmiş ve Grafit Fırınlı Atomik Absorpsiyon

Spektrometresi (GF-AAS)ile tayin etmişlerdir. Tayin limiti, bağıl standart sapma ve zenginleştirme faktörü sırası ile,  $0.005 \mu\text{g L}^{-1}$ , % 4.2 ve 388 olarak bulunmuştur. Yöntem musluk suyuna ve silikat cevherlerine uygulanmıştır [89].

Jin ve arkadaşları pH 5.0-7.0 arasında Au(III) ü floresans özelliği olan bir Schiff bazı türevi ile (3,5-dibromosalisilaldehit-naftalen-1-amin) reaksiyona sokmuşlar ve florofotometrik olarak tayin etmişlerdir. Maksimum uyarılma ve emisyon dalga boyları sırası ile 324 nm ve 412 nm dir. Tayin limiti  $0.07 \mu\text{g L}^{-1}$  olarak bulunmuştur. Yöntem toprak numunelerine ve standart referans mataryellere uygulanmıştır[90].

Wang ve arkadaşları ultra saf altın cevherlerindeki(%99.50-%99.99, %a/a) altın miktarlarının tespiti için fire assay metodunu kullanmışlardır. Numune miktarı, kupelasyon zamanı ve sıcaklığı, gümüş ve kurşun ilaveleri ve katı toz halindeki numunenin inceliği ve uzunluğu gibi analitik parametreler araştırılmıştır. Yöntemin bağıl standart sapması % 0.011 dir. Yöntem standart referans mataryellere ve külçe altın numunelerine uygulanmıştır [91].

Themelis ve arkadaşları 4-amino-4'-metoksidifenilamin hidrokloritin  $\text{KIO}_3$  ile yükseltgenmesi sırasında Au(III)'ün katalitik etkisini kullanarak on-line olarak spektrofotometrik altın tayini gerçekleştirmişlerdir. Bu yükseltgenme reaksiyonu sırasında açığa çıkan renk pH 0.8 olan bir sistemde 546 nm de değerlendirilmiştir. Tayin limiti ve bağıl standart sapma sırası ile,  $30 \mu\text{g L}^{-1}$ , % 0.8 ve 388 olarak bulunmuştur. Yöntem FAAS referans metodu ile karşılaştırılmış ve mucevher numunelerine uygulanmıştır [92].

Huang ve arkadaşları Au(III) ün  $0.005\text{-}0.1 \text{ mol L}^{-1}$  fosforik asitli ve setil trimetil amonyum bromitli ortamda 5-(4-karboksifenilazo)-8-hidroksikinolin ile 520 nm oluşturduğu sarımsı pembe renkli kompleks  $\text{C}_{12}$  katı faz ekstraksiyon kolonundan geçirilerek zenginleştirildikten sonra spektrofotometrik olarak tayin edilmiştir. Molar absorptivite katsayısı  $1.99 \times 10^5 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$  olarak bulunmuştur. Tayin limiti, bağıl standart sapma ve zenginleştirme faktörü sırası ile,  $0.01 \mu\text{g L}^{-1}$ , % 1.21 ve 50 olarak bulunmuştur. Yöntem altın cevherlerine uygulanmıştır [93].

Ránda ve arkadaşları altının ( $^{197}\text{Au}(\gamma,\gamma')^{197\text{m}}\text{Au}$ ) fotouyarıcı reaksiyonlar (yarılanma ömrü 7.73 saniye ve yayılan gama ışınlarının enerjisi 279 keV) ile tayinine yönelik bir metod geliştirmişlerdir. Yöntemin tayin limiti  $0.1\text{-}0.2 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  dir. Metod altın cevherlerine uygulanmıştır [94].

Konečná ve Komárek altının grafit bir prop üzerinde elektrokimyasal olarak zenginleştirilmesinden sonra Elektrotermel atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayinine



yönelik bir metot geliştirmişlerdir. Tayin limiti ve bağıl standart sapma sırası ile,  $0.4 \text{ ng L}^{-1}$  ve %7.5 olarak bulunmuştur. Yöntem nehir sularına uygulanmıştır [95].

Soylak ve Tüzen Au (III) ün pH 4 de organik birlikte çöktürme yöntemi ile nikel(II)-5-metil-4-(2-thiazolazo) rezorsinol kompleksi üzerinde biriktirilerek zenginleştirilmesinden sonra FAAS ile tayine yönelik bir metod geliştirmişlerdir. Tayin limiti, bağıl standart sapma ve zenginleştirme faktörü sırası ile,  $1.5 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ , % 2.5 ve 25 olarak bulunmuştur. Yöntem çevresel numunelere uygulanmıştır [96].

Balaram ve arkadaşları altının yer kabuğu ve ferromanganez numunelerinden tayini için fire assay metoduna dayalı bir metot geliştirmişlerdir. Bu metoda göre altın, numunelerden nikel sülfid fire assay metodu ile zenginleştirilip ayrıldıktan sonra ICP-MS ile tayin edilmiştir. Yöntemin tayin sınırı  $0.004$  to  $0.016 \text{ ng g}^{-1}$  dir. Metot referans materyellere uygulanmıştır. Yöntemin, manganez cevherlerine ve deniz dibinin jeokimyasal yapısının tayininde kullanılabileceği vurgulanmıştır [97].

Li, altının  $0.72 \text{ mol L}^{-1}$  HCl li ortamda oda sıcaklığında %0.65 (a/h)  $\text{KBH}_4$  ile uçucu türlerini oluşturmuş ve oluşan bu türleri atomik floresans spektroskopisi ile tayin etmiştir. Tayin limiti ve bağıl standart sapma sırası ile,  $0.23 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  ve %1.7 olarak bulunmuştur. Yöntem jeolojik numunelere uygulanmıştır [98].

Chen ve arkadaşları Au(III) ün  $0.05$ - $0.5 \text{ mol L}^{-1}$  fosforik asitli ve emülsiyonlaştırıcı-Opli ortamda 2-karboksi-1-naftaltiyorodanin ile  $540 \text{ nm}$  oluşturduğu kompleks  $\text{C}_{18}$  katı faz ekstraksiyon kolonundan geçirilerek zenginleştirildikten sonra spektrofotometrik olarak tayin edilmiştir. Molar absorptivite katsayısı  $1.35 \times 10^5 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$  olarak bulunmuştur. Tayin limiti, bağıl standart sapma ve zenginleştirme faktörü sırası ile,  $0.02 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ , % 2.05 ve 100 olarak bulunmuştur. Yöntem su ve cevher numunelerine uygulanmıştır [99].

Vasil'eva ve Shabanova jeolojik numuneleri çözünürleştirdikten sonra direk atomik emisyon metodu ile altın tayini gerçekleştirmişlerdir. Yöntemin doğruluğunu standart cevher numuneleri ile karşılaştırmışlardır [100].

Hu ve arkadaşları altının  $0.05 \text{ mol L}^{-1}$  fosforik asitli ortamda 5-(2-hidroksi-5-nitrofenilazo)tiyorodanin ile renkli komplekslerini oluşturup katı faz ekstraksiyon tekniği ile zenginleştirdikten sonra yüksek performanslı sıvı kromatografisi ile tayin etmişlerdir. Sıyırma çözeltisi olarak % 72 lik asetonitril kullanılmıştır. Geri kazanım değerleri %88-%95 arasında değişmektedir. Tayin limiti ve bağıl standart sapma sırası ile,  $1.2 \text{ ng L}^{-1}$  ve % 3.6 olarak bulunmuştur. Yöntem insan idrarı, su ve jeolojik numunelerine uygulanmıştır [101].

Wu ve arkadaşları Au(III) ün 0.05-0.5 mol L<sup>-1</sup> hidroklorik asitli ortamda 5-(p-aminobenziliden)-tiyrodanin ile 550 nm oluşturduğu kompleks C<sub>18</sub> katı faz ekstraksiyon kolonundan geçirilerek zenginleştirildikten sonra spektrofotometrik olarak tayin edilmiştir. Molar absorptivite katsayısı 1.23×10<sup>5</sup> L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup> olarak bulunmuştur. Tayin limiti, bağıl standart sapma ve zenginleştirme faktörü sırası ile, 0.02 µg L<sup>-1</sup>, % 2.18 ve 100 olarak bulunmuştur. Yöntem su ve cevher numunelerine uygulanmıştır [102].

Venugopal ve arkadaşları jeolojik numunelerdeki altını tayin etmek için fire assay metoduna alternatif bir yöntem geliştirmişlerdir. Bu metoda göre altın içeren numune HCl ve ağartıcı toz karışımı ile parçalandıktan sonra tellür ile birlikte çöktürülmüş ve çökelek benzen fazında biriktirilmiştir. Benzen fazındaki altın kral suyu ile ekstrakte edilmiş ve AAS ile tayin edilmiştir. Metodun kaya ve diğer jeolojik numunelere kolayca uygulanabileceği vurgulanmıştır [103].

Kavanoz ve arkadaşları klorür iyonları ile kimyasal olarak modifiye edilmiş cam karbon elektrodunu kullanarak altının anodik sıyırma voltametrik yöntemi ile tayinine yönelik bir metot geliştirmişlerdir. Zenginleştirme periyodu, kaplanan film kalınlığı ve çeşitli iyonların ortam ilaveleri ile matriks etkisinin araştırılması gibi çeşitli analitik parametreler incelenmiştir[104].

Chandra ve arkadaşları jeolojik numunelerdeki altını tayin etmek için fire assay metoduna alternatif bir yöntem geliştirmişlerdir. Bu metoda göre altın içeren numune parçalandıktan sonra ICP-OES ile tayin edilmiştir. Metodun 0.7 µg g<sup>-1</sup> dan daha yüksek altın içeren cevherlere % 9-11 arasında değişen hatalarla uygulanabildiğini belirtmişlerdir [105].

Robertson ve Feather Güney Afrikadaki Witwatersrand cevher yataklarındaki altın tayini için fire assay metoduna alternatif bir metot geliştirmişlerdir. Bu metotla yüksek enerjili XRF spektrometresi ile 1 µg g<sup>-1</sup> dan daha düşük seviyelerdeki altın tayini için bile yöntemin kullanılabilceğini ortaya koymuşlardır [106].

Branch ve Hutchison, tetra kloro altın ve tetra bromo altın komplekslerinin metil izobütil keton ve diizobutil keton organik fazlarındaki ekstraksiyon durumlarını karşılaştırmışlardır. Ekstraksiyon etkinlikleri, sulu fazdaki altının elektrotermel atomik absorpsiyon spektrometresinde tayin edilmesi süretiyle belirlenmiştir. Organik faza ekstrakte edilen ve FAAS ile tayin edilen altın için hassasiyet ve kesinlik değerleri iyileştirilmiştir [107].

### 1.11. Altının Tarafımızdan Önerilen Metotla Tayini

Altının spektrofotometrik tayini için tarafımızdan geliştirilen bu yöntemde değişik miktarlarda Au(III) içeren çözeltiler hazırlandı ve üzerlerine kompleksleştirici liganttan ilave edildi ve pH' ları ayarlandı. Daha sonra oluşan renkli kompleksler kloroform fazına ekstrakte edildi ve 10 dakika beklendikten sonra 540 nm de UV-Vis spektrofotometresinde ölçüldü. Referans olarak ligant çözeltisi kullanıldı. Elde edilen absorbans değerleri konsantrasyona karşı en küçük kareler yöntemi kullanılarak grafiğe geçirildi ve bir kalibrasyon grafiği oluşturuldu. Daha sonra aynı işlemler numune çözeltisine uygulandı ve okunan absorbans değeri grafikte yerine konularak numunedeki altın konsantrasyonu tespit edildi.

## 2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

### 2.1. Kullanılan Cihazlar

Deneysel çalışmalarda, Dr Lange Cadas 200 marka çift ışın yollu ve hücre kalınlığı 10 mm olan kuvarz hücreli Ultraviyole-Visible Spektrofotometresi (Tablo 5), Hanna pH-211 marka cam elektrotlu dijital pH metre, KS-15 Control marka mekanik çalkalayıcı, IKA RV 05-ST marka evaporatör, Milestone Ethos D marka kapalı sistem mikrodalga çözünürleştirme cihazı (max. basınç 1450 psi, max. sıcaklık 300°C), Büchi marka yağ banyolu erime noktası tayin cihazı, Perkin-Elmer 1600 marka Fourier Transformed Infrared (FTIR) spektrofotometresi, Varian-Mercury 200 MHz marka Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) spektrometresi, MicroMass Quattro LC-MS/MS marka kütle spektrometresi ve ECS 4010 marka elementel analiz cihazı kullanılmıştır.

### 2.2. Kullanılan Reaktifler

Çalışmalarda; kloroform, metilenklorür, etilasetat, toluen, dietileter, n-hekzan, karbontetraklorür, HCl, HNO<sub>3</sub>, etil alkol, asetonitril, NaOH, HF, H(AuCl<sub>4</sub>), Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O, Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, SeO<sub>2</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>.4H<sub>2</sub>O, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O, BiO(NO<sub>3</sub>), Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O, As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, LiNO<sub>3</sub>, Be'un HNO<sub>3</sub> içinde çözülerek hazırlanmış çözeltisi, SnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O, FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O, Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.3H<sub>2</sub>O, Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O, Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O, Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O, Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaCl, KNO<sub>3</sub>, NaNO<sub>3</sub>, NaCl, Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ve Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.7H<sub>2</sub>O reaktifleri kullanılmış olup, bu kimyasal reaktiflerin tümü Merck (Darmstadt, Germany) ve Fluka (Buch, Swetzerland) firmalarından temin edilmiştir. Tüm kimyasallar analitik saflıkta kullanılmıştır. Sandy Soil-C (KumluToprak) standart referans materyali, High Purity Standard Inc. firmasın dan temin edilmiştir.

Tablo 5. Referans ışın yollu Dr Lange Cadas 200 spektrofotometresinin özellikleri

Dr. Lange Cadas 200 spektrofotometresi	
Fotometrik ölçüm aralığı	Absorbans: (-3 A)–(+3 A) Geçirgenlik: 0 –100 %
Dalga boyu aralığı	UV: Döteryum lamba: 190 –340 nm VIS: Halojen lamba: 340 –1.100 nm
Monokromatör	Düzlemsel grating (1.200 çizgi/mm)
Küvet bölümü	Değiştirilebilir küvet modülü: 1. 10–50 mm dikdörgensel küvet bölümü ve Lange için tasarlanmış yuvarlak küvet bölümü 2. Maksimum 8 tane 10 mm'lik dikdörtgensel küvet alabilen ve otomatik olarak küvetleri çeviren modül
Dalga boyu doğruluğu	+/- 1 nm (361 nm de Holmiyum oksit filtresi)
Dalga boyu tekrarlanabilirliği	< 0.01nm
Dalga boyu tarama hızı	20 nm/sn.
Fotometrik doğruluk	A=1.0 de 0.2 % (NBS filtresi 1–1140)
Fotometrik tekrarlanabilirlik	A=1.0 de +/- 0.001 A
Sıfır noktasının kararlılığı	+/- 0.001 A/12 saat
Saçılan ışık	< 0.1 % (220 nm de KI çözeltisi 10 g/l )
Doğrusal aralık	+/- 3 A
Slit aralığı	2 nm ve 5 nm

### 2.3. Kullanılan Çözeltilerin Hazırlanması

*N,N'*-6,7,9,10,17,18,20,21-octahydrodibenzo[*b,k*][1,4,7,10,13,16]hexaoxa cyclooctadecine- 2,13-diylbis (2-chloroacetamide) (ODBOCA) Çözeltisinin Hazırlanması: 0.4 g ODBOCA 10 mL Etil alkol:asetonitril (1:1) karışımında çözüldü ve 100 mL ye etil alkolle tamamlandı. Deneyler boyunca ODBOCA' nın % 0.4 a/v ( $7.5 \times 10^{-3}$  M) lik çözeltisi kullanıldı.

Stok Standart Au(III) Çözeltisinin Hazırlanması: Stok standart Au(III) çözeltisinin hazırlanması için  $1000 \mu\text{g mL}^{-1}$  Au(III) içeren H(AuCl<sub>4</sub>) (2 M HCl li ortam) standart çözeltisinden  $10 \mu\text{g mL}^{-1}$  çözeltiler hazırlandı ve kullanıldı.

Tampon Çözeltilerin Hazırlanması:

pH 2.0 tamponunu hazırlamak için 43.5 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve 34.5 g NaHSO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O su ile çözüldükten sonra 500 mL ye saf su ile tamamlandı.

pH 4.0 tamponunu hazırlamak için 77.0 g CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub> ve 228 mL CH<sub>3</sub>COOH su ile çözüldükten sonra 500 mL ye saf su ile tamamlandı.

pH 5.0 tamponunu hazırlamak için 5.85 g CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub> bir miktar suda çözüldükten sonra üzerine konsantre CH<sub>3</sub>COOH den 2.5 mL ilave edildi 500 mL ye saf su ile tamamlandı.

pH 6.0 tamponunu hazırlamak için 58.5 g CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub> ve 2.5 mL CH<sub>3</sub>COOH su ile çözüldükten sonra 500 mL ye saf su ile tamamlandı.

pH 8.0 tamponunu hazırlamak için 4 mL NH<sub>3</sub> ve 53.5 g NH<sub>4</sub>Cl su ile çözüldükten sonra 500 mL ye saf su ile tamamlandı.

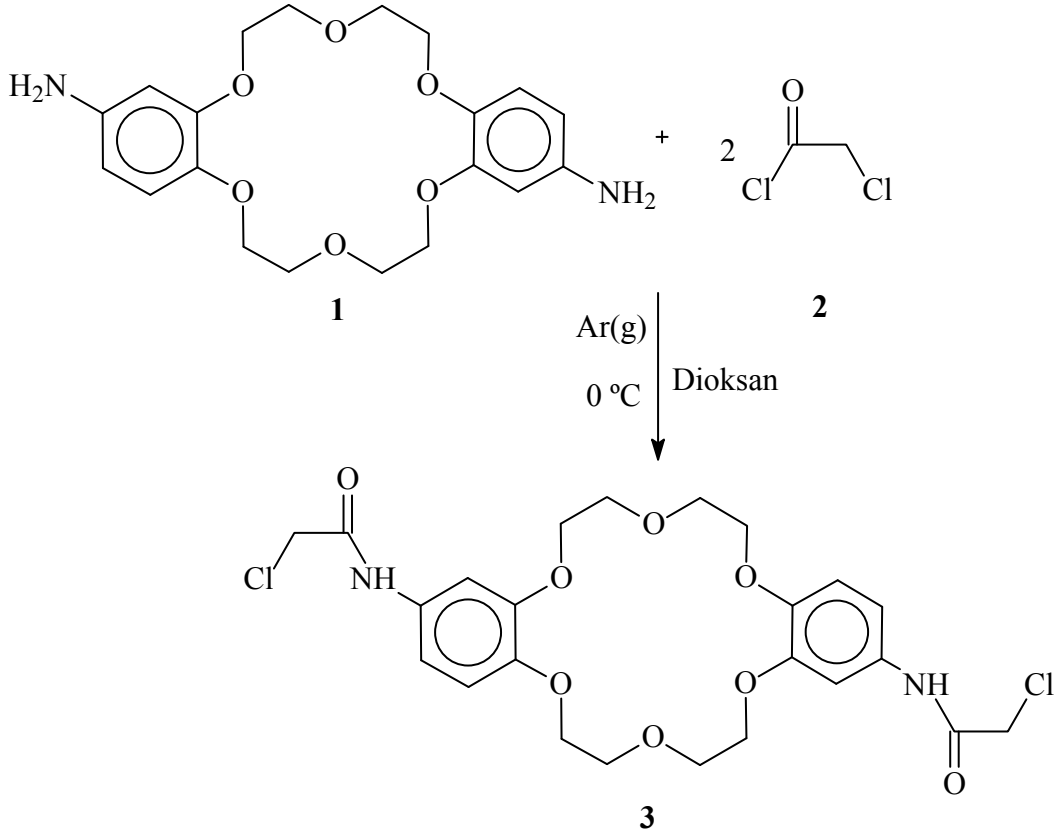
pH 10.0 tamponunu hazırlamak için 285 mL NH<sub>3</sub> ve 35.0 g NH<sub>4</sub>Cl su ile çözüldükten sonra 500 mL ye saf su ile tamamlandı.

pH 12.0 tamponunu hazırlamak için 23.0 g NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> ve 7.0 g NaOH su ile çözüldükten sonra 500 mL ye saf su ile tamamlandı.

#### 2.4. *N,N'*-6,7,9,10,17,18,20,21- octahydrodibenzo [*b,k*] [1,4,7,10,13,16]hexaoxa cycloocta decine - 2, 13-diylbis (2 - chloroacetamide) (ODBOCA) Ligantının Sentezi

Bu araştırmada kullanılan ODBOCA ligantının sentezi, KTÜ Kimya Bölümünde Prof. Dr. Halit Kantekin ve ekibi tarafından gerçekleştirildi. Bu ekipten alınan prosedüre göre iki boyunlu bir balonda Şekil 8'deki 1 nolu bileşik [108] (2 g, 4.76 mmol) 150 ml dioksan içerisinde çözüldü. Argon atmosferinde karışan karışıma damlatma hunisi ile kloroasetilklorür'ün (1.34 g, 11.90 mmol) 5 mL dioksandaki çözeltisi 0 °C de 1 saatte damla damla ilave edildi. Reaksiyon 1 gün oda sıcaklığında karıştırıldı. Oluşan kahverengi katı madde krozedden süzöldü. Önce dioksan ile sonra dietil eter ile yıkandı ve alkolle kristallendirildi. Verim: 1.68 g (% 65). Reaksiyon mekanizması Şekil 8 de gösterildi. Sentez edilen ligantın yapısal aydınlatılması elementel analiz, IR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR ve MS ile yapılmış ve elde edilen grafikler ekler kısmında (Ek Şekil 1-4) verildi. Aşağıda bu grafiklerden elde edilen veriler gösterilmektedir.

E.N	: 235-237 °C.
Elementel Analiz	: C <sub>24</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub> Cl <sub>2</sub>
Hesaplanan (%)	: C: 53.05; H: 5.19; N: 5.16.
Bulunan (%)	: C: 52.71; H: 4.78; N: 5.61.
IR (KBr Tablet) , ν/cm <sup>-1</sup>	: 3261, 3060, 2925, 2879, 1676, 1606, 1515, 1413, 1233, 1133, 1057, 993, 802.
<sup>1</sup> H-NMR (DMSO) , (δ:ppm)	: 10.14 (s, 2H, NH), 7.23 (s, 2H, ArH), 7.22 (d, 2H, ArH), 7.10 (d, 2H, ArH), 4.19 (s, 4H, CH <sub>2</sub> -Cl), 4.01-3.34 (m, 16H, CH <sub>2</sub> -O).
<sup>13</sup> C-NMR (DMSO) , (δ:ppm)	: 163.98, 147.45, 144.16, 131.70, 112.10, 111.15, 104.61, 68.75, 67.55, 67.39, 43.44.
MS (m/z) (ES <sup>+</sup> )	: 567 [M+Na+H] <sup>+</sup>



Şekil 8. ODBOCA ligantını sentez mekanizması

## 2.5. Geliştirilen Yöntem

Bu çalışmada orijinal olarak sentezlenmiş bir bileşik olan *N,N'*-6,7,9,10,17,18,20,21-octahydrodibenzo [*b,k*][1,4,7,10,13,16] hexaoxacyclooctadecine-2,13-diylbis(2-chloroacetamide) (ODBOCA) makrosiklik ligantının alkali ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ) ve toprak alkali metaller ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ), ametaller ( $\text{As}^{3+}$ ,  $\text{Se}^{4+}$ ), geçiş metalleri ( $\text{V}^{5+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{6+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mo}^{6+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Au}^{3+}$ ,  $\text{Pt}^{4+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ) ve bazı diğer metallerle ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ) olmak üzere toplam 27 ayrı element ile yaptığı kompleksler incelenmiştir. Bunlardan sadece  $\text{Au}^{3+}$  ün ODBOCA ile kuvetli, kararlı ve renkli bir kompleks oluşturduğu görülmüştür. Bu özellikten faydalanarak sulu çözeltideki  $\text{Au}^{3+}$  ün spektrofotometrik olarak tayin edilebileceği sonucuna varılmıştır.

Altının spektrofotometrik tayini için geliştirilen bu yöntemde, 25  $\mu\text{g}$  Au(III) içeren 25 mL lik bir çözelti hazırlandı ve üzerine etilalkol:asetonitril (1:1) karışımında hazırlanmış % 0.4 a/v ( $7.5 \times 10^{-3}$  M)'lik liganttan 2 mL ilave edildi ve pH'ı 5.0'a ayarlandı.



5 dakika karıştırıldıktan sonra bir ayırma hunisine alınarak 5' er mL lik kısımlar halinde 5' er dakika mekanik bir çalkalayıcıda çalkanarak 2 kez kloroform (5+5mL) ile ekstrakte edildi. Ekstraktlar birleştirilip susuz NaSO<sub>4</sub> üzerinden geçirilerek kurutuldu ve evaparatörde kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Daha sonra kalıntı kloroform ile çözüldü ve 5 mL'ye tamamlandı. 10 dakika beklendikten sonra 540 nm de Uv-Vis spektrofotometresinde 10 mm'lik bir kuartz hücresinde absorbansı ölçüldü. Referans olarak ligant çözeltisi kullanıldı. Elde edilen absorbans değerlerinden çözeltideki Au(III) miktarı hesaplandı.

## 2.6. Çevresel Örneklerin Alındığı Yerler

Sulu örneklerden Solaklı deresi numunesi Trabzon/Yomra'dan ve deniz suyu numuneleri ise Trabzon/Sürmene, Trabzon/Merkez ve Giresun/Merkez' den alınmıştır.

Katı numunelerden toprak numunesi Trabzon/Of'dan, Akoluk cevher numunesi Ordu'dan, Mastra cevher numunesi Gümüşhane'den ve anot çamuru numunesi ise Kayseri/Hes Kablo Ticaret A.Ş.' den temin edilmiştir.

## 2.7. Çevresel Numunelerin Analizi

Katı numunelerin analizi için, gerekli olan parçalama işlemi Milestone Ethos D mikro dalga çözünürleştirme sistemi ile gerçekleştirildi. Bunun için; toprak numunesi, Akoluk ve Mastra cevherleri ve kumlu toprak (Sandy Soil-C)' referans materyalin den 0.5' er g; anot çamuru numunesinden ise 0.1 g; 0.1 mg duyarlılıkta tartılarak teflon beherlere konuldu ve üzerlerine 4.5 mL HCl, 1.5 mL HNO<sub>3</sub> ve 2 mL HF ilave edildi. Daha sonra numuneler mikrodalga çözünürleştirme sistemi ile aşağıdaki programa göre çözünürleştirildi (Tablo 6). Elde edilen çözeltiler kuruluğa kadar buharlaştırıldı ve saf su ile 250 mL ye tamamlanarak seyreltildi. Hazırlanan numuneler, geliştirilen yöntem uygulanmadan önce ortamda yüksek oranda bulunabilecek demir iyonları derişik NH<sub>3</sub> ile çöktürölüp uzaklaştırıldı [64].

Sulu çevresel örneklerin analizi için 1000 mL örnek alındı ve geliştirilen yöntem uygulandı. Kloroform ile ekstraksiyon sırasında 25+25 mL lik kısımlar halinde iki kez

ekstraksiyon yapıldı ve elde edilen çözelti evaporatörde kuruluğa kadar buharlaştırıldıktan sonra kloroform ile 5 mL ye tamamlandı ve UV-Vis spektrometrede ölçüldü.

Tablo 6. Katı numunelerin mikrodalga cihazı ile çözünürleştirilmesi için uygulanan program

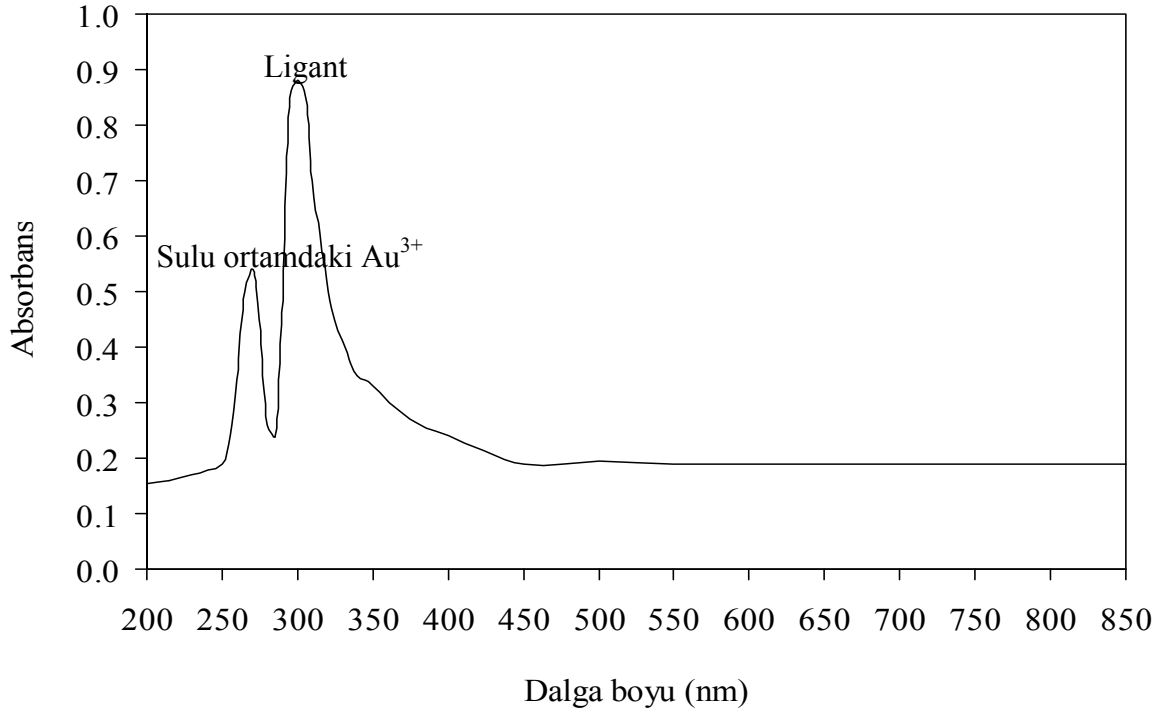
Basamak	Zaman (dakika)	Güç (W)	Basınç (atm)	Sıcaklık (°C)
1	6	250	45	160
2	6	400	45	180
3	6	650	45	220
4	6	250	45	220

Buharlaştırma Süresi (dakika): 3

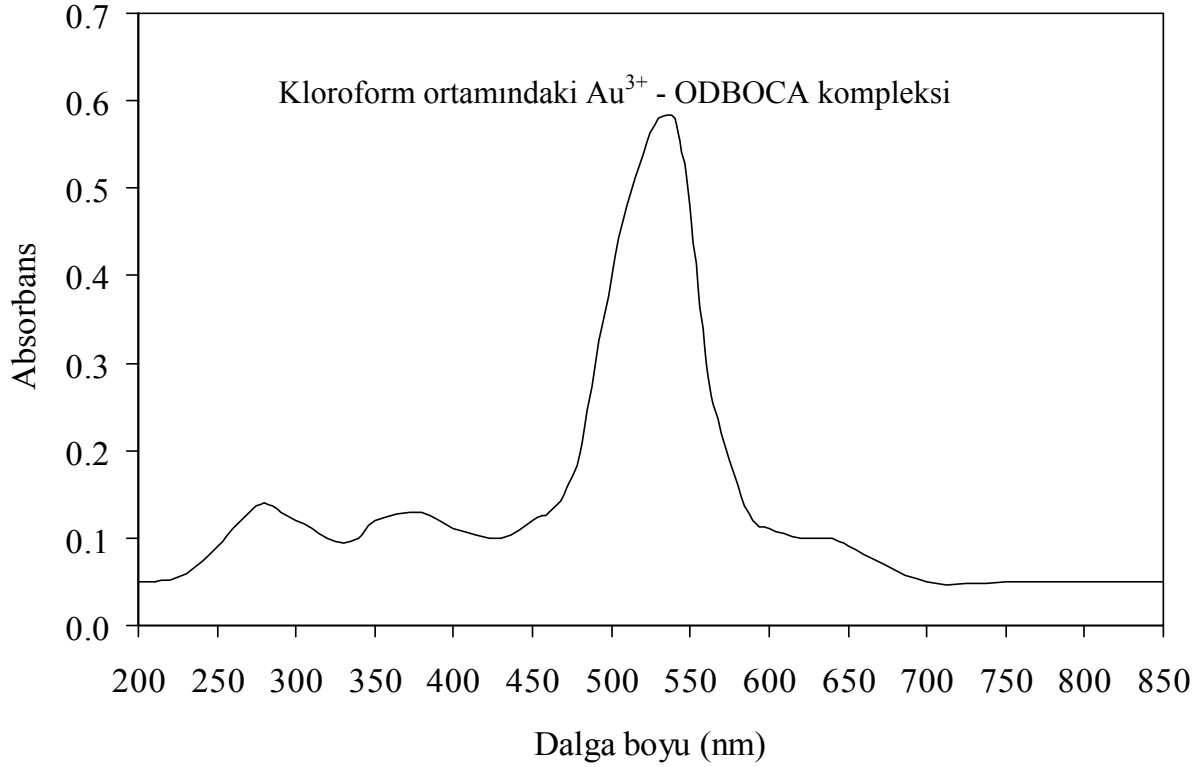
### 3. BULGULAR

#### 3.1. Maksimum Dalga Boyunun Tespit Edilmesi

50 µg Au(III) içeren kloroform fazındaki 5 mL'lik Ligant: Au(III) (2:1) ile Etanol:Asetonitril (1:1) karışımında çözülmüş ligantın kloroform fazındaki çözeltileri ayrı ayrı hazırlandı. Daha sonra bu çözeltiler UV-Vis spektrofotometrede 200-850 nm arasında taranarak maksimum absorpsiyon yaptıkları dalga boyları tespit edildi. Elde edilen spektrumlardan ligantın 302 nm'de, ligant: Au(III) (2:1) kompleksinin ise 540 nm'de maksimum absorpsiyon yaptığı tespit edildi. Elde edilen spektrumlar Şekil 9 ve Şekil 10 da görülmektedir.



Şekil 9. Au ve ODBOCA ligantının ayrı ayrı maksimum absorpsiyon yaptıkları dalga boyları



Şekil 10. Kloroform ortamındaki Au<sup>3+</sup>- ODBOCA kompleksinin maksimum absorbans yaptığı dalga boyu

### 3.2. Yöntemin Seçiciliği

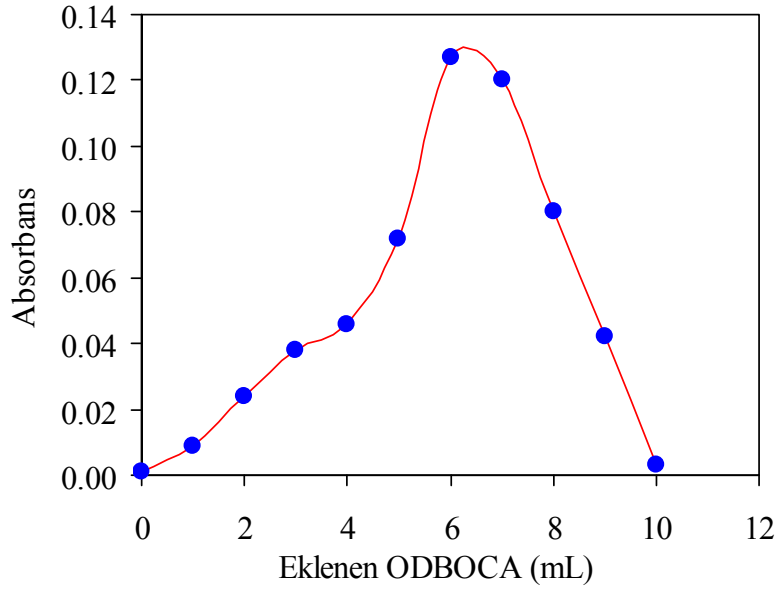
Söz konusu bileşiğin farklı pH değerlerinde alkali (Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>) ve toprak alkali metaller (Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>), yarı metaller (As<sup>3+</sup>, Sb<sup>3+</sup>), ametal (Se<sup>4+</sup>), geçiş metalleri (V<sup>5+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Cr<sup>6+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Pt<sup>4+</sup>, Pd<sup>2+</sup>, Mo<sup>6+</sup>, Ag<sup>+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Au<sup>3+</sup>, Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup>) ve bazı diğer metallerle (Al<sup>3+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Sn<sup>2+</sup>, Bi<sup>3+</sup>) olmak üzere toplam 27 ayrı element ile yaptığı kompleksler incelenmiştir. Yapılan bu denemeler sonucunda 200-850 nm dalga boyu arasında sadece Au<sup>3+</sup> ün ODBOCA ile renkli, karalı ve kuvetli bir kompleks oluşturduğu, diğer elementlerin ise söz konusu dalga boyu arasında herhangi bir kompleks oluşturmadığı gözlenmiştir.

### 3.3. Oluşan Kompleksin Kararlılığının ve Stokiyometrisinin Belirlenmesi

Ligantın Au(III) ile oluşturduğu kompleksin stokiyometrisi hem Job Metodunu kullanarak hem de grafik metodu ile logD ye karşı log L grafiği çizilerek bulundu (Grafik metodu bölüm 3.10 ve 3.11 de incelenmiştir.). Job metodu [64] ile M:L oranını tespit etmek için; ligant ve metalin konsantrasyonları 1x10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup> olarak hazırlandı. pH 5.0'a

ayarlandı ve 540 nm’de ölçümler yapıldı. Sulu fazın hacmi 25 mL kloroform fazının hacmi 10 mL dir (Şekil 11, Tablo 7). Elde edilen şekilde maksimum noktaya karşılık gelen değerin 6.3 mL ligant olduğu görüldü. Geri kalan 3.7 mL’de metale aittir. L/M oranı (6.4/3.6) yaklaşık 2 dir. Buna göre Au(III):L kompleksinin oranının 1:2 olduğu anlaşılmaktadır. Muhtemel yapı Şekil 12’de gösterilmektedir.

L:Au(III) kompleksinin 540 nm de hem sulu fazda hem de kloroform fazında 1 dakikadan 24 saate kadar geçen zaman aralığındaki absorbans değerlerindeki değişimler incelenerek kompleksin oluşum kararlılığı incelenmiştir. Buna göre L:Au(III) kompleksi sulu fazda 5 dakika sonra kararlılığa ulaşmış ve 18 saate kadar sabit kalmıştır. Kloroform fazında ise 10 dakika içinde kararlılığa ulaşmış ve 14 saat kadar sabit kalmıştır (Şekil 13).

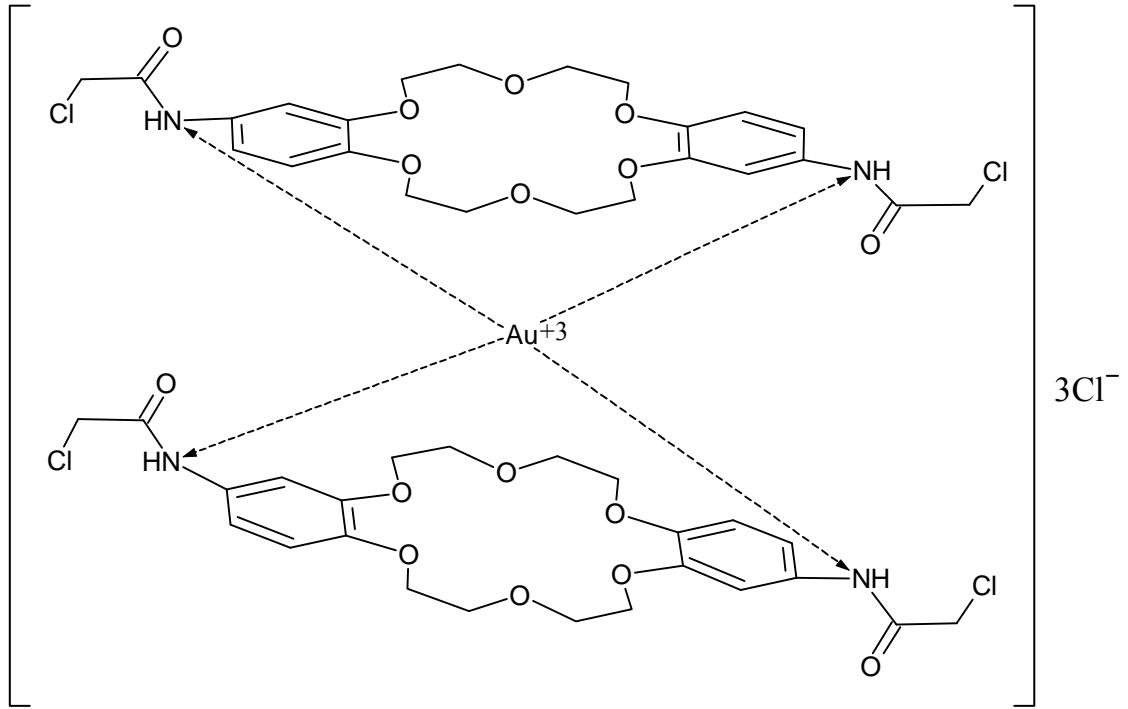


Şekil 11. Job’ un sürekli değişkenler metodu ile ligant:metal stokiyometrisinin belirlenmesi

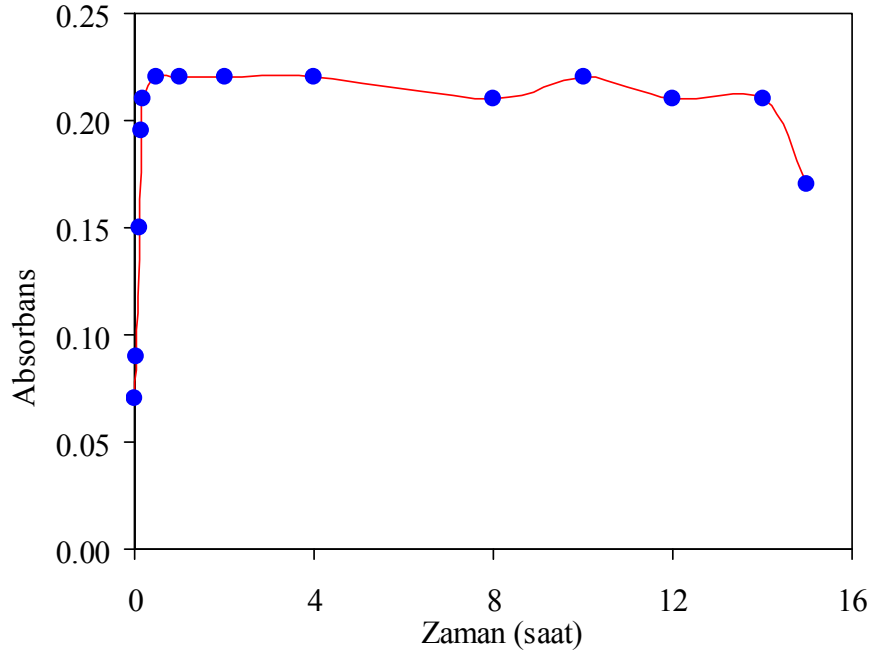
Tablo 7. Job metodu ile ligant:metal oranının belirlenmesi

Eklenen Ligant* mL	Eklenen Metal* mL	Absorbans
0	10	0.001
1	9	0.009
2	8	0.024
3	7	0.038
4	6	0.046
5	5	0.072
6	4	0.127
7	3	0.120
8	2	0.080
9	1	0.042
10	0	0.003

\*Kullanılan metal ve ligantın konsantrasyonu  $1 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> dir.



Şekil 12. Altın- ODBOCA kompleksinin önerilen yapısı



Şekil 13. Kompleks kararlılığının zamanla değişimi (N:3)

### 3.4. Uygun pH Çalışma Aralığının Tespiti

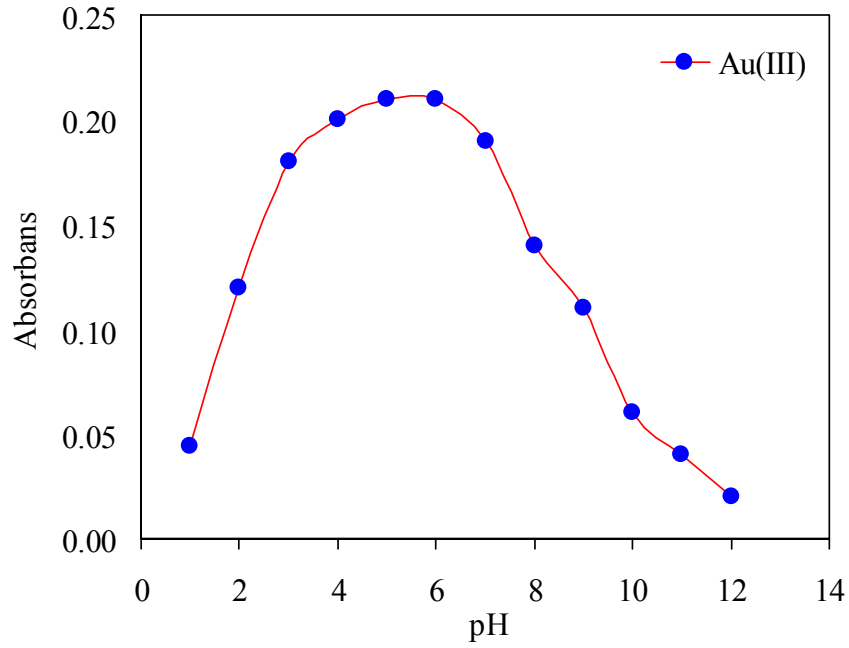
Spektrofotometrik olarak altın tayini gerçekleştirilirken ortamın hangi pH aralığında olması gerektiği tespit edildi. Bunun için; 50 µg Au(III) içeren 25 mL'lik sulu fazdaki numunenin Ligant:Au(III) (2:1) kompleks çözeltisi hazırlandı ve ortamın pH'ı 1' den 12'ye kadar değiştirilerek her biri 5 mL kloroform fazına alındıktan sonra 540 nm'de absorbans ölçümleri gerçekleştirildi. Elde edilen değerlerden pH'a karşılık absorbans grafiği çizildi (Tablo 8, Şekil 14). Çizilen grafikten absorbans değerlerinin pH 4-6 arasında sabit kaldığı, dolayısıyla spektrofotometrik altın tayini yapılırken ortamın pH'ının bu değerler arasında olması gerektiği tespit edildi.

Tablo 8. pH'in ekstraksiyon verimine etkisi (N:3)

pH	% Ekstraksiyon ( $\bar{X}^a \pm s^b$ )
1	21 $\pm$ 0.9
2	57.1 $\pm$ 2.1
3	85.7 $\pm$ 2.2
4	95.5 $\pm$ 3.0
5	98.2 $\pm$ 2.4
6	97.1 $\pm$ 3.3
7	90.2 $\pm$ 4.2
8	66.8 $\pm$ 3.1
9	52.1 $\pm$ 2.0
10	28.6 $\pm$ 1.1
11	18.9 $\pm$ 0.8
12	10.2 $\pm$ 0.2

<sup>a</sup> Ortalama değer

<sup>b</sup> Standart sapma



Şekil 14. Ligant: Au(III) kompleksine ait pH-absorbans girafiği (N:3)



### 3.5. Uygun Ekstraksiyon Çözücüsünün Seçimi

Bu çalışmada öncelikle sulu ortamda Ligant:Au(III) (2:1) kompleksi oluşturuldu ve oluşan kompleksin değişik organik çözücülerle ekstraksiyon verimi incelendi. Burada amaç; altının yüksek hacimli bir sulu numuneden düşük hacimli organik faza alınıp alınmayacağı, yani zenginleştirilip zenginleştirilemeyeceğidir. Yapılan denemeler sonucunda kloroform ile ekstraksiyondan % 98, metilenklorür ile % 96, etilasetat ile % 50, toluen ile % 13, dietileter ile % 7, n-hekzan ile % 5 ve karbontetraklorür ile % 4 verim elde edildi (Tablo 9). Elde edilen verilerden, en yüksek ekstraksiyon veriminin kloroform ile olabileceği görüldü.

Tablo 9. Ekstraksiyonda çözücü türünün geri kazanıma etkisi (N:3)

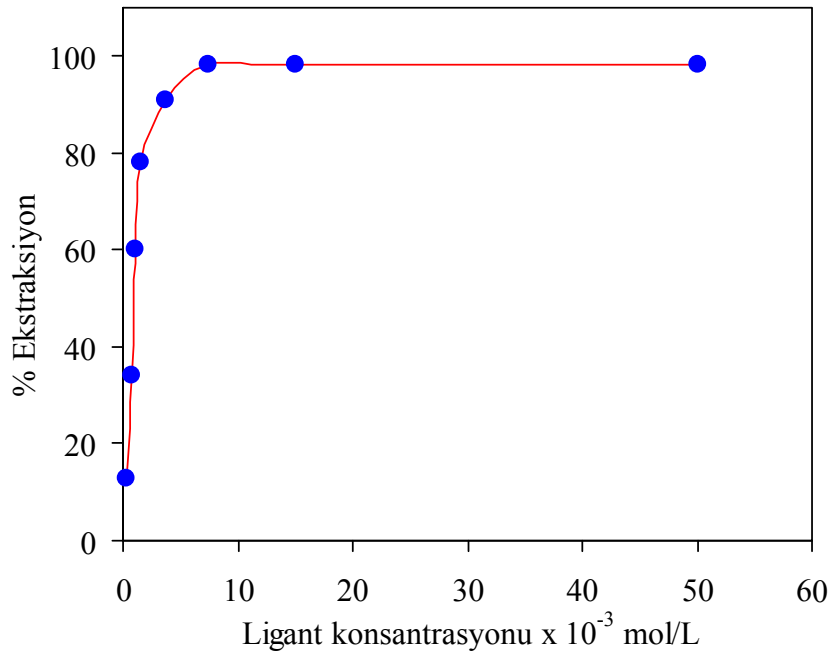
Ekstraksiyon çözücüsü	% Ekstraksiyon( $\bar{X} \pm s$ )
Kloroform	98.1 $\pm$ 3.2
Metilenklorür	96.2 $\pm$ 3.0
Etilasetat	50.3 $\pm$ 2.1
Toluen	13.3 $\pm$ 0.4
Dietileter	7.1 $\pm$ 0.2
n-hekzan	5.2 $\pm$ 0.2
Karbontetraklorür	4.1 $\pm$ 0.2

### 3.6. Ligant Konsantrasyonunun Ekstraksiyon Verimi Üzerine Etkisi

Altın iyonları farklı konsantrasyonlardaki ( $3 \times 10^{-4}$  M- $5 \times 10^{-2}$  M) etanol:asetonitril (1:1) karışımında çözülerek hazırlandı ve ODBOCA ligand çözeltileri ile ekstrakte edildi. Optimum ligant derişimi  $7.5 \times 10^{-3}$  M dan (% 0.4 a/v (etanol:asetonitril (1:1))) 2 mL olarak tespit edildi. Elde edilen sonuçlar Tablo 10'da ve Şekil 15'de verildi.

Tablo 10. Ligant konsantrasyonunun altın ekstraksiyonu üzerine etkisi (N:3)

[L] x10 <sup>-3</sup> M	Altın %Ekstraksiyon ( $\bar{X} \pm s$ )	Dağılma Katsayısı, D	Log D
0.30	12.8 ± 0.3	0.49	-0.3
0.75	34.2 ± 1.1	1.30	0.1
1.12	60.3 ± 2.1	3.55	0.5
1.50	78.1 ± 2.8	9.54	0.9
3.75	91.0 ± 3.2	33.48	1.5
7.50	98.4 ± 3.5	375.15	2.57
15.0	98.4 ± 3.5	375.15	2.57
50.0	98.4 ± 3.5	375.15	2.57



Şekil 15. Ligant konsantrasyonunun ekstraksiyon verimine etkisi (N:3)

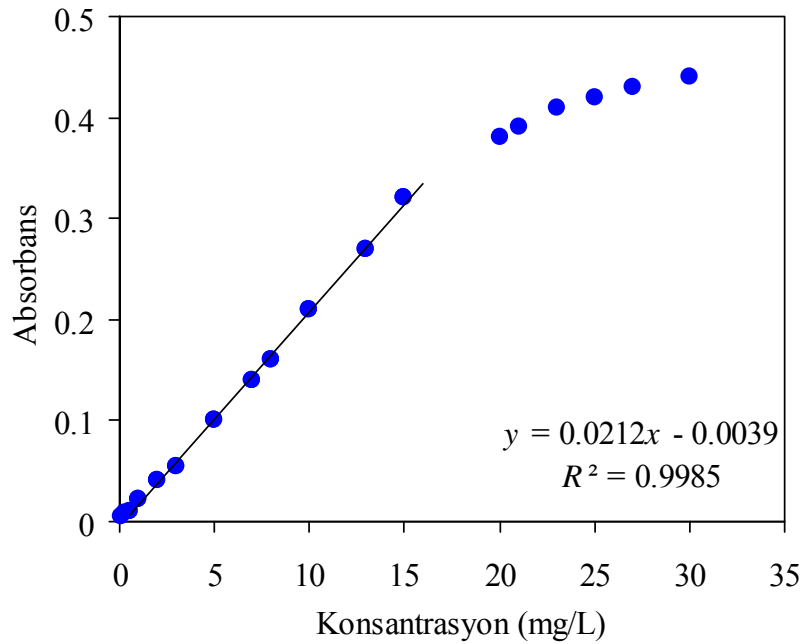
### 3.7. Lambert – Beer Kanunu ve Hassasiyet

Altının spektrofotometrik tayini için geliştirilen yöntemin doğrusal çalışma aralığı, tayin sınırı, molar absortivite katsayısı gibi parametrelerin tespiti için 0.5 µg ile 150 µg arasında değişen miktarlarda Au(III) içeren 25 mL'lik çözeltiler hazırlandı ve üzerlerine etilalkol:asetonitril (1:1) karışımında hazırlanmış % 0.4 a/v ( $7.5 \times 10^{-3}$  M) lik ligantdan 2 mL ilave edildi ve pH 5'e ayarlandı. 5 dakika karıştırıldıktan sonra bir ayırma hunisine alınarak 5'er mL'lik kısımlar halinde bir mekanik çalkalayıcıda 5'er dakika çalkanarak 2 kez kloroform ile ekstrakte (5+5 mL) edildi. Ekstraktlar birleştirilip susuz NaSO<sub>4</sub>

üzerinden geçirilerek kurutuldu ve evaporatörde kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Daha sonra kalıntı kloroform ile çözülerek son hacim 5 mL'ye tamamlandı. 10 dakika beklendikten sonra 540 nm'de UV-Vis spektrofotometrede 10 mm'lik bir kuartz hücrede ölçüldü. Referans olarak ligant çözeltisi kullanıldı. Elde edilen absorbans değerleri konsantrasyona karşı en küçük kareler yöntemi kullanılarak grafiğe geçirildi ve bir kalibrasyon grafiği oluşturuldu (Şekil 16). Elde edilen bu grafikten ligant ile Au(III)'ün 0.5-15.0 µg/mL aralığında tayin edilebileceği tespit edildi. Kalibrasyon grafiğinden elde edilen doğrunun eğimi aşağıdaki gibi tespit edildi.

$$y = 0.0212x - 0.0039 \quad (R^2 = 0.9985) \quad (34)$$

Yukarıdaki eşitlikte y, absorbans; x, Au(III) ün µg/mL olarak konsantrasyonu ve  $R^2$  de korelasyon katsayısıdır. Molar absorpsiyon katsayısı  $4.117 \times 10^4 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ , Sandell duyarlılığı ise  $0.048 \text{ µg cm}^{-2}$  olarak hesaplandı [74].

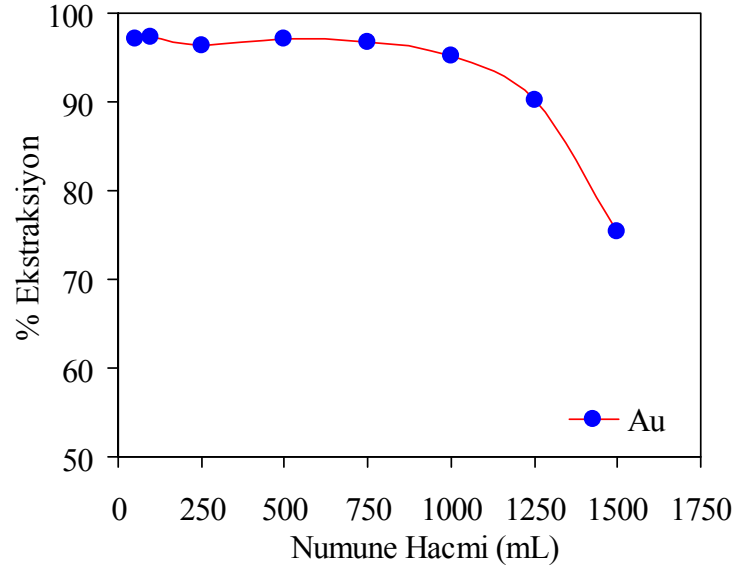


Şekil 16. Au'nun UV-Vis spektrofotometre ile tayinine ait kalibrasyon doğrusu

### 3.8. Numune Hacminin Etkisi

Numune hacminin geri kazanıma etkisini araştırmak için, aynı miktarlarda Au (III) içeren 50-1500 mL arasındaki numuneler kullanıldı. Numuneler 25 mL'lik kısımlar halinde 2'şer kez kloroformla ekstrakte edildi (25+25 mL) ve evaporatörde kuruluğa kadar

buharlaştırıldıktan sonra kloroform ile 5 mL'lik bir hacme alındı. Elde edilen verilerden sistemin uygulanabileceği maksimum numune hacmi 1000 mL olarak belirlendi (Şekil 17, Tablo 11). Sistemin zenginleştirme faktörü 200 olarak tespit edildi.



Şekil 17. Numune hacminin ekstraksiyon verimine etkisi (N:3)

Tablo 11. Numune hacminin ekstraksiyon verimine etkisi (N:3)

Numune Hacmi (mL)	% Ekstraksiyon ( $\bar{X} \pm s$ )
50	97.1 ± 3.2
100	97.3 ± 2.8
250	96.4 ± 2.3
500	97.1 ± 3.7
750	96.8 ± 3.1
1000	95.2 ± 2.4
1250	90.1 ± 1.9
1500	75.3 ± 2.7

### 3.9. Çalkalama Süresinin Geri Kazanıma Etkisi ve Ekstraksiyon Sayısının Tespiti

Çalkalama süresinin geri kazanıma etkisini araştırmak için, içerisinde 25 µg Au(III) içeren 25 mL'lik bir numune, ligant ile kompleksleştirildikten sonra 5 mL kloroform ile 0-15 dakika arasında çalkalandı. Elde edilen verilerden, kantitatif geri kazanım değerine ulaşabilmek için minimum 5 dakikalık bir çalkalama yapılması gerektiği görüldü (Tablo 12, Şekil 18).

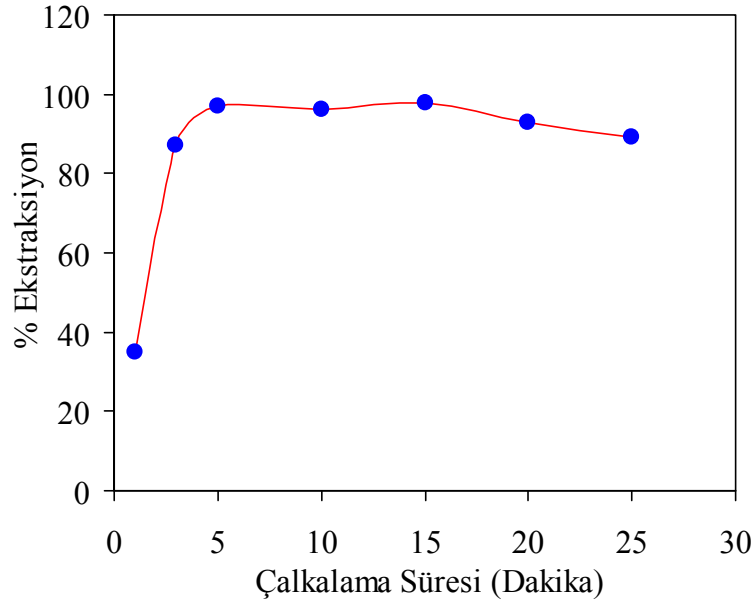
Ayrıca kloroform hacminin ekstraksiyon sayısının Au(III)'ün geri kazanım değerine üzerine etkisi araştırıldı. Bunun için 25, 25+25, 20+20+10, 30+20, 50, 25+25+25, 50+25 ve 50+50 mL gibi farklı hacim ve sayıda denemeler yapıldı. Her seferinde içerisinde 25 µg Au(III) içeren 1000 mL'lik bir numune, ligant ile kompleksleştirildikten sonra ekstrakte edildi ve evaporatörde kuruluğa kadar buharlaştırıldıktan sonra 5 mL'ye kloroform ile tamamlandı. Elde edilen sonuçlardan ekstraksiyon katsayısının 2 olduğu ve ekstraksiyonun 25+25 mL şeklinde yapılması gerektiği tespit edildi (Tablo 13).

Tablo 12. Çalkalama süresinin geri kazanıma etkisi (N:3)

Çalkalama Süresi (dakika)	% Ekstraksiyon ( $\bar{X} \pm s$ )
1	35 ± 1
3	87 ± 3
5	97 ± 2
10	96 ± 3
15	98 ± 4
20	93 ± 1
25	89 ± 2

Tablo 13. Ekstraksiyon sayısının % ekstraksiyona etkisi (N: 3, Numune hacmi: 1000 mL)

Ekstraksiyon sistemi (mL)	% Ekstraksiyon ( $\bar{X} \pm s$ )
25	84 ± 3
25+25	98 ± 2
20+20+10	97 ± 3
30+20	97 ± 4
50	93 ± 1
25+25+25	97 ± 2
50+25	98 ± 3
50+50	99 ± 3



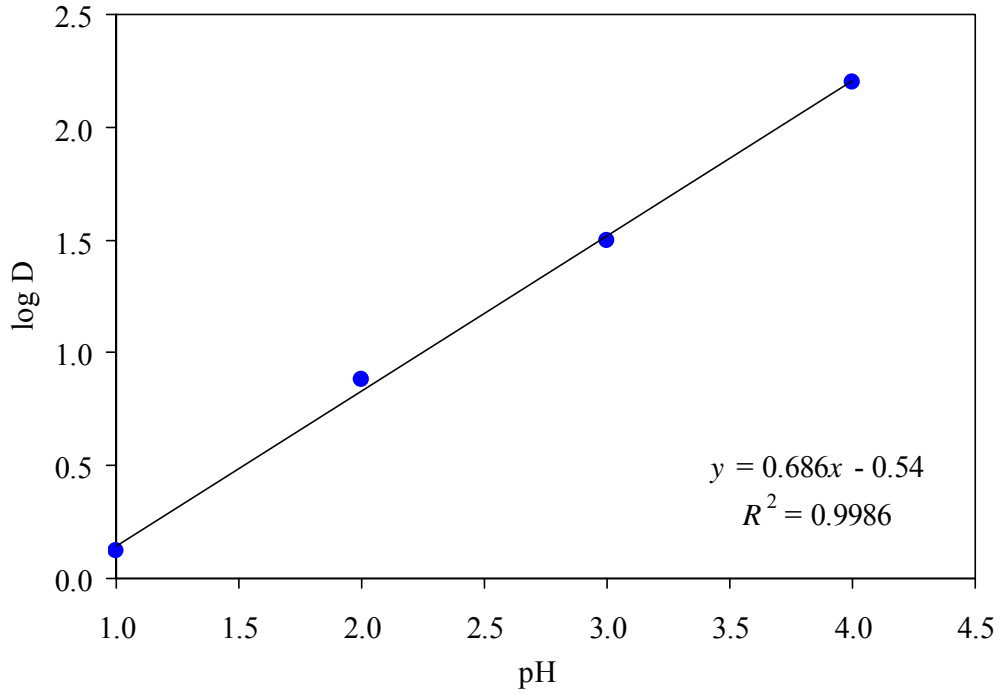
Şekil 18. Çalkalama süresinin ekstraksiyon verimine etkisi (N:3)

### 3.10. Dağılma Katsayısının Hesaplanması

Optimum şartlarda 25 mL su örneği ve 5+5 mL kloroform ile dağılma katsayıları hesaplandı. Bunun için içerisinde 25 µg Au(III) bulunan 25 mL sulu çözelti hazırlandı ve tayin için eşit miktarda organik çözücü ile ekstraksiyon çalışmaları yapıldı. Hem organik faz hem de sulu faz kendi arasında ayrı ayrı değerlendirildi. Her bir fazdaki derişimler kendi standartlarına karşı hesaplandı ve Au(III) için logD, 2.57 olarak bulundu (Tablo 10).

### 3.11. Dağılma Katsayısının pH ile Değişimi

Dağılma katsayısının pH ile nasıl değiştiğini incelemek amacı ile içerisinde 25 µg Au(III) bulunan 25 mL sulu çözelti hazırlandı ve bu çözeltinin pH 1-4 aralığındaki dağılma katsayıları(D) hesaplandı. Elde edilen D değerlerinin logaritması alınarak logD'ye karşı pH grafiği çizildi (Şekil 19, Tablo14). Şayet kompleksin oluşumu ligantın yapısındaki H<sup>+</sup> iyonları üzerinden gerçekleşiyorsa grafiğin eğimi M:L stokiyometrik oranı verir [109]. Bu durumda grafiğin eğiminin daha önceki çalışmalarda (job metodu) bulunduğu gibi 2 olması gerekir. Yapılan çalışmalarda logD-pH grafiğinin eğiminin 0.7 olduğu tespit edildi. Bu da sistemin H<sup>+</sup> iyonları üzerinden değil azot atomu üzerindeki ortaklanmamış elektron çiftlerinden yürüdüğünü göstermiştir (Şekil 13).



Şekil 19. pH'ın dağılma katsayısına etkisi (N:3)

Tablo 14. Dağılma katsayısının pH ile değişimi (N:3)

pH	LogD
1	0.12
2	0.88
3	1.50
4	2.20

### 3.12. Ekstraksiyon Katsayısının Hesaplanması

Genel denklemin  $M + nL \rightleftharpoons ML_n$  olduğu durumda; M: Au(III), L: *N,N'*-6,7,9,10,17,18,20,21-octahydrodibenzo[*b,k*][1,4,7,10,13,16]hexaoxa cycloocta decine-2,13-diylbis (2-chloroacetamide) (ODBOCA) dir. LogD'ye karşı LogL grafiğinin eğimi M:L oranının ne olduğunu belirtir [110]. Çizilen grafikten bu değer 2 olduğu tespit edildi (Şekil 20, Tablo 15).

Buna göre yukarıdaki eşitlik yeniden yazıldığında;  $M + 2L \rightleftharpoons ML_2$  şeklinde olacaktır. Bu eşitlik için dağılma oranı ve ekstraksiyon katsayısı için denklemleri yazacak olursak;

$$D = \frac{[ML_2]_o}{[M]_s} \quad K_{eks} = \frac{[ML_2]}{[M] \cdot [L]^2} \quad (35)$$

Her iki denklem için eşitliklerin iki tarafının da logaritmasını alırsak;

$$\log D = \log \frac{[ML_2]_o}{[M]_s} \quad \log K_{eks} = \log \frac{[ML_2]}{[M] \cdot [L]^2} \quad (36)$$

Eşitlikleri türettiğimiz de;

$$\log K_{eks} = \log[ML_2] - \log[M] - 2 \log[L] \quad (37)$$

$$\log D = \log[ML_2] - \log[M] \quad (38)$$

İki eşitlik taraf tarafa eşitlenirse;

$$\log D + \log[M] = \log K_{eks} + \log[M] + 2 \log[L] \quad (39)$$

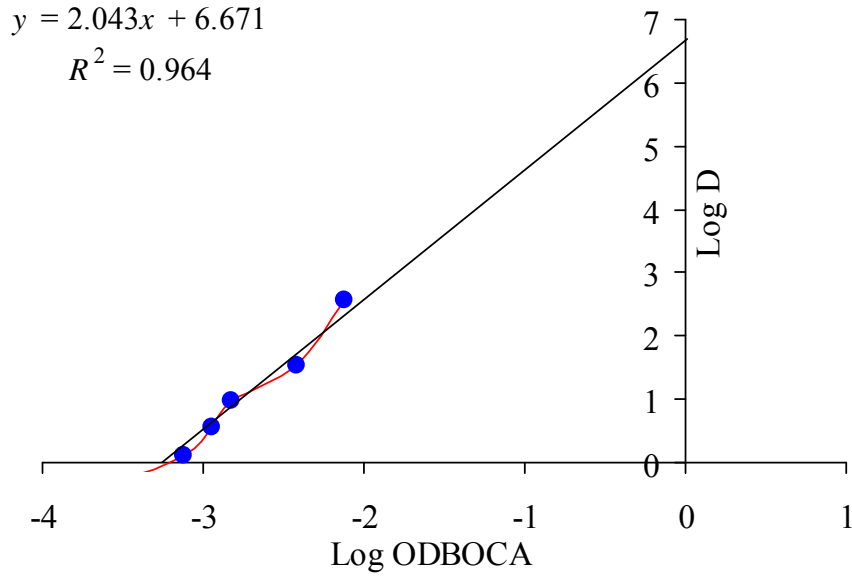
$$\text{Buradan da; } \log D = \log K_{eks} + 2 \log[L] \quad (40)$$

eşitliği elde edilir.

$$\text{LogD'ye karşı LogL grafiğinin denklemi } y = 2.0437x + 6.6717 \quad (41)$$

olarak bulundu. Burada y; logD, x; LogL, eğim ise M:L mol oranını vermektedir. Doğrunun y eksenini kestiği nokta ise logK<sub>eks</sub>'yi vermektedir. Buna göre logK<sub>eks</sub> 6.67 olarak tespit edildi.





Şekil 20. LogD–Log[ODBOCA] grafiğinden M:L oranını tespiti (N:3)

Tablo 15. Ekstraksiyon katsayısının ve M:L stokiyometrik oranının tespiti (N:3)

Log L	log D
-3.52	-0.31
-3.12	0.11
-2.94	0.55
-2.82	0.97
-2.42	1.52
-2.12	2.57

### 3.13. Yabancı İyon Etkisi

Çeşitli anyon ve katyonların, altının sulu çözeltiden ekstraksiyonu sırasında nasıl etki gösterdikleri araştırıldı ve tolerans limitleri tespit edildi. Bunun için, içerisinde 25 µg Au(III) ve çeşitli konsantrasyonlarda anyon ve katyonları içeren 50 mL'lik bir çözelti hazırlandı ve bu yabancı iyonların, Au(III)'ün hem zenginleştirilme yapılmadan sulu fazda direkt olarak ölçüldüğünde hem de 5 mL'lik kloroformla çalkalanarak (2 kez) zenginleştirilmesi sonucunda geri kazanıma nasıl etki yaptıkları araştırıldı. Sonuçlar her bir katyon ve anyon için hem ayrı ayrı hem de karışım olarak Tablo 16 – Tablo 53 arasında verilmiştir.

Tablo 16. Au(III)'ün ODBOCA ile spektrofotometrik tayininde bozucu etki gösteren bazı anyon ve katyonların sınır değerleri (N:3)

İyonlar	İlave Edilen Tuzu	Tolerans Sınırı (mg L <sup>-1</sup> )
Hg <sup>2+</sup>	Hg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O	100
Sb <sup>3+</sup>	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	150
Se <sup>4+</sup>	SeO <sub>2</sub>	125
Mo <sup>6+</sup>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> .4H <sub>2</sub> O	150
Cr <sup>3+</sup>	Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	200
Cd <sup>2+</sup>	Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	125
Bi <sup>3+</sup>	BiO(NO <sub>3</sub> )	75
Pb <sup>2+</sup>	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	200
Co <sup>2+</sup>	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	100
As <sup>3+</sup>	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	100
Ni <sup>2+</sup>	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	200
V <sup>5+</sup>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	75
Li <sup>+</sup>	LiNO <sub>3</sub>	175
Be <sup>2+</sup>	Metalik Be' un HNO <sub>3</sub> içinde çözümlenmiş çözeltisi	100
Sn <sup>2+</sup>	SnCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	125
Fe <sup>+3</sup>	FeCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	2500
Cu <sup>2+</sup>	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .3H <sub>2</sub> O	5000
Mn <sup>2+</sup>	Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	1000
Zn <sup>2+</sup>	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	1250
Al <sup>3+</sup>	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O	2500
Ca <sup>2+</sup>	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	3000
Mg <sup>2+</sup>	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .7H <sub>2</sub> O	2000
Na <sup>+</sup>	NaCl	15000
K <sup>+</sup>	KNO <sub>3</sub>	3000
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NaNO <sub>3</sub>	5000
Cl <sup>-</sup>	NaCl	25000
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	750
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1500

Tablo 17. Hg<sup>2+</sup> nın Au(III) tayini üzerine bozucu etkisi (N:3)

Element Hg <sup>2+</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	Zenginleştirmeden Önce (Sulu Faz) % Geri Kazanım ± s	Zenginleştirmeden Sonra (Kloroform Fazı) % Geri Kazanım ± s
0.1	98 ± 4	97 ± 3
1	96 ± 3	98 ± 5
10	96 ± 6	96 ± 2
50	90 ± 4	97 ± 4
100	82 ± 3	94 ± 5
125	76 ± 2	88 ± 3

Tablo 18. Sb<sup>3+</sup> ün Au(III) tayini üzerine bozucu etkisi (N:3)

Element Sb <sup>3+</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	Zenginleştirmeden Önce (Sulu Faz) % Geri Kazanım ± s	Zenginleştirmeden Sonra (Kloroform Fazı) % Geri Kazanım ± s
0.1	97 ± 2	96 ± 4
1	96 ± 5	96 ± 4
10	98 ± 3	98 ± 1
50	95 ± 4	95 ± 3
150	91 ± 4	96 ± 4
175	85 ± 3	92 ± 2

Tablo 19. Se<sup>4+</sup> nın Au(III) tayini üzerine bozucu etkisi (N:3)

Element Se <sup>4+</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	Zenginleştirmeden Önce (Sulu Faz) % Geri Kazanım ± s	Zenginleştirmeden Sonra (Kloroform Fazı) % Geri Kazanım ± s
0.1	96 ± 3	98 ± 2
1	95 ± 2	95 ± 4
5	96 ± 4	96 ± 3
50	91 ± 3	98 ± 5
125	85 ± 2	95 ± 4
150	71 ± 2	90 ± 3

Tablo 20. Mo<sup>6+</sup> nın Au(III) tayini üzerine bozucu etkisi (N:3)

Element Mo <sup>6+</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	Zenginleştirmeden Önce (Sulu Faz) % Geri Kazanım ± s	Zenginleştirmeden Sonra (Kloroform Fazı) % Geri Kazanım ± s
0.1	94 ± 1	96 ± 3
1	96 ± 3	97 ± 5
10	95 ± 4	95 ± 4
75	95 ± 2	95 ± 4
150	72 ± 4	96 ± 2
200	66 ± 1	89 ± 4

Tablo 21. Cr<sup>3+</sup> nın Au(III) tayini üzerine bozucu etkisi (N:3)

Element Cr <sup>3+</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	Zenginleştirmeden Önce (Sulu Faz) % Geri Kazanım ± s	Zenginleştirmeden Sonra (Kloroform Fazı) % Geri Kazanım ± s
0.1	95 ± 4	95 ± 3
1	96 ± 1	96 ± 5
10	97 ± 2	99 ± 4
100	93 ± 3	95 ± 3
200	79 ± 3	96 ± 4
225	65 ± 2	93 ± 3

Tablo 22. Cd<sup>2+</sup> nın Au(III) tayini üzerine bozucu etkisi (N:3)

Element Cd <sup>2+</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	Zenginleştirmeden Önce (Sulu Faz) % Geri Kazanım ± s	Zenginleştirmeden Sonra (Kloroform Fazı) % Geri Kazanım ± s
0.1	98 ± 2	98 ± 5
5	95 ± 4	96 ± 3
20	97 ± 3	97 ± 1
50	92 ± 1	96 ± 2
125	70 ± 3	98 ± 6
150	61 ± 4	92 ± 4

Tablo 23.  $\text{Bi}^{3+}$  nın Au(III) tayini üzerine bozucu etkisi (N:3)

Element $\text{Bi}^{3+}$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )	Zenginleştirmeden Önce (Sulu Faz) % Geri Kazanım $\pm$ s	Zenginleştirmeden Sonra (Kloroform Fazı) % Geri Kazanım $\pm$ s
0.1	95 $\pm$ 2	99 $\pm$ 5
1	96 $\pm$ 3	98 $\pm$ 2
10	95 $\pm$ 1	98 $\pm$ 1
50	81 $\pm$ 1	96 $\pm$ 2
75	68 $\pm$ 3	94 $\pm$ 3
100	59 $\pm$ 1	86 $\pm$ 3

Tablo 24.  $\text{Pb}^{2+}$  nın Au(III) tayini üzerine bozucu etkisi (N:3)

Element $\text{Pb}^{2+}$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )	Zenginleştirmeden Önce (Sulu Faz) % Geri Kazanım $\pm$ s	Zenginleştirmeden Sonra (Kloroform Fazı) % Geri Kazanım $\pm$ s
0.5	95 $\pm$ 4	97 $\pm$ 1
25	94 $\pm$ 2	95 $\pm$ 3
100	95 $\pm$ 5	98 $\pm$ 5
175	86 $\pm$ 1	95 $\pm$ 2
200	72 $\pm$ 2	94 $\pm$ 1
225	66 $\pm$ 3	85 $\pm$ 4

Tablo 25.  $\text{Co}^{2+}$  nın Au(III) tayini üzerine bozucu etkisi (N:3)

Element $\text{Co}^{2+}$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )	Zenginleştirmeden Önce (Sulu Faz) % Geri Kazanım $\pm$ s	Zenginleştirmeden Sonra (Kloroform Fazı) % Geri Kazanım $\pm$ s
0.5	97 $\pm$ 3	96 $\pm$ 1
5	94 $\pm$ 2	96 $\pm$ 3
25	98 $\pm$ 3	95 $\pm$ 4
50	90 $\pm$ 2	97 $\pm$ 2
100	75 $\pm$ 4	98 $\pm$ 1
125	63 $\pm$ 2	91 $\pm$ 2

Tablo 26.  $As^{3+}$  nin Au(III) tayini üzerine bozucu etkisi (N:3)

Element $As^{3+}$ (mg L <sup>-1</sup> )	Zenginleştirmeden Önce (Sulu Faz) % Geri Kazanım ± s	Zenginleştirmeden Sonra (Kloroform Fazı) % Geri Kazanım ± s
0.1	94 ± 3	99 ± 3
1	96 ± 1	98 ± 4
10	95 ± 2	98 ± 2
50	80 ± 2	96 ± 1
100	71 ± 1	95 ± 2
125	63 ± 3	87 ± 1

Tablo 27.  $Ni^{2+}$  nin Au(III) tayini üzerine bozucu etkisi (N:3)

Element $Ni^{2+}$ (mg L <sup>-1</sup> )	Zenginleştirmeden Önce (Sulu Faz) % Geri Kazanım ± s	Zenginleştirmeden Sonra (Kloroform Fazı) % Geri Kazanım ± s
0.1	94 ± 4	95 ± 3
1	93 ± 1	95 ± 1
50	95 ± 3	97 ± 5
150	92 ± 5	98 ± 5
200	85 ± 1	96 ± 1
225	75 ± 4	90 ± 3

Tablo 28.  $V^{5+}$  nin Au(III) tayini üzerine bozucu etkisi (N:3)

Element $V^{5+}$ (mg L <sup>-1</sup> )	Zenginleştirmeden Önce (Sulu Faz) % Geri Kazanım ± s	Zenginleştirmeden Sonra (Kloroform Fazı) % Geri Kazanım ± s
0.5	95 ± 2	97 ± 1
5	94 ± 2	94 ± 5
25	95 ± 1	98 ± 6
50	93 ± 3	99 ± 4
75	86 ± 4	96 ± 3
100	72 ± 2	92 ± 4

Tablo 29.  $\text{Li}^+$  nın Au(III) tayini üzerine bozucu etkisi (N:3)

Element $\text{Li}^+$ (mg L <sup>-1</sup> )	Zenginleştirmeden Önce (Sulu Faz) % Geri Kazanım $\pm$ s	Zenginleştirmeden Sonra (Kloroform Fazı) % Geri Kazanım $\pm$ s
0.1	96 $\pm$ 3	98 $\pm$ 2
1	95 $\pm$ 2	95 $\pm$ 4
50	96 $\pm$ 4	96 $\pm$ 3
150	91 $\pm$ 3	98 $\pm$ 5
175	85 $\pm$ 2	97 $\pm$ 4
200	63 $\pm$ 5	91 $\pm$ 2

Tablo 30.  $\text{Be}^{2+}$  nın Au(III) tayini üzerine bozucu etkisi (N:3)

Element $\text{Be}^{2+}$ (mg L <sup>-1</sup> )	Zenginleştirmeden Önce (Sulu Faz) % Geri Kazanım $\pm$ s	Zenginleştirmeden Sonra (Kloroform Fazı) % Geri Kazanım $\pm$ s
0.1	94 $\pm$ 2	97 $\pm$ 3
1	95 $\pm$ 1	96 $\pm$ 5
10	95 $\pm$ 3	98 $\pm$ 3
75	89 $\pm$ 5	97 $\pm$ 4
100	65 $\pm$ 1	96 $\pm$ 2
125	53 $\pm$ 2	90 $\pm$ 4

Tablo 31.  $\text{Sn}^{2+}$  nın Au(III) tayini üzerine bozucu etkisi (N:3)

Element $\text{Sn}^{2+}$ (mg L <sup>-1</sup> )	Zenginleştirmeden Önce (Sulu Faz) % Geri Kazanım $\pm$ s	Zenginleştirmeden Sonra (Kloroform Fazı) % Geri Kazanım $\pm$ s
0.1	97 $\pm$ 4	97 $\pm$ 4
1	96 $\pm$ 5	95 $\pm$ 3
25	95 $\pm$ 3	97 $\pm$ 3
75	94 $\pm$ 2	96 $\pm$ 4
125	87 $\pm$ 3	98 $\pm$ 6
150	79 $\pm$ 1	93 $\pm$ 2

Tablo 32. Fe<sup>3+</sup> ün Au(III) tayini üzerine bozucu etkisi (N:3)

Element Fe <sup>3+</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	Zenginleştirmeden Önce (Sulu Faz) % Geri Kazanım ± s	Zenginleştirmeden Sonra (Kloroform Fazı) % Geri Kazanım ± s
10	97 ± 2	96 ± 3
100	95 ± 3	97 ± 2
500	94 ± 2	95 ± 1
1000	92 ± 4	96 ± 4
2500	85 ± 4	95 ± 2
5000	74 ± 1	72 ± 3

Tablo 33. Cu<sup>2+</sup> nın Au(III) tayini üzerine bozucu etkisi (N:3)

Element Cu <sup>2+</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	Zenginleştirmeden Önce (Sulu Faz) % Geri Kazanım ± s	Zenginleştirmeden Sonra (Kloroform Fazı) % Geri Kazanım ± s
10	99 ± 6	95 ± 1
100	98 ± 3	96 ± 2
1000	96 ± 1	96 ± 1
2500	85 ± 1	97 ± 3
5000	77 ± 3	96 ± 2
7500	62 ± 4	91 ± 1

Tablo 34. Mn<sup>2+</sup> nın Au(III) tayini üzerine bozucu etkisi (N:3)

Element Mn <sup>2+</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	Zenginleştirmeden Önce (Sulu Faz) % Geri Kazanım ± s	Zenginleştirmeden Sonra (Kloroform Fazı) % Geri Kazanım ± s
1	94 ± 2	96 ± 1
10	96 ± 2	95 ± 3
100	94 ± 1	97 ± 4
500	86 ± 4	95 ± 2
1000	73 ± 1	95 ± 4
1500	52 ± 3	88 ± 2



Tablo 35. Zn<sup>2+</sup> nin Au(III) tayini üzerine bozucu etkisi (N:3)

Element Zn <sup>2+</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	Zenginleştirmeden Önce (Sulu Faz) % Geri Kazanım ± s	Zenginleştirmeden Sonra (Kloroform Fazı) % Geri Kazanım ± s
1	95 ± 1	97 ± 3
10	96 ± 2	95 ± 1
50	96 ± 5	97 ± 4
500	85 ± 2	96 ± 5
1250	71 ± 3	95 ± 3
1500	59 ± 2	87 ± 4

Tablo 36. Al<sup>3+</sup> nin Au(III) tayini üzerine bozucu etkisi (N:3)

Element Al <sup>3+</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	Zenginleştirmeden Önce (Sulu Faz) % Geri Kazanım ± s	Zenginleştirmeden Sonra (Kloroform Fazı) % Geri Kazanım ± s
1	96 ± 1	99 ± 3
10	94 ± 3	98 ± 5
100	95 ± 1	99 ± 4
1000	89 ± 2	97 ± 2
2500	65 ± 2	98 ± 3
2750	49 ± 1	92 ± 2

Tablo 37. Ca<sup>2+</sup> nin Au(III) tayini üzerine bozucu etkisi (N:3)

Element Ca <sup>2+</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	Zenginleştirmeden Önce (Sulu Faz) % Geri Kazanım ± s	Zenginleştirmeden Sonra (Kloroform Fazı) % Geri Kazanım ± s
100	97 ± 3	98 ± 4
500	98 ± 4	96 ± 2
1000	95 ± 2	96 ± 3
2000	94 ± 3	97 ± 2
3000	81 ± 4	94 ± 4
5000	75 ± 2	83 ± 1

Tablo 38. Mg<sup>2+</sup> nın Au(III) tayini üzerine bozucu etkisi (N:3)

Element Mg <sup>2+</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	Zenginleştirmeden Önce (Sulu Faz) % Geri Kazanım ± s	Zenginleştirmeden Sonra (Kloroform Fazı) % Geri Kazanım ± s
10	95 ± 3	96 ± 2
100	94 ± 2	98 ± 2
500	96 ± 3	97 ± 1
1000	95 ± 3	96 ± 3
2000	84 ± 4	95 ± 1
3000	69 ± 3	76 ± 4

Tablo 39. Na<sup>+</sup> nın Au(III) tayini üzerine bozucu etkisi (N:3)

Element Na <sup>+</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	Zenginleştirmeden Önce (Sulu Faz) % Geri Kazanım ± s	Zenginleştirmeden Sonra (Kloroform Fazı) % Geri Kazanım ± s
1000	98 ± 3	94 ± 4
2500	99 ± 5	95 ± 2
5000	96 ± 3	96 ± 3
10000	91 ± 2	96 ± 4
15000	84 ± 1	95 ± 2
20000	66 ± 2	82 ± 4

Tablo 40. K<sup>+</sup> nın Au(III) tayini üzerine bozucu etkisi (N:3)

Element K <sup>+</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	Zenginleştirmeden Önce (Sulu Faz) % Geri Kazanım ± s	Zenginleştirmeden Sonra (Kloroform Fazı) % Geri Kazanım ± s
10	95 ± 3	98 ± 2
100	96 ± 2	96 ± 4
1000	94 ± 5	97 ± 3
2000	79 ± 4	95 ± 1
3000	61 ± 3	96 ± 4
3250	45 ± 2	88 ± 1

Tablo 41.  $\text{NO}_3^-$  nın Au(III) tayini üzerine bozucu etkisi (N:3)

Anyon $\text{NO}_3^-$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )	Zenginleştirmeden Önce (Sulu Faz) % Geri Kazanım $\pm$ s	Zenginleştirmeden Sonra (Kloroform Fazı) % Geri Kazanım $\pm$ s
10	97 $\pm$ 3	99 $\pm$ 2
100	96 $\pm$ 2	99 $\pm$ 4
1000	95 $\pm$ 4	98 $\pm$ 5
2500	93 $\pm$ 2	97 $\pm$ 4
5000	84 $\pm$ 1	99 $\pm$ 6
6000	71 $\pm$ 3	92 $\pm$ 2

Tablo 42.  $\text{Cl}^-$  nın Au(III) tayini üzerine bozucu etkisi (N:3)

Anyon $\text{Cl}^-$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )	Zenginleştirmeden Önce (Sulu Faz) % Geri Kazanım $\pm$ s	Zenginleştirmeden Sonra (Kloroform Fazı) % Geri Kazanım $\pm$ s
1000	98 $\pm$ 4	96 $\pm$ 3
5000	94 $\pm$ 3	97 $\pm$ 5
10000	90 $\pm$ 2	97 $\pm$ 3
15000	85 $\pm$ 2	95 $\pm$ 4
25000	78 $\pm$ 3	93 $\pm$ 2
30000	68 $\pm$ 4	77 $\pm$ 3

Tablo 43.  $\text{PO}_4^{3-}$  nın Au(III) tayini üzerine bozucu etkisi (N:3)

Anyon $\text{PO}_4^{3-}$ ( $\text{mg L}^{-1}$ )	Zenginleştirmeden Önce (Sulu Faz) % Geri Kazanım $\pm$ s	Zenginleştirmeden Sonra (Kloroform Fazı) % Geri Kazanım $\pm$ s
50	96 $\pm$ 2	95 $\pm$ 3
100	97 $\pm$ 3	96 $\pm$ 4
250	96 $\pm$ 2	98 $\pm$ 6
500	96 $\pm$ 3	97 $\pm$ 5
750	92 $\pm$ 4	95 $\pm$ 3
1000	81 $\pm$ 4	89 $\pm$ 1

Tablo 44.  $\text{SO}_4^{2-}$  nın Au(III) tayini üzerine bozucu etkisi (N:3)

Anyon $\text{SO}_4^{2-}$ (mg L <sup>-1</sup> )	Zenginleştirmeden Önce (Sulu Faz) % Geri Kazanım $\pm$ s	Zenginleştirmeden Sonra (Kloroform Fazı) % Geri Kazanım $\pm$ s
100	96 $\pm$ 3	97 $\pm$ 4
250	95 $\pm$ 2	96 $\pm$ 5
500	96 $\pm$ 3	97 $\pm$ 2
750	95 $\pm$ 3	96 $\pm$ 6
1500	90 $\pm$ 4	95 $\pm$ 3
2000	72 $\pm$ 3	81 $\pm$ 4

25  $\mu\text{g Au}^{3+}$  ve yabancı iyon olarak  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Se}^{4+}$ ,  $\text{Mo}^{6+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{As}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{V}^{5+}$ ,  $\text{Li}^{1+}$ ,  $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  ve  $\text{Al}^{3+}$  metallerinin hepsinin aynı anda ortamda bulunduğu 50 mL' lik bir çözeltiliye hem zenginleştirme uygulayarak hem de zenginleştirme yapmadan denemeler yapıldı. Bunun için; 25  $\mu\text{g Au}^{3+}$  ve yukarıda yazılan ilk 15 elementten her birinden sırasıyla 0.25, 0.5, 1.0, 5.0, 7.5 ve 10.0 mgL<sup>-1</sup> olacak şekilde;  $\text{Fe}^{3+}$  için, 50, 250, 500, 1000, 2500 ve 5000 mgL<sup>-1</sup> olacak şekilde;  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  ve  $\text{Zn}^{2+}$  için, 1, 10, 20, 50, 100 ve 200 mgL<sup>-1</sup> olacak şekilde;  $\text{Al}^{3+}$  için ise 10, 50, 100, 200, 500 ve 750 mgL<sup>-1</sup> olacak şekilde 50 mL' lik karışımlar hazırlandı ve yabancı iyonların geri kazanıma olan etkileri araştırıldı. Elde edilen veriler Tablo 45 - Tablo 50 arasında verilmiştir.

Tablo 45. Karışım halindeki metallerin Au(III) tayini üzerine bozucu etkisi-1 (N:3)

Elementler	Zenginleştirmeden Önce (Sulu Faz) % Geri Kazanım $\pm$ s	Zenginleştirmeden Sonra (Kloroform Fazı) % Geri Kazanım $\pm$ s
0.25 mg L <sup>-1</sup> $\text{Hg}^{2+}$ , $\text{Sb}^{3+}$ , $\text{Se}^{4+}$ , $\text{Mo}^{6+}$ , $\text{Cr}^{3+}$ , $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Bi}^{3+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ , $\text{Co}^{2+}$ , $\text{As}^{3+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{V}^{5+}$ , $\text{Li}^{1+}$ , $\text{Be}^{2+}$ , $\text{Sn}^{2+}$ ; 50 mg L <sup>-1</sup> $\text{Fe}^{3+}$ ; 1 mg L <sup>-1</sup> $\text{Mn}^{2+}$ , $\text{Cu}^{2+}$ ve $\text{Zn}^{2+}$ ; 10 mg L <sup>-1</sup> $\text{Al}^{3+}$	94 $\pm$ 3	97 $\pm$ 2

Tablo 46. Karışım halindeki metallerin Au(III) tayini üzerine bozucu etkisi-2 (N:3)

Elementler	Zenginleştirmeden Önce (Sulu Faz) % Geri Kazanım $\pm$ s	Zenginleştirmeden Sonra (Kloroform Fazı) % Geri Kazanım $\pm$ s
0.5 mg L <sup>-1</sup> Hg <sup>2+</sup> , Sb <sup>3+</sup> , Se <sup>4+</sup> , Mo <sup>6+</sup> , Cr <sup>3+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Bi <sup>3+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , As <sup>3+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , V <sup>5+</sup> , Li <sup>1+</sup> , Be <sup>2+</sup> , Sn <sup>2+</sup> ; 250 mg L <sup>-1</sup> Fe <sup>3+</sup> ; 10 mg L <sup>-1</sup> Mn <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> ve Zn <sup>2+</sup> ; 50 mg L <sup>-1</sup> Al <sup>3+</sup>	89 $\pm$ 2	98 $\pm$ 4

Tablo 47. Karışım halindeki metallerin Au(III) tayini üzerine bozucu etkisi-3 (N:3)

Elementler	Zenginleştirmeden Önce (Sulu Faz) % Geri Kazanım $\pm$ s	Zenginleştirmeden Sonra (Kloroform Fazı) % Geri Kazanım $\pm$ s
1.0 mg L <sup>-1</sup> Hg <sup>2+</sup> , Sb <sup>3+</sup> , Se <sup>4+</sup> , Mo <sup>6+</sup> , Cr <sup>3+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Bi <sup>3+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , As <sup>3+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , V <sup>5+</sup> , Li <sup>1+</sup> , Be <sup>2+</sup> , Sn <sup>2+</sup> ; 500 mg L <sup>-1</sup> Fe <sup>3+</sup> ; 20 mg L <sup>-1</sup> Mn <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> ve Zn <sup>2+</sup> ; 100 mg L <sup>-1</sup> Al <sup>3+</sup>	78 $\pm$ 1	95 $\pm$ 3

Tablo 48. Karışım halindeki metallerin Au(III) tayini üzerine bozucu etkisi-4 (N:3)

Elementler	Zenginleştirmeden Önce (Sulu Faz) % Geri Kazanım $\pm$ s	Zenginleştirmeden Sonra (Kloroform Fazı) % Geri Kazanım $\pm$ s
5 mg L <sup>-1</sup> Hg <sup>2+</sup> , Sb <sup>3+</sup> , Se <sup>4+</sup> , Mo <sup>6+</sup> , Cr <sup>3+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Bi <sup>3+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , As <sup>3+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , V <sup>5+</sup> , Li <sup>1+</sup> , Be <sup>2+</sup> , Sn <sup>2+</sup> ; 1000 mg L <sup>-1</sup> Fe <sup>3+</sup> ; 50 mg L <sup>-1</sup> Mn <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> ve Zn <sup>2+</sup> ; 200 mg L <sup>-1</sup> Al <sup>3+</sup>	65 $\pm$ 3	96 $\pm$ 3

Tablo 49. Karışım halindeki metallerin Au(III) tayini üzerine bozucu etkisi-5 (N:3)

Elementler	Zenginleştirmeden Önce (Sulu Faz) % Geri Kazanım $\pm$ s	Zenginleştirmeden Sonra (Kloroform Fazı) % Geri Kazanım $\pm$ s
7.5 mg L <sup>-1</sup> Hg <sup>2+</sup> , Sb <sup>3+</sup> , Se <sup>4+</sup> , Mo <sup>6+</sup> , Cr <sup>3+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Bi <sup>3+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , As <sup>3+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , V <sup>5+</sup> , Li <sup>1+</sup> , Be <sup>2+</sup> , Sn <sup>2+</sup> ; 2500 mg L <sup>-1</sup> Fe <sup>3+</sup> ; 100mg L <sup>-1</sup> Mn <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> ve Zn <sup>2+</sup> ; 500 mg L <sup>-1</sup> Al <sup>3+</sup>	54 $\pm$ 1	94 $\pm$ 2

Tablo 50. Karışım halindeki metallerin Au(III) tayini üzerine bozucu etkisi-6 (N:3)

Elementler	Zenginleştirmeden Önce (Sulu Faz) % Geri Kazanım $\pm$ s	Zenginleştirmeden Sonra (Kloroform Fazı) % Geri Kazanım $\pm$ s
10 mg L <sup>-1</sup> Hg <sup>2+</sup> , Sb <sup>3+</sup> , Se <sup>4+</sup> , Mo <sup>6+</sup> , Cr <sup>3+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Bi <sup>3+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , As <sup>3+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , V <sup>5+</sup> , Li <sup>1+</sup> , Be <sup>2+</sup> , Sn <sup>2+</sup> ; 5000 mg L <sup>-1</sup> Fe <sup>3+</sup> ; 200mg L <sup>-1</sup> Mn <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> ve Zn <sup>2+</sup> ; 750 mg L <sup>-1</sup> Al <sup>3+</sup>	42 $\pm$ 3	88 $\pm$ 4

25  $\mu$ g Au<sup>3+</sup> ve yabancı iyon olarak Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> ve SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> anyon ve katyonlarının hepsinin aynı anda ortamda bulunduğu 50 mL'lik bir çözeltiye hem zenginleştirme uygulayarak hem de zenginleştirme uygulamadan denemeler yapıldı. Bunun için; 25  $\mu$ g Au<sup>3+</sup> ve yukarıda yazılan katyonlardan; Ca<sup>2+</sup> için, 1000, 2000 ve 3000 mgL<sup>-1</sup>; Mg<sup>2+</sup> için, 100, 1000 ve 2000 mgL<sup>-1</sup>; Na<sup>+</sup> için, 5000, 10000 ve 15000 mgL<sup>-1</sup>; K<sup>+</sup> için, 100, 1000 ve 2000 mgL<sup>-1</sup>; anyonlardan ise NO<sub>3</sub><sup>-</sup> için, 100, 1000 ve 2500 mgL<sup>-1</sup>; Cl<sup>-</sup> için, 5000, 15000 ve 20000 mgL<sup>-1</sup>; PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> için, 250, 500 ve 750 mgL<sup>-1</sup>; SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> için, 250, 750 ve 1500 mgL<sup>-1</sup> içeren 50 mL'lik karışımlar hazırlandı ve yabancı iyonların geri kazanıma olan etkileri araştırıldı. Elde edilen veriler Tablo 51- Tablo 53 arasında verildi.

Tablo 51. Karışım halindeki anyon ve katyonların Au(III) tayini üzerine bozucu etkisi-1 (N:3)

Anyon ve Katyonlar	Zenginleştirmeden Önce (Sulu Faz) % Geri Kazanım $\pm$ s	Zenginleştirmeden Sonra (Kloroform Fazı) % Geri Kazanım $\pm$ s
1000 mg L <sup>-1</sup> Ca <sup>2+</sup>		
100 mg L <sup>-1</sup> Mg <sup>2+</sup>		
5000 mg L <sup>-1</sup> Na <sup>+</sup>		
100 mg L <sup>-1</sup> K <sup>+</sup>		
100 mg L <sup>-1</sup> NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	96 $\pm$ 6	98 $\pm$ 4
5000 mg L <sup>-1</sup> Cl <sup>-</sup>		
250 mg L <sup>-1</sup> PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>		
250 mg L <sup>-1</sup> SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>		

Tablo 52. Karışım halindeki anyon ve katyonların Au(III) tayini üzerine bozucu etkisi-2 (N:3)

Anyon ve Katyonlar	Zenginleştirmeden Önce (Sulu Faz) % Geri Kazanım $\pm$ s	Zenginleştirmeden Sonra (Kloroform Fazı) % Geri Kazanım $\pm$ s
2000 mg L <sup>-1</sup> Ca <sup>2+</sup>		
1000 mg L <sup>-1</sup> Mg <sup>2+</sup>		
10000 mg L <sup>-1</sup> Na <sup>+</sup>		
1000 mg L <sup>-1</sup> K <sup>+</sup>		
1000 mg L <sup>-1</sup> NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	86 $\pm$ 4	95 $\pm$ 3
15000 mg L <sup>-1</sup> Cl <sup>-</sup>		
500 mg L <sup>-1</sup> PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>		
750 mg L <sup>-1</sup> SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>		

Tablo 53. Karışım halindeki anyon ve katyonların Au(III) tayini üzerine bozucu etkisi-3 (N:3)

Anyon ve Katyonlar	Zenginleştirmeden Önce (Sulu Faz) % Geri Kazanım $\pm$ s	Zenginleştirmeden Sonra (Kloroform Fazı) % Geri Kazanım $\pm$ s
3000 mg L <sup>-1</sup> Ca <sup>2+</sup>		
2000 mg L <sup>-1</sup> Mg <sup>2+</sup>		
15000 mg L <sup>-1</sup> Na <sup>+</sup>		
2000 mg L <sup>-1</sup> K <sup>+</sup>		
2500 mg L <sup>-1</sup> NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	65 $\pm$ 2	85 $\pm$ 4
20000 mg L <sup>-1</sup> Cl <sup>-</sup>		
750 mg L <sup>-1</sup> PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>		
1500 mg L <sup>-1</sup> SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>		

### 3.14. Yöntemin Doğruluğu ve Kesinliği

Yöntemin kesinliği, her birinin içerisinde 25 µg Au(III) bulunan 25 mL' lik 10 ayrı çözeltiye yöntemin uygulanması ile tespit edildi. Buna göre % 95 güven seviyesinde yöntemin kesinliği  $97 \pm 3$  olarak bulundu. Yöntemin bağıl standart sapmasında (BSS) % 3 olduğu bulundu. Bu metodun tayin sınırı ise 10 adet tanık numunenin analizinden elde edilen sonuçların standart sapmasının 3 katını almak suretiyle ( $3\sigma$ )  $0.5 \mu\text{g L}^{-1}$  olarak hesaplandı.

Yöntemin doğruluğu, gerçek numunelere spiked testleri yaparak( iç standartı yöntemi), standart referans materyaller kullanarak ve standart bir metotla karşılaştırarak test edildi. Ayrıca elde edilen sonuçların birbirinden önemli oranda farklı olup olmadığının tespiti için sonuçlara öğrenci t-testi (student's t-test) uygulandı. Elde edilen sonuçlar Tablo 54 – Tablo 58 arasında görülmektedir.



Tablo 54. Bazı çevresel su numunelerinin matrislerinin geri kazanıma etkisinin incelenmesi (N: 3, Numune hacmi: 50 mL, Son hacim: 5 mL) ( $\bar{X} \pm U^*$ )

Örnekler		Eklenen ( $\mu\text{g}$ )	Bulunan ( $\mu\text{g}$ )	% Geri Kazanım
		Au(III)	Au(III)	
Solaklı Deresi (Trabzon/Of)		-	-	-
		5	$5.1 \pm 0.3$	102
		10	$9.6 \pm 0.5$	96
		20	$18.9 \pm 1.7$	95
Deniz Suyu (Trabzon/Sürmene)		-	-	-
		5	$4.8 \pm 0.5$	96
		10	$9.7 \pm 0.7$	97
		20	$19.1 \pm 2.5$	96
Deniz Suyu (Trabzon/Merkez)		-	-	-
		5	$4.7 \pm 0.5$	94
		10	$10.0 \pm 1.2$	100
		20	$19.2 \pm 2.5$	96
Deniz Suyu (Giresun/Merkez)		-	-	-
		5	$4.8 \pm 0.7$	96
		10	$9.9 \pm 0.5$	99
		20	$19.0 \pm 1.9$	95

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

Tablo 55. Bazı çevresel katı numunelerin matrislerinin geri kazanıma etkisinin incelenmesi (N: 3, Numune miktarı: 0.5 g, Son hacim: 5 mL) ( $\bar{X} \pm U$ )

Örnekler	Eklenen ( $\mu\text{g}$ ) Au(III)	Bulunan ( $\mu\text{g}$ ) Au(III)	% Geri Kazanım
Toprak	-	-	-
	5	4.9 $\pm$ 0.5	98
	10	9.5 $\pm$ 0.7	95
	20	18.9 $\pm$ 1.4	95
Altın	-	12.9 $\pm$ 1.4	-
Cevheri	5	17.5 $\pm$ 1.9	98
(Gümüşhane	10	23.1 $\pm$ 3.2	101
Mastra)	20	33.4 $\pm$ 4.2	102
Altın	-	10.9 $\pm$ 1,2	-
Cevheri	5	15.6 $\pm$ 2.2	98
(Ordu	10	21.3 $\pm$ 2.9	102
Akoluk)	20	29.2 $\pm$ 3.7	95
Anot	-	25.5 $\pm$ 3.4	-
Çamuru	5	30.8 $\pm$ 2.7	101
(*Hes	10	36.1 $\pm$ 3.7	102
Kablo)	20	45.2 $\pm$ 6.2	100

\* Numune miktarı: 0.1 g

Tablo 56. Çevresel numunelerdeki Au(III) seviyelerinin tespiti (N: 3) ( $\bar{X} \pm U$ )

Numune <sup>a</sup>	Konsantrasyon, $\mu\text{g L}^{-1}$
Solaklı Deresi, Trabzon/Of	TSA <sup>b</sup>
Deniz Suyu, Trabzon/Sürmene	$6.1 \pm 0.7$
Deniz Suyu, Trabzon/Merkez	$5.6 \pm 0.5$
Deniz Suyu, Giresun/Merkez	$7.2 \pm 1.2$
Numune <sup>c</sup>	Konsantrasyon, $\mu\text{g g}^{-1}$
Altın Cevheri, Gümüşhane Mastra <sup>d</sup>	$25.8 \pm 2.9$
Altın Cevheri, Ordu Akoluk <sup>d</sup>	$21.8 \pm 2.5$
Anot Çamuru, Kayseri HES	$255.0 \pm 34.7$

<sup>a</sup>Numune hacmi 1000 mL, son hacim 5 mL dir.

<sup>b</sup>Tayin Sınırının Altında

<sup>c</sup>Numune miktarı 0.2 g, son hacim 5 mL dir.

<sup>d</sup> Hem Mastra hemde Akoluk altın cevherleri, ISO 9001:2000 kalite yönetim sistemi ve ISO 17025 deney laboratuvarlarının akredidasyonu belgesine sahip olan Kanada' daki ACME Analitik Lab. Co. da analiz edilmiş ve sırası ile altın değerleri  $26.0$  ve  $20.0 \mu\text{g g}^{-1}$  bulunmuştur.(BSS<%5)

Tablo 57. Standart referans materyaldeki Au(III) seviyelerinin tespiti (N: 3, Numune miktarı: 0.5 g) ( $\bar{X} \pm U$ )

Sandy Soil C (CRM-SA C) Standart Referans Materyali	Au(III) Konsantrasyon ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) <sup>1</sup>
Sertifikalı Değer	$25.5 \pm 0.1$
Bulunan Değer	$26.1 \pm 2.7$
Geri kazanım,%	102

Tablo 58. Standart referans materyal ve altın cevherlerinden elde edilen sonuçların öğrenci t-testi (student's t-test) ile irdelenmesi

Element	Veriler					Karşılaştırma
	s	X <sub>R</sub>	$\bar{X}$	X <sub>R</sub> - $\bar{X}$	*ts/ $\sqrt{N}$	
Au(III) <sup>a</sup>	2.7	25.5	26.1	0.6	6.7	0.6 < 6.7 (Aynı)
Au(III) <sup>b</sup>	2.9	26	25.8	0.2	7.2	0.2 < 7.2 (Aynı)
Au(III) <sup>c</sup>	2.5	20	21.8	1.8	6.2	1.8 < 6.2 (Aynı)

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

X<sub>R</sub>= standart referansın değeri

<sup>a</sup> Standart referans materyal (Sandy Soil C standardı için)

<sup>b</sup> Altın Cevheri Gümüşhane Mastra için

<sup>c</sup> Altın Cevheri Ordu Akoluk için

### 3.15. Altının Spektrofotometrik Tayinindeki Optimum Şartlar

Yapılan çalışmaların bir özeti olarak optimizasyon parametrelerinden elde edilen sonuçlar Tablo 59'da sunulmuştur.

Tablo 59. Au(III)'ün ODBOCA ile spektrofotometrik tayini için belirlenen optimum şartlar

Parametreler	Veriler
Maximum absorbans dalga boyu (nm)	540
Gözlenebilme sınırı ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	0.5
Tayin sınırı ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	1.7
Tayin aralığı ( $\text{mg L}^{-1}$ )	0.5-15.0
Molar absorpsiyon katsayısı ( $\epsilon$ , $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ )	$4.117 \times 10^{+3}$
Sandell duyarlılığı ( $\mu\text{g.cm}^{-2}$ )	0.048
Optimum pH	4-6
Çalkalama süresi (dakika)	5
Ekstraksiyon sayısı	2 (1000 mL için 25+25 mL, model çözeltiler için 5+5 mL)
Numune hacmi (mL)	1000
Zenginleştirme Faktörü	200
Ekstraksiyon çözücüsü	Kloroform
Kloroform fazında oluşan kompleksin kararlılık süresi (saat)	14
Kalibrasyon Eğrisi	
Eğim	0.0212
Doğrunun y eksenini kestiği nokta	- 0.0039
Korelasyon katsayısı ( $R^2$ )	0.9985
Bağıl standart sapma (%)	3

### 3.16.Yöntemin Standart Bir Metotla Karşılaştırılması

Geliştirilen yöntem, ISO 15248 kodlu “ Zinc Sulfide Concentrates – Detremination of Silver and Gold Contents – Fire Assay and Flame Atomic Absorption Spectrometric Method Using Scorification or Cupellation – First Edition” standart metoduyla analiz edilen Ordu Akoluk Altın cevherine uygulandı [111]. Standart metotla  $20.0 \mu\text{g g}^{-1}$  (BSS < % 5) olarak bulunan sonuç geliştirilen metotla  $21.8 \pm 1.0 \mu\text{g g}^{-1}$  olarak bulundu. Sonuçların

uyum içinde olup olmadığını tespit etmek için öğrenci t-testi (student's t-test) uygulandı ve iki değerin istatistiksel olarak benzer sonuçlar olduğu tespit edildi. (Tablo 58).

#### 4. TARTIŞMA

Bazı elementler, içinde buldukları matris ortamından veya çevresel ortamda çok düşük konsantrasyonlarda olmalarından dolayı direk olarak tayin edilemezler. Bu tip elementler için analitik kimyada ön deriştirme veya zenginleştirme adı verilen çeşitli yöntemler uygulanmaktadır.

Yapılan çalışmada, altının çevresel numunelerden bir dibenzo-18-taç-6 türevi orijinal bir ligant kullanarak sıvı-sıvı ekstraksiyonuna dayalı bir zenginleştirme yöntemi geliştirildi ve bu yöntem çeşitli analitik parametreler açısından incelendi. Söz konusu bileşik ile bir çok elementin kompleks yapıp yapmadığı denenmiş ve bu elementler arasından sadece altının renkli, karalı ve kuvetli bir kompleks oluşturduğu gözlemlendi. Bu açıdan yöntemin altın için spesifik bir tayin sistemi olduğu düşünülmektedir.

Maksimum dalga boyunun ( $\lambda_{max}$ ) tespiti için; altın çözeltisinin, ligant çözeltisinin ve ligant-altın karışımının (kloroform fazında) 200-850 nm aralığında UV Spektrumları alındı ve maksimum dalga boylarının sırasıyla, 270, 302 ve 540 nm olarak tespit edildi. Çalışmanın diğer aşamalarında maksimum dalga boyu ( $\lambda_{max}$ ) 540 nm olarak seçildi (Şekil 9, Şekil 10).

pH'in altının ekstraksiyon verimine etkisinin incelenmesinde pH 1-12 arası tarandı ve maksimum ekstraksiyon verimi (> % 95) pH 4-6 arasında olduğu gözlemlendi. pH 6 dan sonra geri kazanım değerleri yavaşça düştü (Tablo 8, Şekil 14). Optimum pH olarak 5 seçildi. pH 6 dan sonra ekstraksiyon veriminin düşmesi, oluşan kompleksin kararlılığının bozulmasından kaynaklandığı düşünülebilir.

Oluşan kompleksin kararlılığının tespiti için; 540 nm'de hem sulu hem de kloroform fazındaki ligant altın kompleksinin 0'dan 24 saatte kadar geçen sürelerde absorbanlarda meydana gelen değişiklikler incelendi. Sulu fazda 5 dakika içinde kararlılığa ulaştığı ve bu kararlılığın 18 saat süreyle sabit kaldığı, kloroform fazında ise kararlılığa 10 dakikada ulaştığı ve 15 saat kadar sabit kaldığı tespit edildi. Bu noktadan sonra sulu fazda altın-ligant kompleksinin oluşması için 5 dakika beklendi ve daha sonra kloroform fazına alındı. Kloroform fazına alınan kompleksin kararlılığa ulaşması için ise 10 dakika beklendi ve sonra da UV-Vis spektrofotometresi ile sonuçlar değerlendirildi (Şekil 13).

Oluşan ligant-altın kompleksinin stokiometrisini tayin etmek için hem sürekli değişkenler metodu ile (Job metodu) hem de logD ye karşı logL grafiğinin eğimini

tespit etmek suretiyle iki farklı yöntem uygulandı. Job metodunun uygulanması için ligantın ve altının  $1 \times 10^{-4}$  M çözeltileri hazırlandı ve 0-10 mL arsında ligant çözeltisi son hacim 10 mL olacak şekilde altın çözeltisine ilave edildi. Daha sonra elde edilen verilerden eklenen ligant mL'sine karşı absorbans grafiği çizildi (Şekil 12). Bu grafikten elde edilen eğrinin maksimum tepe noktasından apsis eksenine indirilen doğru bize altın-ligant kompleksindeki M:L oranını verdiği bilinmektedir. Bu metodu kullanarak yapılan deneyler sonucunda M:L oranı 1:2 olarak bulundu.

İkinci metod ise birinciyi destekler niteliktedir. Değişik konsantrasyonlardaki ligant ile belirli bir konsantrasyondaki altın çözeltisinin muamelesinden değişik oranlarda dağılma katsayıları elde edildi ve bu değerler  $\log D$  ye karşı  $\log L$  şeklinde grafiğe geçirildi. Elde edilen doğrunun eğimi kompleksin stokiyometrisini (M:L) vermektedir. Sonuç olarak, job metodundan elde edilen netice gibi M:L oranı 1:2 bulundu. Oluşan kompleksin tahmini yapısı Şekil 13'deki gibi olduğu düşünülmektedir. Şayet yapıdaki N-H bağlarındaki  $H^+$  iyonları salınsa ve altın iyonları da bu bölgede bir bağ yapmış olsa idi,  $\log D$  ye karşı çizilen pH grafiğinin eğiminin de 2 olması gerekirdi. Fakat bu değer 0.7 olarak bulundu (Şekil 20). Ayrıca pH'ı tampon kapasitesi olmayan HCl ve NaOH bileşikleriyle 5'e ayarlanmış olan bir sisteme ligant ilavesi yapıldığında sistemin pH'ında bir değişim olmadığı, yani yapıdan  $H^+$  iyonu salınımı olmadığı gözlemlendi. Bu durum yapıdan  $H^+$  iyonunun kopmadığını, altının azot atomu üzerindeki ortaklanmamış elektron çiftleri ile etkileşip bir kompleks yaptığını göstermektedir.

Uygun ekstraksiyon çözücüsünün seçimi için çözücü olarak kloroform, metilenklorür, etilasetat, toluen, dietileter, n-hekzan ve karbontetraklorürün performansları test edildi. Kloroform ile yapılan ekstraksiyondan %98, metilenklorürden %96, etilasetatdan %50, toluenden %13, dietileter den %7, n-hekzandan %5 ve karbontetraklorürden %4 oranında ekstraksiyon verimi elde edildi (Tablo 9). Oluşan kompleksin polaritesinin düşük olmasından dolayı apolar karakterdeki kloroform ve metilenklorür ile yapılan ekstraksiyon çalışmalarının verimi daha yüksek bulundu. Çalışmalar süresince, ekstraksiyon verimi biraz daha yüksek olması ve daha kolay bulunabilmesi açısından ekstraksiyon çözücüsü olarak kloroform kullanıldı.

Ligant konsantrasyonunun ekstraksiyon verimi üzerine etkisini araştırmak üzere  $3 \times 10^{-4}$  –  $5 \times 10^{-2}$  mol  $L^{-1}$  e kadar değişik konsantrasyonlara sahip ligant çözeltileri kullanıldı. Söz konusu olan her bir konsantrasyon için dağılma katsayıları hesaplandı (Tablo 10). Elde edilen veriler ışığında  $7.5 \times 10^{-3}$  mol  $L^{-1}$  (% 0.4 a/v (etanol:asetonitril (1:1)) ligant derişimin



den sonra kantitatif ekstraksiyon verimine ve 375.15 olan maksimum dağılma katsayısı (D) değerine ulaşılmıştır. Bu çalışma ile altın için logD değeri 2.57 olarak tespit edildi.

Sistemin doğrusal aralığının tespiti için 0.5 µg ile 150 µg arasında değişen miktarlarda Au(III) içeren 25 mL'lik çözeltiler hazırlandı Doğrusal aralığın 0.5-15.0 µg mL<sup>-1</sup> ve doğrunun denkleminde de molar absorptivite katsayısının 4.12x10<sup>+3</sup> L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup> olduğu tespit edildi (Şekil 17). Yine bulunan molar absorptivite katsayısı değerini kullanarak Sandell duyarlılığında ise 0.048 µg cm<sup>-2</sup> olduğu belirlendi.

Çözelti hacminin büyük olması sulardaki düşük seviyelerdeki altının ön deriştirme ile tayin edilebilmesi açısından önemlidir. Bu amaçla numune hacminin ekstraksiyon verimine etkisini araştırmak için sabit miktarda altın içeren 50-1500 mL arasında değişen hacimlerde çözeltiler hazırlandı ve yöntem uygulandı. Ekstraksiyon kloroform ile iki kademedede ve 25+25 mL şeklinde gerçekleştirildi. Elde edilen ekstraktlar bir evaporatör de kuruluğa kadar buharlaştırıldı ve 5 mL lik bir kloroform ile kalıntı çözülerek ölçüldü. Yapılan çalışmalardan elde edilen verilere göre 1000 mL ye kadarki hacimlerde ekstraksiyon verimi kantitatifken (> % 95), daha büyük numune hacimlerinde bu değer kantitatif olmadığı (% 75-% 85) görüldü (Şekil 18). Sonuç olarak, sistemin zenginleştirme faktörü 200 olarak tespit edildi.

Çalkalama süresinin, oluşan kompleksin sulu fazdan kloroform fazına geçiş yüzdesi üzerine etkisini araştırmak için 0-15 dakikalık zaman dilimlerinde bir mekanik çalkalayıcı ile iki kez ekstraksiyonu tekrarlamak sureti ile denemeler yapıldı. Denemeler sonucunda kantitatif bir ekstraksiyon verimine ulaşmak için en az 5 dakika sistemin çalkalanması gerektiği ve çalkalamanın yavaşça yapılması gerektiği anlaşıldı (Tablo 12). 15 dakikanın üstünde yapılan çalkalama işlemlerinde veya çalkalamanın hızlı yapılması durumunda oluşan kompleksin ayırma hunisi cidarlarına yapıştığı ve bununda ekstraksiyon verimini düşürdüğü tespit edildi.

Kloroform ile ekstraksiyon işleminin bir numune için en az kaç kere yapılmasını ve maksimum numune hacmi için kaç mL lik bir kloroform gerektiğini tespit etmek için çeşitli hacimlerde ve 1 kademedede ekstraksiyondan 3 kademedede ekstraksiyon işlemine kadar değişik varyasyonlarda denemeler yapıldı. Elde edilen verilerden 25+25 mL lik iki kademedede ve toplam 50 mL lik hacimdeki kloroform ile ekstraksiyon işleminin en verimli sistem olduğu gözlemlendi (Tablo 13). Bu işlem 25 mL lik sulu fazdaki model çözeltilerinde 5+5 mL olarak uygulandı.

Ekstraksiyon katsayısının tespiti için, değişik ligant (L) konsantrasyonlarındaki dağılım oranları (D) hesaplandı ve  $\log D$ 'ye karşı  $\log L$  grafiği çizildi. Elde edilen grafiğin y eksenini kestiği nokta ekstraksiyon katsayısı ( $K_{\text{eks}}$ ) değerini vermektedir (Şekil 21). Doğrunun denklemi  $y = 2.0437x + 6.6717$  olarak bulundu. Buradan da  $\log K_{\text{eks}}$  6.67 olarak bulundu.

Çeşitli yabancı iyonların, altının sulu fazdan kloroform fazına geçişteki ekstraksiyon verimi üzerine etkisini tespit etmek için ayrıntılı bir çalışma gerçekleştirildi. Bu amaçla çeşitli anyon ve katyonlar tek tek ve karışım halinde çeşitli konsantrasyonlarda sisteme uygulandı. Bu yabancı iyonların tek tek sisteme uygulanması halinde bunların tolerans limitleri Tablo 16 da verildi. Bu tablodan anlaşılacağı gibi anyonlar ve bazı katyonlar hariç genel olarak yabancı katyonların  $75-200 \text{ mg L}^{-1}$  aralığında sistemin ekstraksiyon verimini etkilemediği gözlemlendi.  $\text{Fe}^{+3}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  ve  $\text{Cu}^{2+}$  gibi çevresel numunelerde bolca bulunan katyonların ise genel olarak  $1000-5000 \text{ mg L}^{-1}$  aralığında,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  ve  $\text{Na}^+$  katyonlarının  $3000-15000 \text{ mg L}^{-1}$  aralığında,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  ve  $\text{SO}_4^{2-}$  gibi anyonların ise  $750-25000 \text{ mg L}^{-1}$  aralığında sisteme bir etkisinin olmadığı tespit edildi (Tablo 17–Tablo 44).

Yabancı iyonların karışım halinde sisteme uygulanması durumunda nasıl bir etki gösterdiği Tablo 45–Tablo 53 arasındaki verilerden anlaşılmaktadır. Yapılan çalışmalara göre  $\text{Fe}^{+3}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  ve  $\text{Cu}^{2+}$  gibi örneklerde yoğun olarak bulunabilecek elementler ile Tablo 49 gösterilen ve  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  ve  $\text{Na}^+$  dışındaki katyonların karışımı göz önüne alındığı zaman  $7.5-2500 \text{ mg L}^{-1}$  aralığında bu katyonların sistemi bozucu bir etkisi gözlenmemiştir.  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  ve  $\text{Na}^+$  katyonlarını ve  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  ve  $\text{SO}_4^{2-}$  anyonlarını bir karışım halinde içeren bir sistem için ise yöntemin genel olarak  $500-15000 \text{ mg L}^{-1}$  aralığında bu anyon ve katyon karışımından etkilenmediği belirlenmiştir. Yabancı iyonların tayin üzerine etkisini araştırmak için yapılan bu çalışma ile yöntemin  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  ve  $\text{SO}_4^{2-}$  gibi katyon ve anyonlar açısından yüksek tolerans limitleri olduğu belirlendiğinden deniz suyu, maden suyu, içme ve dere suyu ve atık sulara uygulanabileceği sonucuna varılmıştır.

Ayrıca yöntemin doğada bol bulunan elementlere gösterdiği direnç sayesinde cevher ve toprak gibi karışık matriclere de uygulanabileceği görülmüştür.

Yöntemin istatistiksel değerlendirilmesinde ortalama geri kazanım ve sistemin bağıl standart sapmasının hesabı için  $1 \mu\text{g mL}^{-1}$  altın içeren bir çözelti ile 10 paralel deneme yapıldı. Sonuç olarak ortalama geri kazanım değeri  $\% 97 \pm 3$  olarak bağıl standart sapma

ise % 3 olarak bulundu. Yöntemin gözlenebilme sınırı tayini için 10 tanık örnek çalışıldı. Bu deneylerden elde edilen sonuçların standart sapmasının 3 katı gözlenebilme sınırı, 10 katı ise tayin sınırı olarak belirlenmiştir (Tablo 59). Bu değerler hesaplanırken kullanılan t değerleri % 95 güven sınırındadır.

Yöntemin doğruluk testi, analiz edilen çevresel numunelere spiked testleri yaparak ve yöntemi standart referans materyale uygulayarak yapıldı (Tablo 54, 55 ve 57). Ayrıca standart referans materyal olan kumlu toprak standardının ve ISO 9001:2000 kalite yönetim sistemi ve ISO 17025 deney laboratuvarlarının akredidasyonu belgesine sahip olan Kanada' daki ACME Analitik Lab. Co. da daha önceden analiz edilmiş iki adet cevher numunesinin altın içerikleri söz konusu yöntemle bulundu ve bulunan değerlerle daha önceden tespit edilen değerlerin arasındaki ilişki student's t-testi ile belirlendi (Tablo 58). Yöntem den elde edilen sonuçlar ile doğru değerlerin birbiriyle uyum içinde olduğu tespit edildi.

Yöntemi, standart bir metot olan gravimetrik fire assay yöntemi [103] ile analiz edilen ve  $20.0 \mu\text{g g}^{-1}$  (BSS<%5) olarak bulunan bir cevhere uygulayarak bu iki metodun karşılaştırılması yapıldı. Geliştirilen yöntem ile bulunan değer  $21.8 \pm 1.0 \mu\text{g g}^{-1}$  dir. Gerçek değerden biraz fazla gibi görünen bu değer student's t-testi ile incelendiğinde bulunan iki değer istatistiksel olarak aynı olduğu tespit edildi (Tablo 58).

Yöntem çevresel numune olarak deniz suları, dere suyu, altın cevherleri ve anot çamuru numunelerine başarı ile uygulandı (Tablo 56). Elde edilen sonuçlardan analiz edilen deniz sularındaki altın konsantrasyonlarının, dere suyundan daha yüksek olduğu, anot çamurunun altın içeriği de altın cevherlerinin deki altın içeriklerinden oldukça fazla olduğu görüldü.

## 5. SONUÇ

Bu çalışmada, sadece altın için spesifik olan ve bu elementin zenginleştirilmesinde ve tayininde kullanılmak üzere yeni bir yöntem geliştirilmiştir. Bu metot, altının bir dibenzo-18-taç-6 türevi makrosiklik bileşik ile sulu fazda kompleks yaptırdıktan sonra kloroform ile sıvı-sıvı ekstraksiyonuna ve hemen ardından da 540 nm de UV-Vis spektrofotometresi ile tayinine dayanmaktadır. Elde edilen verilere göre altının söz konusu metot ile sulu fazdan kloroform fazına ekstraksiyon veriminin % 97 olduğu bulunmuştur.

Geliştirilen metotta optimum ekstraksiyon yüzdelerinin elde edildiği çalışma şartları, 9 farklı analitik değişken incelenerek belirlenmiş, bulunan sonuçlar aşağıda verilmiştir.

pH; 5, kompleks kararlılık süresi; 10 dakika içinde kararlı hale gelip 14 saate kadar kararlı kalmaktadır. Metal(M):ligant(L) stokiometrik oranı; 1:2, ekstraksiyon çözücüsü; kloroform, ligant konsantrasyonu;  $7.5 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> (etanol:asetonitril (1:1) karışımında %0.4 (a/v) 2 mL), numune hacmi; 1000 mL, çalkalama süresi; 5 dakika, ekstraksiyon basamak sayısı ve hacmi; iki basamakta 25+25 mL ile, zenginleştirme faktörü; 200, yabancı iyon etkisi; geliştirilen yöntemin Tablo 16 – Tablo 53 arasında belirtilen tolerans limitleri çerçevesinde yabancı iyonlardan etkilenmediği gözlenmiştir.

Ayrıca geliştirilen yöntem için bazı önemli veriler elde edilmiştir. Bunlar; dağılma katsayısı; 375.15, ekstraksiyon katsayısı(logK<sub>eks</sub> olarak); 6.67, molar absorptivite katsayısı;  $4.117 \times 10^3$ , Sandell duyarlılığı; 0.048 µg cm<sup>-2</sup> ve çalışma aralığı; 0.5-15.0 mg L<sup>-1</sup> dir.

Metot için yapılan istatistiksel değerlendirmeler Tablo 59 da belirtilmiştir.

Metodun doğruluğu, spiked testleri ile, standart bir metod ile (giravimetric fire assay metodu) analiz edilen bir numuneyi yönteme uygulayıp sonuçları karşılaştırarak ve kumlu toprak standart referans materyalini (CRM- SA-C sandy Soil C) kullanara test edilmiştir. Elde edilen sonuçlara t-testi uygulanmış ve % 95 güven seviyesinde yöntemde önemli bir sapmanın olmadığı görülmüştür (Tablo 58).

Sonuç olarak, altının hem zenginleştirilmesi hem de ODBOCA bileşiğinin sadece altın ile kompleks yapması itibari ile diğer metallere ayrılmasına yönelik avantajlar sağlayan bu yöntem ile yüzey suları, deniz suları, atık sular, çeşitli toprak ve cevher numuneleri ve endüstriyel atıklar gibi birçok çevresel numunede altının zenginleştirilip karmaşık ve pahalı cihazlara ihtiyaç duyulmadan ve çevreye herhangi bir zarar vermeden tayin edilebileceği tespit edilmiştir.

## 6. KAYNAKLAR

1. Işıldar, S., Altın ve Paladyumun Amberlit XAD-7 Reçinesinde Zenginleştirildikten Sonra Spektrofotometrik Tayinleri, Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, 1992.
2. Skoog, D.A., Holler, F.J. ve Nieman, T.A., Principles of Instrumental Analysis, Fifth Edition, Harcourt Brace Collage Publishing, Orlanda, Florida, USA, 1998.
3. Aydın, H., Ayırma Metodları, Gazi Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Bizim Büro Basımevi, Ankara, 1999.
4. Anderson, R., Sample Pretreatment and Separation, Analytical Chemistry by Open Learning, Published on behalf of ACOL, Thames Polytechnic, London by John Wiley and Sons, 1987.
5. Mizuike, A., Enrichment Techniques for inorganic Trace analysis, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1983.
6. Minczewski, J., Chwastowska, J. ve Dybczynski, R., Separation and Preconcentration Methods in Inorganic Trace Analysis, Ellis Horwood, Chichester, 1982.
7. Soylak, M. ve Balgunes, H., Gadolinium hydroxide coprecipitation system for the separation–preconcentration of some heavy metals, Journal of Hazardous Materials, 155 (2008) 595-60.
8. Bulut, V.N., Duran, C., Gundogdu, A., Soylak, M., Yildirim, N. ve Elci, L., A new approach to separation and pre-concentration of some trace metals with coprecipitation method using a triazole, Talanta 76 (2008) 469-474.
9. Saçmacı, S. ve Kartal, S., Selective extraction, separation and speciation of iron in different samples using 4-acetyl-5-methyl-1-phenyl-1H-pyrazole-3-carboxylic acid, Analytica Chimica Acta 623 (2008) 46-52.
10. Ichinoki, S., Nagura, Y. ve Fujii, Y., Selective determination of mercury ion in river water by solvent extraction with 4,6-dimethyl-2-mercaptopyrimidine followed by reversed-phase HPLC, Journal of Liquid Chromatography and Related Technologies, 31 (2008) 1314-1323.
11. Karve, M. ve Vaidya, B., Solvent extraction and determination of scandium(III) with Cyanex272 as an extractant, Indian Journal of Chemistry - Section A Inorganic, Physical, Theoretical and Analytical Chemistry, 45 (2006) 2658-2660.
12. Kataria, R., Agnihotri, N., Sharma, H.K. ve Mehta, J.R., A highly selective and sensitive extractive spectrophotometric determination of tin(II) using 6-chloro-3-hydroxy-2-phenyl-4-oxo-4H-1-benzopyran as a complexing agent, Journal of the Indian Chemical Society, 83 (2006) 916-919.

13. Lemos, V.A., Bezerra, M.A. ve Amorim, F.A.C., On-line preconcentration using a resin functionalized with 3,4-dihydroxybenzoic acid for the determination of trace elements in biological samples by thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry, Journal of Hazardous Materials, 157 (2008) 613-619.
14. Thomas, A.M. ve Murty, D.S.R., Solid phase extraction and preconcentration of gold, palladium, and silver on chitin for their determination in silicate rocks by flame atomic absorption spectrometry, Atomic Spectroscopy, 29 (2008) 69-75.
15. Torma, F., Kádár, M., Tóth, K. ve Tatár, E., Nafion<sup>®</sup>/2,2'-bipyridyl-modified bismuth film electrode for anodic stripping voltammetry, Analytica Chimica Acta, 619 (2008) 173-182.
16. Konečná, M., Komárek, J. ve Trnková, L., Determination of Cd by electrothermal atomic absorption spectrometry after electrodeposition on a graphite probe modified with palladium, Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy, 63 (2008) 700-703.
17. Jia, Q., Kong, X., Zhou, W. ve Bi, L., Flow injection on-line preconcentration with an ion-exchange resin coupled with microwave plasma torch-atomic emission spectrometry for the determination of trace rare earth elements, Microchemical Journal, 89 (2008) 82-87.
18. Zhang, Q., Pan, B., Pan, B., Zhang, W., Jia, K. ve Zhang, Q., Selective sorption of lead, cadmium and zinc ions by a polymeric cation exchanger containing nano-Zr(HPO<sub>3</sub>S)<sub>2</sub>, Environmental Science and Technology 42 (2008) 4140-4145.
19. Gholivand, M.B., Babakhanian, A. ve Rafiee, E., Determination of Sn(II) and Sn(IV) after mixed micelle-mediated cloud point extraction using  $\alpha$ -polyoxometalate as a complexing agent by flame atomic absorption spectrometry, Talanta, 76 (2008) 503-508.
20. Coelho, L.M., Bezerra, M.A., Arruda, M.A.Z., Bruns, R.E. ve Ferreira, S.L.C., Determination of Cd, Cu, and Pb after cloud point extraction using multielemental sequential determination by Thermospray Flame Furnace Atomic Absorption Spectrometry (TS-FF-AAS), Separation Science and Technology 43 (2008) 815-827.
21. Zolotov, Y.A. ve Kuźmin, N.M., Preconcentration of Trace Elements, Elsevier Science Co., Amsterdam, 1990.
22. Alfassi, Z.B. ve Wai, C.M., Preconcentration Techniques for Trace Elements, CRC Press Inc., Boca Raton, Florida, 1992.
23. Alizadeh, N., Salimi, S. ve Jabbari, A., Liquid-liquid extraction of palladium(II) from hydrobromic acid media by hexadecylpyridinium bromide, Anal. Sci., 18 (2002) 307-311.

24. Yoshinaga, J., Morita, M. ve Edmonds, J.S., Determination of copper, zinc, cadmium and lead in a fish otolith certified reference material by isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry using off-line solvent extraction, J. Anal. At. Spectrom., 14 (1999) 1589-1592.
25. Hirayama, N., Deguchi, M., Kawasumi, H. ve Honjo, T., Use of 1-alkyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphat room temperature ionic liquids as chelate extraction solvent with 4,4,4-trifluoro- 1-(2-thienyl)-1,3-butanedione, Talanta, 65 (2005) 255-260.
26. Marczenko, Z., Separation and Spectrophotometric Determination of Elements, p.21-22, Ellis Harwood Limited, Chichester, 1986.
27. Sacmacı, S., Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonu ile Yeni Selatyapıcılar Kullanarak Çesitli Örneklerdeki Bazı Ağır Metallerin Tayini, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri 2006.
28. Giokas, D.L., Paleologos, E.K., Prodromidis, M.I. ve Karayannis, M.I., Development of 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol-modified polymeric membranes for the effective batch pre-concentration and determination of zinc traces with flame atomic absorption spectrometry, Talanta, 56 (2002) 491-498.
29. Vidal, M.T. ve Guardia, M., Influence of the nature of organic phase emulsions on sensitivity in atomic absorption determinations, Talanta, 34 (1987) 892-894.
30. Carasek, E., Tonjes, J.W. ve Scharf, M., A new method of microvolume back-extraction procedure for enrichment of Pb and Cd and determination by flame atomic absorption spectrometry, Talanta, 56 (2002) 185-191.
31. Akama, Y., Ito, M. ve Tanaka, S., Selective separation of cadmium from cobalt, copper, iron(III) and zinc by water-based two-phase system of tetrabutylammonium bromide, Talanta, 53 (2000) 645-650.
32. Bengtsson, M. ve Johansson, G., Preconcentration and matrix isolation of heavy metals through a two-stage solvent extraction in a flow system, Anal. Chim. Acta, 158 (1984) 147-156.
33. Puttemans, F., Winkel, P.V. ve Massart, D.L., The Determination of arsenic by electrothermal atomic absorption spectrometry after liquid-liquid extraction, Anal. Chim. Acta, 149 (1983) 123- 128.
34. Rao, T.P. ve Ramakrishna, T.V., Selective extractive separation of zinc, cadmium and lead from iodide media with mesityl oxide, Talanta, 29 (1982) 227-230.
35. Skoog, D.A., West, D.M. ve Holler, F.J., Fundamentals of Analytical Chemistry, p.760-771, Philadelphia, 1992.
36. Sekine, T. ve Hasegawa, Y., Solvent Extraction Chemistry, Fundamentals and Applications, Marcel Dekker, Inc., New York and Basel, 1977.

37. Morrison G.H. ve Freiser, H., Solvent Extraction in Analytical Chemistry, p.3-7, John Wiley and Sons, New York, 1957.
38. Zolotov, Y.A., Extraction of Chelate Compounds, p.19-74, Ann Arbor -Humphrey, London, 1970.
39. Busch, D.H., Distinctive Coordination Chemistry and Biological Significance of Complexes with Macrocyclic Ligands, Acc. Chem. Res., 11 (1978) 392-400.
40. Liotta, C.L., Synthetic Multidentate Macrocyclic Compounds, Acedemic Press, New York, 1978.
41. Izatt, R.M., Pawlak, K. ve Bradshaw, J.S., Thermodynamic and Kinetic for Macrocycle Interaction with Cations, Chem. Rev., 91 (1991) 1721-2085.
42. Tunalı, N.K. ve Özkar, S., Anorganik Kimya, Gazi Ü. Fen Edebiyat Fakültesi, Ankara, 1993.
43. Izatt, R.M. ve Cheristensen, J.J., Synthesis of Macrocycles, John Wiley and Sons, 1987.
44. Reinhoudt, D.N., Gray, R.T., Smith, C.J. ve Veenstra, M.I., Chemistry of Crown Ethers, Tetrahedron, 32 (1976) 254-257.
45. Thompson, M.C. ve Busch, D.H., Reaction of Coordinated Ligands. IX. Utilization of The Template Hypothesis to Syntesize Macrocyclic Ligands in situ, J. Am. Chem. Soc., 86 (1964) 3651-3656.
46. Blinn, E. ve Busch, D.H., Reaction of Coordinated Ligands. XV. Demonstration of The Kinetic Coordination Template Effect, Inorg. Chem., 7 (1968) 820-824.
47. Curtis, N.F., Macrocyclic Coordination Compounds Formed by Condensation of Metal Amine Complexes with Aliphatic Carbonyl Compounds, Coord. Chem. Rev. 3 (1968) 3-47.
48. Pedersen, C.J. ve Frensdorff, H.K., Macrocyclic Polyethers and Their Complexes, Angew. Chem. Internat., Edit II (1972) 16-25.
49. Rounaghi, G.H., Masroornia, M., Ghaemi, A. ve Rahchamani, H.A., Thermodynamic behaviour of complexation process between 15-crown-5 with  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  and  $\text{K}^+$  cations in acetonitrile-water and 1-propanol-water binary media, Asian Journal of Chemistry, 19, 3 (2007) 1679-1686.
50. Safin, D.A., Babashkina, M.G., Sokolov, F.D. ve Zabiroy, N.G., Complexes of crown-containing N-thioacylamido(thio)phosphates with Zn(II) and Co(II) cations, Inorganic Chemistry Communications, 9, 11 (2006) 1133-1135.



51. Habib-ur-Rehman, A.A., Anwar, J. ve Ahmed S., Synergistic extraction of Nd(III), Tb(III) and Lu(III) ions with a mixture of picrolonic acid and benzo-15-crown-5 in chloroform, Radiochimica Acta, 94, 8 (2006) 475-480.
52. Atanassova, M., Effect of the 18-crown-6 and benzo-18-crown-6 on the solvent extraction and separation of lanthanide(III) ions with 8-hydroxyquinoline, Russian Journal of Inorganic Chemistry, 52, 8 (2007) 1304-1311.
53. Ouchi, M., Kojima, M., Otoshi, Y., Yoshida, H., Yokohara, T. ve Shibata, H., Solvent extraction of metal picrates with benzo-21-crown-7 and benzo-24-crown-8 ethers, Solvent Extraction Research and Development-Japan, 13 (2006) 155-160.
54. Francis, T., Mera, R. ve Reddy, M.L.P., Extraction of mercury(II) with dicyclohexano-18-crown-6, and its application to industrial wastes, Separation Science and Technology, 36, 10 (2001) 2341-2353.
55. Yajima, S., Yahata, T. ve Takeda, Y., Extraction of alkali metal (Na-Cs) picrates with dibenzo-18-crown-6 into various organic solvents. Elucidation of fundamental equilibria which govern the extraction-ability and -selectivity, Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry, 38, 1-4 (2000) 305-322.
56. Takeda, Y., Yasui, A., Morita, M. ve Katsuta, S., Extraction of sodium and potassium perchlorates with benzo-18-crown-6 into various organic solvents. Quantitative elucidation of anion effects on the extraction-ability and -selectivity for Na<sup>+</sup> and K<sup>+</sup>, Talanta, 56, 3 (2002) 505-513.
57. Takeda, Y., Kawarabayashi, A., Endo, K., Yahata, T., Kudo, Y. ve Katsuta, S., Solvent extraction of alkali metal (Li-Cs) picrates with 18-crown-6 into various diluents. Elucidation of fundamental equilibria which govern the extraction-ability and -selectivity, Analytical Sciences, 14, 1 (1998) 215-223.
58. Agrawal, Y.K., Menon, S.K. ve Sudhakar, S., Solvent extraction and separation of yttrium with dibenzo-18-crown-6, Separation and Purification Technology, 24, 1-2 (2001) 197-203.
59. Mohite, B.S., Mane, S.G. ve Sawant, S.M., Solvent extraction of uranium(VI) using dibenzo-18-crown-6 in nitrobenzene from ammonium thiocyanate medium, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 249, 3 (2001) 613-616.
60. Agrawal, Y.K., Menon, S.K. ve Jain, V.K., Liquid-liquid extraction, separation and preconcentration, membrane transportation and ICP-AES determination of vanadium with dibenzo-18-crown-6, Indian Journal of Chemistry Section A-Inorganic Bio-Inorganic Physical Theoretical & Analytical Chemistry, 42, 5 (2003) 1008-1012.
61. Yang, H., Zhou, Z., Zhang, M., Zhang, X. ve Ruan, B., Solvent extraction of gold(III) by benzo-15-crown-5 and characterization of the crystalline extracted complex, Polyhedron, 10, 10 (1991) 1025-1029.

62. Yaminskaya, K.B., Pertsov, N.V., Lishchinskii, V.L., Rakhnyanskaya, A.A., Pshezhetskii, V.S. ve Formanovskii, A.A., Extraction of colloidal gold by crown ethers, Kolloidnyi Zhurnal, 53, 1 (1991) 191-193.
63. Loret, J.F., Brunette, J.P., Leroy, M.J.F., Candau, S.J. ve Prevost, M., Liquid-lipophilic gel extraction of precious metals, Solvent Extraction and Ion Exchange, 6, 4 (1988) 585-603.
64. Gündüz, T., *İnstrümantal Analiz*, 7. Baskı, Gazi Kitabevi, Ankara, 2004.
65. Moleküler Spektroskopi, Spektroskopi'88 Yaz Okulu Seminer, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Eylül 1988, Trabzon.
66. Braude, E.A., The relation between absorption intensities and molecular dimensions, and its application to the electronic spectra of polyenes and polycyclic benzenoid hydrocarbons, J. Chem. Soc., (1950) 379-384.
67. Cantle, J.E., *Atomic Absorption Spectrometry*, Elsevier Publishing Co., Amsterdam, 1982.
68. Yıldız, A. ve Genç, Ö., *Enstrümantal Analiz*, H.Ü. Yayınları A-49, Ankara, 1983.
69. Metcalfe, E., *Atomic Absorption Spectrometry, Atomic Absorption and Emission Spectrometry*, John Wiley and Sons Inc., Chichester, 1987.
70. Ebdon, L., *An Introduction to Atomic Absorption Spectrometry*, Heyden, London, 1982.
71. Soylak, M., *Kayseri ve Çevresindeki Şifalı Suların Kimyasal İncelenmesi ve Tungsten Tayini için Yeni Bir Yaklaşım*, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, 1993.
72. Duran, C., *Bazı Eser Elementlerin XAD-2000 Reçinesinde Zenginleştirildikten Sonra AAS ile Analizleri*, Doktora Tezi, KTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 2000.
73. Aygün, S., *Atomik Spektroskopik Yöntemler*, Spektroskopi'88 (Yaz Okulu-Seminer) Kitabı, K.T.Ü. Basımevi, Trabzon, 1988.
74. Al-Okab, R.A., Syed, A.A., Novel reactions for simple and sensitive spectrophotometric determination of nitrite, Talanta 72 (2007) 1239-1247.
75. Kuñç, S., *AAS ile P Etmenleri ve Spektral Girişim*, Doçentlik Tezi, Ç.Ü., Fen Edebiyat Fakültesi, Adana, 1980.
76. Harris, D.C., *Analitik Kimya*, Somer, G., (Çev. Ed.), Gazi Büro Kitabevi, Ankara, 1994.
77. Skoog, D.A., West, D.M. ve Holler, F.J., *Analitik Kimya*, Kılıç, E. ve Köseoğlu, F., (Çev. Ed.), II. Cilt, 7. Baskı, Bilim Yayıncılık, Ankaar, 1999.

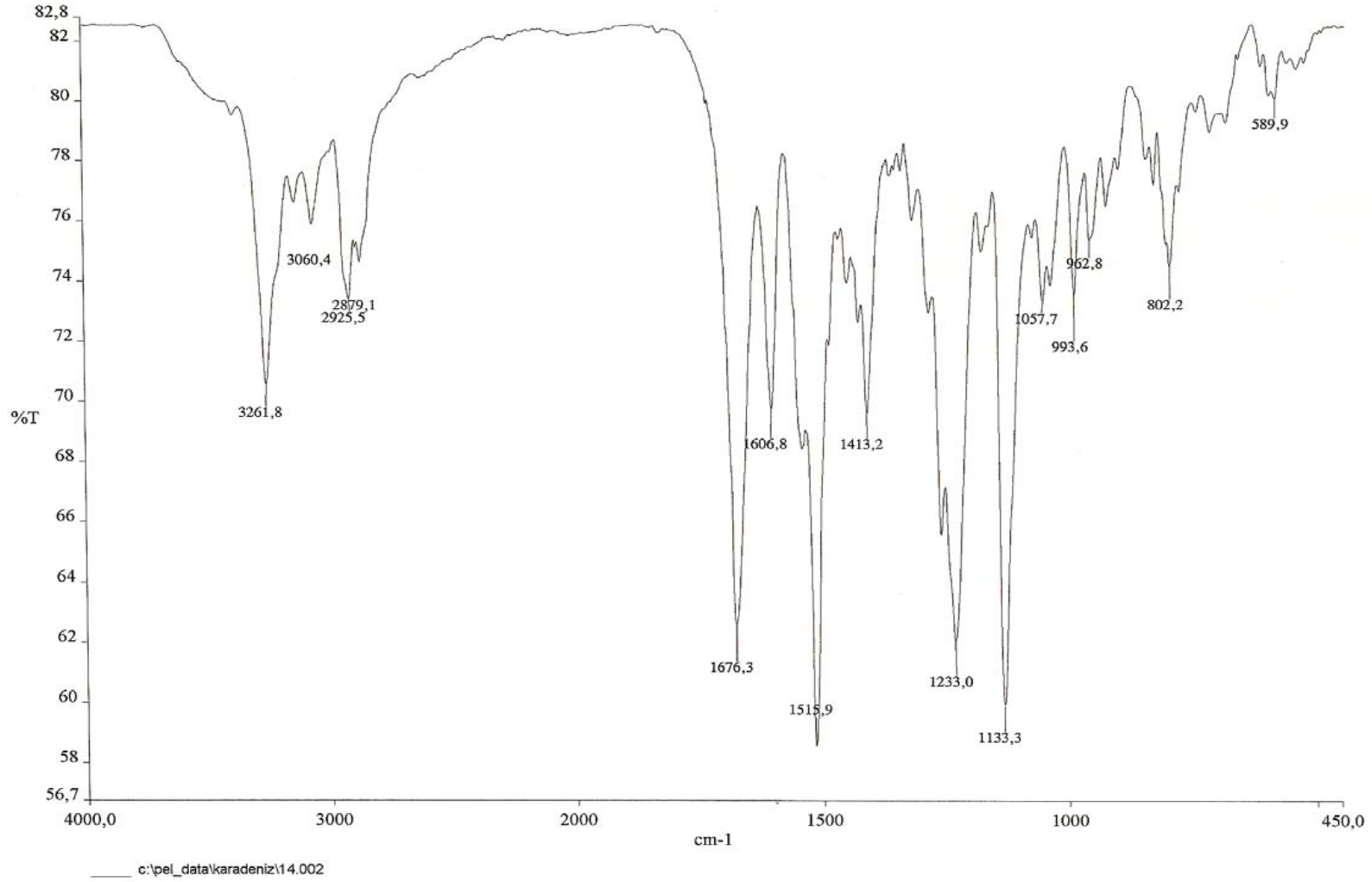
78. Devlet Planlama Teşkilatı, Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Demirdışı Metaller Sanayii Özel İhtisas Komisyonu Raporu, DPT: 2537-ÖİK: 553, Ankara, 2000.
79. <http://tr.wikipedia.org/wiki/Alt%C4%B1n>, 06 Ağustos 2008.
80. Van Loon, L.C. ve Barefoot, R.R, Analytical methods for geochemical exploration, Acedemic Press, Inc., San Diego, California 92101, 1989.
81. Sevinç, M., Madenler İçin Kimyasal Analiz Yöntemleri, Yurt İÇi Madencilği Geliştirme Vakfı Yayınları, Beril Ofset Matbaacılık Ltd. Şti., 1. Baskı, İstanbul, 1997.
82. United States Environmental Protection Agency, Ore Mining and Dressing Point Source Category Effluent Limitations Guidelines, 40 CFR 440, 1988.
83. Higgs, T.W., Technical Guide for Environmental Management of Cyanide in Mining prepared for Mining Association of British Columbia, Canada, 1995.
84. World Bank, Environmental Health and Safety Guidelines, Mining and Milling-Open Pit., 1994.
85. Elci, L., Soylak, M. ve Buyuksekeri, E.B., Separation of gold, palladium and platinum from metallurgical samples using an amberlite XAD-7 resin column prior to their atomic absorption spectrometric determinations, Analytical Sciences, 19, 12 (2003) 1621-1624.
86. Senturk, H.B, Gundogdu, A., Bulut, V.N., Duran, C., Soylak, M., Elci, L. ve Tufekci, M., Separation and enrichment of gold(III) from environmental samples prior to its flame atomic absorption spectrometric determination, Journal of Hazardous Materials, 149, (2007) 317-323.
87. Tuzen, M., Saygi, K.O. ve Soylak, M., Novel solid phase extraction procedure for gold(III) on Dowex M 4195 prior to its flame atomic absorption spectrometric determination, Journal of Hazardous Materials, 156, 1-3 (2008) 591-595.
88. Tavakoli, L., Yamini, Y., Ebrahimzadeh, H., Nezhadali, A., Shariati, S. ve Nourmohammadian, F., Development of cloud point extraction for simultaneous extraction and determination of gold and palladium using ICP-OES, Journal of Hazardous Materials, 152, 2 (2008) 737-743.
89. Shamsipur, M. ve Ramezani, M., Selective determination of ultra trace amounts of gold by graphite furnace atomic absorption spectrometry after dispersive liquid-liquid microextraction, Talanta, 75, 1 (2008) 294-300.
90. Jin, L.-X., Liu, Z. ve Xia, J.-H., Synthesis of 3, 5-dibromsalicylaldehyde-naphthalen-1-amine and its application in fluorophotometric determination of gold, Yejin Fenxi/Metallurgical Analysis, 28, 3 (2008) 14-16.

91. Wang, S.-H., Ye, X.-J. ve Hu, M., Determination of gold in refined gold by fire assaying method, Yejin Fenxi/Metallurgical Analysis, 28, 1 (2008) 71-73.
92. Themelis, D.G., Trellopoulos, A.V., Tzanavaras, P.D. ve Sofoniou, M., Highly selective flow injection spectrophotometric determination of gold based on its catalytic effect on the oxidation of variamine blue by potassium iodate in aqueous N,N-dimethylformamide medium, Talanta, 72, 1 (2007) 277-281.
93. Huang, Z., Huang, F., Yang, X., Wei, Q. ve Jing, C., Solid phase extraction and spectrophotometric determination of trace gold using 5-(4-carboxylphenylazo)-8-hydroxyquinoline, Chemia Analityczna, 52, 1 (2007) 93-101.
94. Ránda, Z., Špaček, B. ve Mizera, J., Fast determination of gold in large mass samples of gold ores by photoexcitation reactions using 10 MeV bremsstrahlung, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 271, 3 (2007) 603-606.
95. Konečná, M. ve Komárek, J., Utilization of electrodeposition for electrothermal atomic absorption spectrometry determination of gold, Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy, 62, 3 (2007) 283-287.
96. Soylak, M. ve Tuzen, M., Coprecipitation of gold(III), palladium(II) and lead(II) for their flame atomic absorption spectrometric determinations, Journal of Hazardous Materials, 152, 2 (2008) 656-661.
97. Balaram, V., Mathur, R., Banakar, V.K., Hein, J.R., Rao, C.R.M., Ganeswara Rao, T. ve Dasaram, B., Determination of the platinum - Group elements (PGE) and gold (Au) in manganese nodule reference samples by nickel sulfide fire-assay and Te coprecipitation with ICP-MS, Indian Journal of Marine Sciences, 35, 1 (2006) 7-16.
98. Li, Z., Studies on the determination of trace amounts of gold by chemical vapour generation non-dispersive atomic fluorescence spectrometry, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 21, 4 (2006) 435-438.
99. Chen, Z., Huang, Z., Chen, J., Yin, J., Su, Q. ve Yang, G., Spectrophotometric determination of gold in water and ore with 2-carboxyl-1-naphthalthiorhodanine, Analytical Letters, 39, 3 (2006) 579-587.
100. Vasil'eva, I.E. ve Shabanova, E.V., Direct atomic-emission determination of silver and gold in geological samples, Zavodskaya Laboratoriya. Diagnostika Materialov, 71, 10 (2005) 10-16.
101. Hu, Q., Yang, X., Huang, Z., Chen, J. ve Yang, G., Simultaneous determination of palladium, platinum, rhodium and gold by on-line solid phase extraction and high performance liquid chromatography with 5-(2-hydroxy-5-nitrophenylazo)thiorhodanine as pre-column derivatization reagents, Journal of Chromatography A, 1094, 1-2 (2005) 77-82.

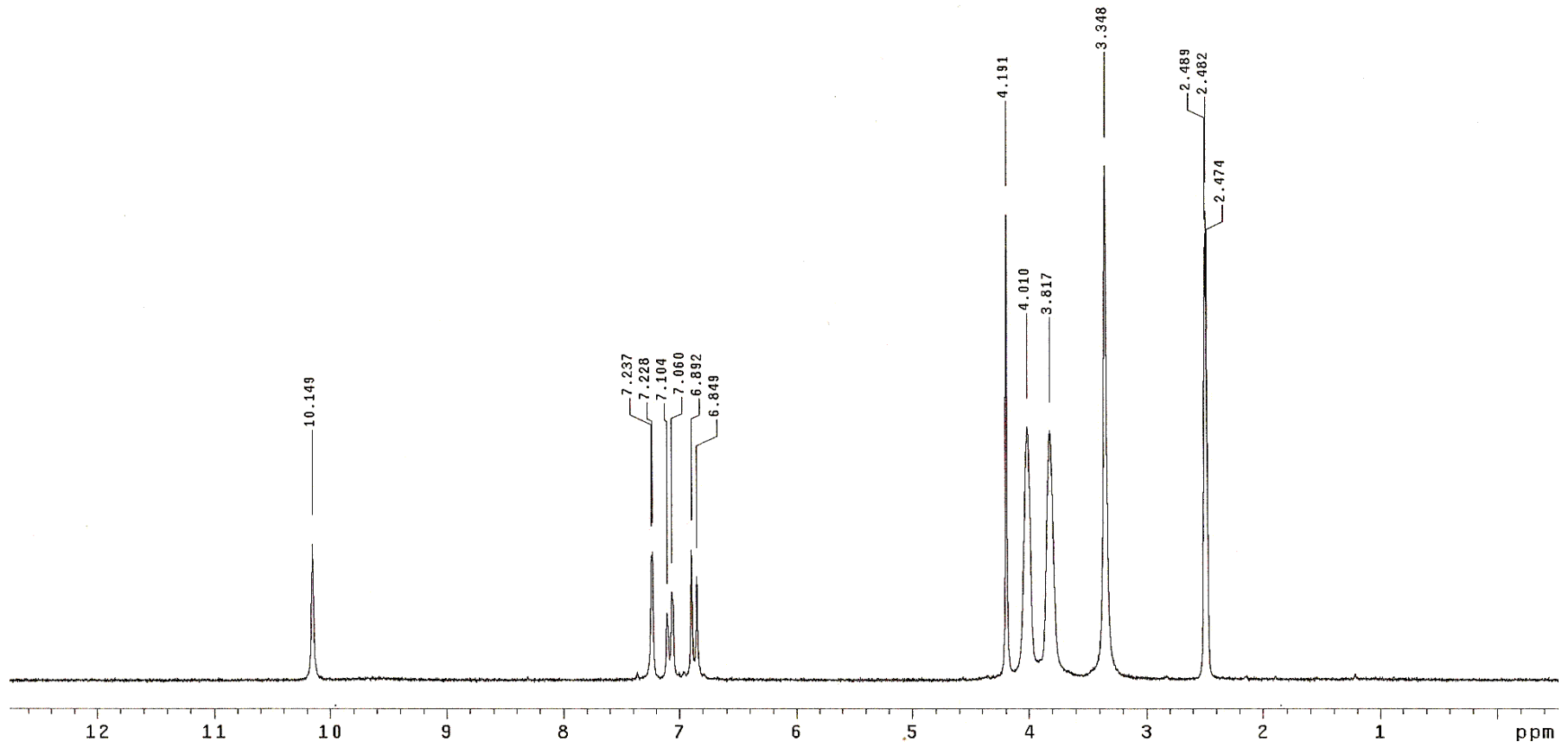
102. Wu, X., Zhong, Y., Zhang, X. ve Huang, Q., Study on the solid phase extraction and spectrophotometric determination of gold in water and ore with 5-(p-aminobenzylidene)-thiorhodanine, Chemical Journal on Internet, 7, 12 (2005) 82.
103. Venugopal, T., Giridharan, L., Anbuselvan, C. ve Gandhiraj, J., A rapid analytical method for the determination of gold in geochemical materials by atomic absorption spectrophotometry, Journal of the Indian Chemical Society, 82, 4 (2005) 368-370.
104. Kavanoz, M., Gülce, H. ve Yildiz, A., Anodic stripping voltammetric determination of gold on a polyvinylferrocene coated glassy carbon electrode, Turkish Journal of Chemistry, 28, 3 (2004) 287-297.
105. Chandra Sekhar, K., Gupta, K.K., Bhattacharya, S. ve Chakravarthy, S., The determination of gold in ore samples by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP-OES), Atomic Spectroscopy, 25, 4 (2004) 165-169.
106. Robertson, M.E.A. ve Feather, C.E., Determination of gold, platinum and uranium in South African ores by high-energy XRF spectrometry, X-Ray Spectrometry, 33, 3 (2004) 164-173.
107. Branch, C.H. ve Hutchison, D., Comparison between isobutyl methyl ketone and diisobutyl ketone for the solvent extraction of gold and its determination in geological materials using atomic absorption spectrometry, The Analyst, 111, 2 (1986) 231-233.
108. Altuntaş, Z. ve Bekaroğlu, Ö., Synthesis and characterization of (18-crown-6)bis(quinoxalin-2-one oxime) and an azoquinoline polymer with 18-crown-6 bridges, Journal of Chemical Research-S, 1, (1994) 24-25.
109. Gao, J., Peng, B., Fan, H., Kang, J. ve Wang, X., Spectrophotometric determination of palladium after solid-liquid extraction with 1-(2-Pyridylazo)2-naphthol at 90 °C, Talanta, 44 (1997) 837-842.
110. Bandekar, S.V. ve Dhadke, P.M., Solvent extraction of platinum (IV) and palladium (II) by 2-ethylhexyl phosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester (PC-88A), Separation and Purification Technology, 13 (1998) 129-135.
111. ISO 15248, Zinc Sulfide Concentrates – Determination of Silver and Gold Contents – Fire Assay and Flame Atomic Absorption Spectrometric Method Using Scorification or Cupellation – First Edition, IHS Standards Expert, 1998.

## 7. EKLER

### EK 1.

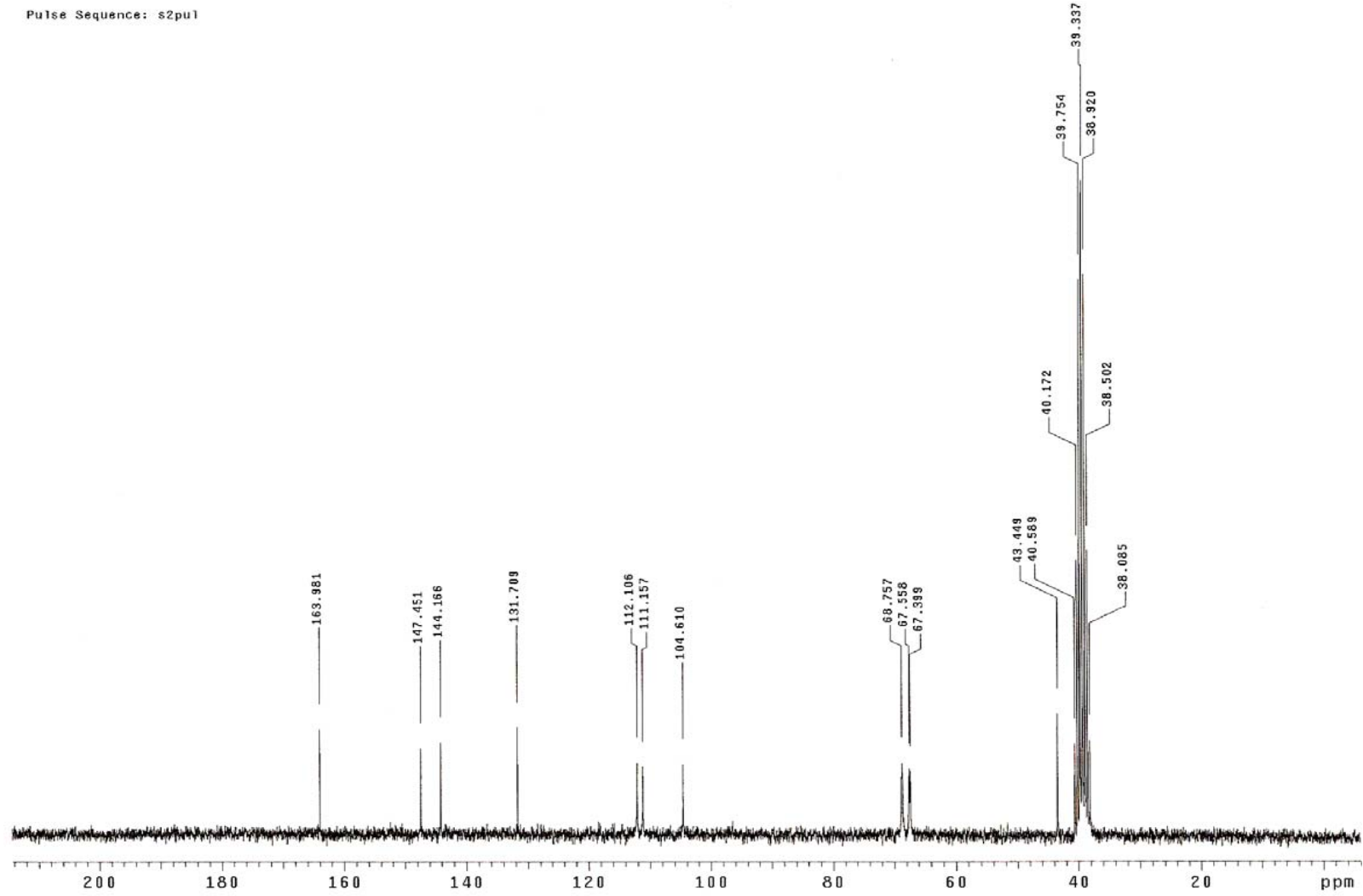


Ek Şekil 1. OBOCA bileşinin IR spektrumu



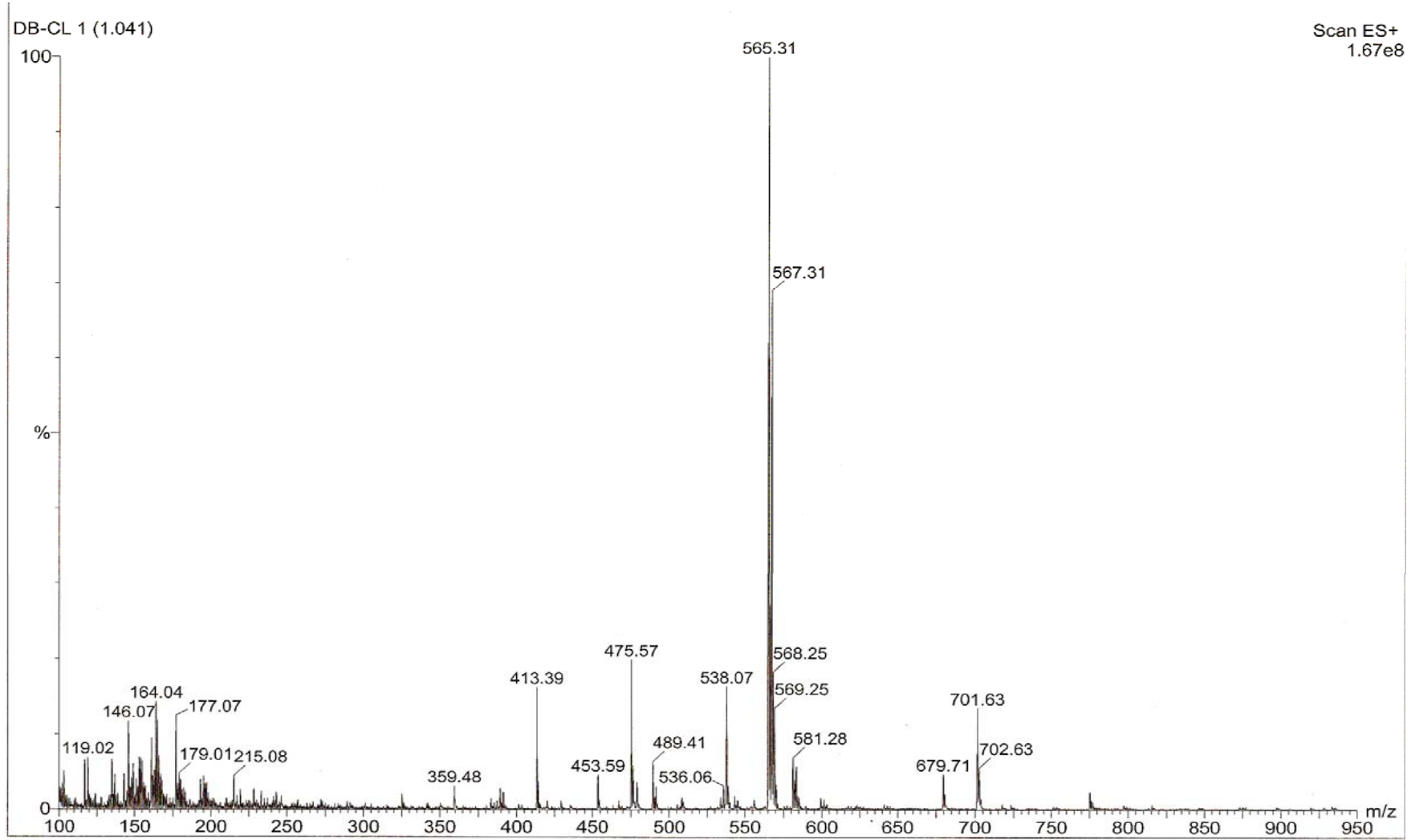
Ek Şekil 2. ODBOCA bileşiğinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu

Pulse Sequence: s2pu1



Ek Şekil 3. ODBOCA bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu





Ek Şekil 4. OBOCA bileşğinin kütle spektrumu

## ÖZGEÇMİŞ

1979 yılında İstanbul/Şile’de doğdu. İlköğrenimini Mimar Sinan İlkokulunda, orta okulu Cumhuriyet Ortaokulunda, lise öğrenimini ise Fatih Lisesinde tamamladı. 1997 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümüne başladı. 2001 yılında lisans eğitimini tamamlayarak Kimyager unvanını aldı. Yüksek Lisansını 2001-2005 yılları arasında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda tamamladı. 2005 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda Doktora programına başladı. Halen Karadeniz Teknik Üniversitesi Maçka Meslek Yüksekokulu’nda Öğretim görevlisi olarak görev yapmaktadır. İyi derecede İngilizce bilmekte olup evli ve bir çocuk babasıdır.