

**T.C.**  
**DİCLE ÜNİVERSİTESİ**  
**Fen Bilimleri Enstitüsü**

**ÇEŞİTLİ ORGANİK REAKTİFLERLE SULU ÇÖZELTİDEN  
METAL EKSTRAKSİYONU**

**Seher SÖZCAN**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**(KİMYA ANABİLİM DALI)**

**DİYARBAKIR**

**AĞUSTOS 2007**

T.C  
DİCLE UNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ  
DIYARBAKIR

Seher SÖZCAN tarafından yapılan “Çeşitli Organik Reaktiflerle Sulu Çözümlerden Metal Ekstraksiyonu” konulu bu çalışma , jürimiz tarafından Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir

Jüri Üyesinin

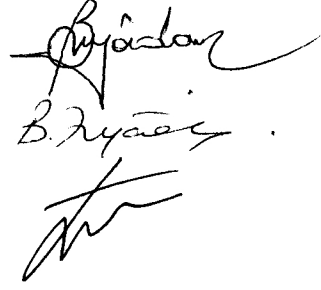
Ünvanı                      Adı Soyadı

Başkan: Prof. Dr. Recep ZİYADANOĞULLARI

Üye : Prof. Dr. Berrin ZİYADANOĞULLARI

Üye : Prof. Dr. Tahsin KILIÇOĞLU

Tez Savunma Sınavı Tarihi: 06/08/2007



Yukarıdaki bilgilerin doğruluğunu onaylarım.

06/08/2007

  
Prof. Dr. Necmettin PİRİNÇÇİOĞLU

ENSTİTÜ MÜDÜRÜ

( MÜHÜR )

## TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans öğrenimim süresince tez konumun seçilmesinde ve sonuçların değerlendirilmesinde desteğini esirgemeyen, bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım Değerli Hocam Prof. Dr. Berrin ZİYADANOĞULLARI'na teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım süresince bilgi ve desteğini esirgemeyen Analitik Kimya Anabilim Dalı Başkanımız Sayın Hocam Prof. Dr. Recep ZİYADANOĞULLARI'na teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmamızı destekleyen DÜAPK'ye teşekkür ederiz.

Çalışmamda kullandığım ligandların sentezlenmesinde yardımlarını gördüğüm Doç. Dr. Hamdi TEMEL'e teşekkürlerimi sunarım. Arş. Gör. Remziye GÜZEL ve Arş. Gör. İbrahim TEĞİN'e yardımları ve destekleri için çok teşekkür ederim.

Yüksek Lisans çalışmalarım esnasında bilgilerini, desteklerini, güler yüzlerini ve dostluklarını esirgemeyen Analitik Kimya Anabilim Dalı çalışanlarına teşekkürlerimi borç bilirim.

Lisans ve Yüksek Lisans öğrenimim süresince bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, maddi ve manevi her türlü desteğini gördüğüm Değerli Hocam ODTÜ Kimya Bölümü Öğretim Üyesi Prof. Dr. Levent TOPPARE'ye teşekkürlerimi sunarım.

Bana her zaman, her konuda destek olan annem, babam ve kardeşime; Yüksek Lisans eğitimime başlamam için beni teşvik eden ve eğitimim süresince desteğini esirgemeyen eşim Tuna SÖZCAN' a yürekten teşekkür ederim. Sen olmasan yapamazdım.

## İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER.....	ii
AMAÇ.....	iv
ÖZET.....	v
SUMMARY.....	vii
1.GİRİŞ.....	1
1.1. Çözücü Ekstraksiyonunu Temelleri.....	1
1.1.1. Faz Kuralı.....	2
1.1.2. Dağılma Kuralları.....	3
1.1.3. Dağılma Oranı.....	5
1.1.4. Yüzde Ekstraksiyon.....	7
1.2. Metal İyonunun Kompleksleşmesi.....	7
1.2.1. Kararlılık Sabitleri.....	7
1.2.2. Ekstraksiyon Prosesi.....	8
1.3. Metal Komplekslerin Ekstraksiyonu.....	9
1.4. Ekstrakte Edilebilir Metal Komplekslerin Sınıflandırılması.....	10
1.4.1. $MX_n$ Kompleksler.....	11
1.4.2. $MA_z$ Tipi Kompleksler.....	12
1.4.3. $ML_z B_b$ Tipi Kompleksler.....	13
1.4.4. Diğer Ekstrakte Edilebilir Kompleksler.....	15
1.5. Ekstrakte Edilen Türlerin Stokiyometrisinin Belirlenmesi.....	15
1.5.1. Job Yöntemi.....	15
1.5.2. Eğim Oranları Yöntemi.....	16
1.5.3. Grafikselsel Yöntem.....	17
1.6. Çözücü Ekstraksiyonunun Analitiksel ve Diğer Uygulamaları.....	18
1.6.1. Ayırma.....	18
1.6.2. Ön Deriştirme.....	18
2.ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	20
3.MATERYAL ve YÖNTEM.....	27
3.1. Materyal.....	27
3.1.1. Kullanılan Reaktifler.....	27
3.1.2. Kullanılan Çözeltiler.....	27
3.1.2.1. Metal Stok Çözeltileri.....	27

3.1.2.2. Ligand Çözeltileri.....	27
3.1.2.3. Tampon Çözeltiler.....	28
3.1.3. Kullanılan Aletler.....	29
3.1.4. Ligand Sentezleri.....	29
3.1.4.1. AS Eldesi.....	29
3.1.4.2. 1,2-MAS Sentezi.....	30
4.BULGULAR.....	34
4.1. Optimum Ekstraksiyon Şartlarının Belirlenmesi.....	34
4.1.1. Sürenin Etkisi.....	34
4.1.2. pH 'nın Etkisi.....	36
4.1.3. Ligand Konsantrasyonunun Etkisi.....	39
4.1.4. L/M Oranının Etkisi.....	40
4.1.5. Tuz Etkisi.....	42
4.1.6. Asit Cinsi ve Derişiminin Elüsyona Etkisi.....	45
4.1.7. Selektivite.....	47
4.1.8. Dağılma Oranı.....	54
4.1.9 Önderiştirme.....	56
5.SONUÇ ve TARTIŞMA.....	57
6.KAYNAKLAR.....	59
7.TABLO LİSTESİ.....	66
8.ŞEKİL LİSTESİ.....	68
9.ÖZGEÇMİŞ.....	69

## AMAC

Çözücü ekstraksiyonu yöntemi analizlerde ayırma, önderiştirme amaçlı olarak kullanılmaktadır. Doğal örneklerde geçiş metalleri tayin edilemeyecek kadar eser miktarda bulunduğundan bu metallerin önderiştirilmesi çok önemlidir. Eğer analizlerde yöntem girişim yapan bir iyon bulunuyorsa veya çözelti analiz yöntemi için uygun özellikte değilse analiz edilecek metal ortamdaki uzaklaştırılmak istenebilir. Çözücü ekstraksiyonu, basitliği, kolaylığı, hızı ve geniş uygulama alanından ötürü diğer ayırma teknikleri arasında önemli bir yere sahip olup hem ayırma, hem de önderiştirmede kullanılabilir.

Bu çalışma için yeni Schiff baz; N,N'-Bis(salisilaldehidin)-1,2-bis(*m*-aminofenoksi)etan sentezlenmiştir. Sentezlenen ligandın karakterizasyonu yapılmıştır. Yeni sentezlenen bu ligand ve yaygın olarak kullanılan N,N'-etilenbis(salisilidenimin) ligandı ile Cu<sup>+2</sup>, iyonunun çözücü ekstraksiyonu yöntemiyle sulu fazdan organik faza ekstraksiyonu ve asit ile önderiştirilmesi yapılmıştır. Pb<sup>+2</sup>, Ni<sup>+2</sup>, Co<sup>+2</sup> ve Cd<sup>+2</sup> iyonlarının Cu<sup>+2</sup> iyonu ile birlikte ekstraksiyonu yapılarak yeni sentezlenen bu ligandla halihazırda kullanılmakta olan ligandın ekstraksiyon üzerine etkinlikleri, ve selektivite etkileri incelenmiştir.

## ÖZET

Çözücü ekstraksiyonu basitliği, kolaylığı, hızı ve geniş uygulama alanından dolayı ayırma teknikleri arasında önemli bir yere sahiptir. Bu nedenle çözücü ekstraksiyonu yöntemiyle metal katyonlarının ayırma tekniği, kimyasal analiz amacıyla kullanılabilceği gibi, endüstride  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$ ,  $\text{Cd}^{+2}$  ve  $\text{Co}^{+2}$  gibi katyonların hidrometalurjik yöntemlerle üretiminde de kullanılabilir. Endüstriyel amaçlı olarak, çözücü ekstraksiyonu yöntemiyle sulu fazdan metallerin geri kazanılmasında; aromatik  $\beta$ -hidroksi oksimler, alkil hidroksi kinolinler, karboksilik asitler ve aminler, ligand olarak kullanılan bileşik türleri arasında gösterilebilir.

Bu çalışmada, yeni bir Schiff Baz olan N,N'-Bis(salisilaldehid)-1,2-bis(*m*-aminofenoksi)etan sentezlenmiştir. Sentezlenen ligandın yapısı; Elemental Analiz, UV-Vis, IR,  $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR gibi spektroskopik ölçümler ile karakterize edilmiştir. Çalışmada kullanılan diğer ligand; yaygın olarak bilinen N,N'-etilenbis(salisilidenimin)'dir.

Her iki ligand ile  $\text{Cu}^{+2}$  iyonunun, çözücü ekstraksiyonu yöntemiyle sulu fazdan organik faza ekstraksiyonu ve  $\text{Cu}^{+2}$  iyonundan  $\text{Pb}^{+2}$ ,  $\text{Co}^{+2}$ ,  $\text{Cd}^{+2}$  ve  $\text{Ni}^{+2}$  iyonlarının ayrılımları incelenmiştir.

I. aşamada ligandlar ile  $\text{Cu}^{+2}$  iyonunun ekstraksiyonu üzerine sürenin etkisi incelenmiştir. Ekstraksiyon süresinin etkisi 15, 30, 45, 60,75, 90, 105 ve 120 dakika arasında seçilen ekstraksiyon süreleri ile çalışılmıştır. Ekstraksiyondan sonra sulu fazda kalan metal iyonu derişimleri AAS ile ölçülmüş ve ekstrakte edilen metal yüzdeleri hesaplanmıştır.

II. aşamada  $\text{Cu}^{+2}$  iyonunun 1,2-MAS [N,N'-Bis(salisilaldehid)-1,2-bis(*m*-aminofenoksi)etan] ve AS N,N'-etilenbis(salisilidenimin) ligandları ile ekstraksiyonunda pH'nın etkisini incelemek için sulu fazın pH'ı 2 - 13 aralığında değiştirilmiştir. Ortamın pH'ını ekstraksiyon süresince sabit tutmak için asetik, fosforik ve borik asit ile bunların potasyum tuzlarından hazırlanan tampon çözeltileri kullanılmıştır. Ekstraksiyon sonrası sulu fazda kalan Cu(II) iyonu derişimi AAS ile ölçülmüş ve ekstrakte edilen Cu(II)

yüzdeleri hesaplanmıştır.

III. aşamada ligand konsantrasyonunun Cu(II) iyonunun ekstraksiyonu üzerine etkisi incelenerek her iki ligand için de optimum ligand konsantrasyonu belirlenmiştir. Ekstraksiyon sonrası sulu fazda kalan Cu(II) iyonu derişimi AAS ile ölçülmüş ve ekstrakte edilen Cu(II) yüzdeleri hesaplanmıştır.

IV. aşamada Cu(II) iyonunun ekstraksiyonu üzerine organik fazın derişiminin sulu fazın derişimine oranı incelenerek optimum L/M oranı tespit edilmiştir. Ekstraksiyon sonrası sulu fazda kalan Cu(II) derişimi AAS ile ölçülmüş ve ekstrakte edilen Cu(II) yüzdeleri hesaplanmıştır.

V. aşamada  $Cu^{+2}$  iyonunun ekstraksiyonu üzerine tuz etkisi incelenmiştir. Bunu gerçekleştirmek için  $KNO_3$  ve  $KCl$  tuzları kullanılarak yapılan ekstraksiyonlar sonrası sulu fazda kalan Cu(II) derişimi AAS ile ölçülmüş ve ekstrakte edilen Cu(II) yüzdeleri hesaplanarak sonuçlar karşılaştırılmıştır. Daha sonra optimum tuz konsantrasyonunu belirlemek için  $KNO_3$  tuzunun konsantrasyonu 0,2 M - 0,9 M arasında alınarak çalışılmıştır. Ekstraksiyon sonrası sulu fazda kalan Cu(II) iyonu derişimi AAS ile ölçülmüş ve ekstrakte edilen Cu(II) yüzdeleri hesaplanmıştır.

Organik faza alınan Cu(II) iyonunu, organik fazdan sıyırmak için değişik derişimlerde hazırlanan Hidroklorik asit, Sülfürik asit ve Nitrik asit çözeltileri kullanılmıştır.

Ekstraksiyon deneyleri sonucunda denklem (1.54)'den yararlanarak  $\log H_2L$ 'ye karşı  $\log D_M$ 'in grafiğe geçirilmesiyle elde edilen doğrunun eğiminden birleşme oranı ve kayma değerlerinden de  $\log K_{ex}$  sabitleri elde edildi.

pH ayarlamasına dayanarak çözücü ekstraksiyonu yöntemiyle metal iyonlarının birbirinden ayrılması sağlanmış olup, ayrılma derecesi Selektivite, istenilen metalin dağılma oranının, istenmeyen metalin dağılma oranına bölümü olarak ifade edilmiştir. pH'a bağlı olarak  $Cu^{+2}$ 'nin  $Cu^{+2}/Co^{+2}$ ,  $Cu^{+2}/Ni^{+2}$ ,  $Cu^{+2}/Pb^{+2}$  ve  $Cu^{+2}/Cd^{+2}$  selektivitesi organik ve sulu faz arasındaki metalin dağılma oranından hesaplanmıştır.



## SUMMARY

Solvent extraction has an importance among separation techniques due to its simplicity, easiness and wide range of use. Therefore, use of solvent extraction method for separation of metal cations can be used not only for chemical analysis but also for production of cations such as  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Co}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$  by means of hydrometallurgical methods in industry.

In industry, the recovery of metals from aqueous phase by solvent extraction method, aromatic  $\beta$ -hydroxy oximes, alkyl hydroxy quinolines, carboxylic acids and amines are examples among compounds used as a ligands.

In this study new Schiff Base  $N,N'$ -Bis(salicylaldehyde)-1,2-bis-(*m* - aminophenoxy)ethane was synthesized. The structure of this ligand was confirmed by spectroscopic methods such as UV, IR,  $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR.

The other ligand that used in this study is a well known ligand  $N,N'$ -ethylenebis(salicylideneimine).

The extraction of  $\text{Cu}^{+2}$  ion from aqueous phase to organic phase and separation of  $\text{Pb}^{+2}$ ,  $\text{Co}^{+2}$ ,  $\text{Cd}^{+2}$  and  $\text{Ni}^{+2}$  ions from  $\text{Cu}^{+2}$  ion by using these two ligands.

In the first step, the effect of time on extraction was investigated. 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105 and 120 minutes were chosen in order to study the effect of time on the extraction. After the extraction process the concentrations of metal ion left in aqueous phase was measured by AAS and the percentages of metal were calculated.

In the second step, in order to investigate the effect of pH on the extraction of metal ion with 1,2-MAS and AS ligands, the pH of aqueous phase was changed between 2-13. To provide the constant pH during the extraction buffer solutions were prepared from acetic, phosphoric and boric acids and their potassium salts were used. After the extraction process, the concentrations of metal ion left in aqueous phase was measured by AAS the percentages of extracted Cu(II) were calculated.

In the third step, the effect of ligand concentration on the extraction of Cu(II) was investigated and the optimum ligand concentration was determined. After the extraction process, the concentrations of metal ion left in aqueous phase was measured by AAS the percentages of extracted Cu(II) were calculated.

In the fourth step, during the extraction of Cu(II) with each ligand the concentration ratio of organic phase to aqueous phase was calculated and the optimum L/M ratio was established. After the extraction process, the concentrations of metal ion left in aqueous phase were measured by AAS and percentage of extracted metal ion were calculated.

In the fifth step the salt effect on the extraction of Cu(II) was investigated. Extractions were done using KNO<sub>3</sub> and KCl salts. Then the concentration of Cu(II) ion left in aqueous phase was measured by AAS and percentages of extracted metal ion were measured and compared. After that to determine the optimum salt concentration, study was carried out by changing the KNO<sub>3</sub> concentration from 0,2 M to 0,9 M. The concentrations of metal ion left in aqueous phase were measured by AAS and percentage of extracted metal ion were calculated.

The different concentrations of hydrochloric acid, nitric acid and sulphuric acid were used, in order to peel off Cu(II) ion from organic phase.

By using equation (1,54) which was obtained from the extraction experiments the pH value was plotted against  $\log D_M$  and the linear line was obtained. The combination ratio was calculated from the slope. The  $\log K_{ex}$  constant was obtained from the Shift value.

The separation of metal ions from each other was achieved by solvent extraction method based on pH adjustment. The separation degree, selectivity was expressed as the dispersion ratio of wanted metal to dispersion ratio of unwanted metal. The pH dependent selectivity of  $Cu^{+2}/Co^{+2}$ ,  $Cu^{+2}/Pb^{+2}$ ,  $Cu^{+2}/Cd^{+2}$  and  $Cu^{+2}/Ni^{+2}$  was calculated from the dispersion ratio of metal between organic and aqueous phase.

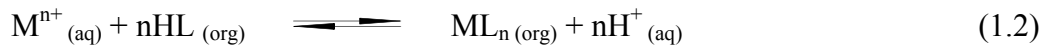
## 1. GİRİŞ

Çözücü ekstraksiyonu, bir çözeltinin (genellikle sulu) , ikinci bir çözücü (genellikle organik) ile temas ettirilerek bir ya da daha çok çözünen maddenin ikinci çözücüye transferi olarak tanımlanmaktadır. Çözünen bir madde, A, önce iki sıvıdan birinde çözülür, sonra zamanla iki faz arasında dağılır. Bu dağılım dengeye ulaştığı zaman sulu fazda A maddesinin çözünen derişimi  $[A]_{\text{sulu}}$  ve organik fazdaki derişimi  $[A]_{\text{org}}$  tir. A maddesinin dağılıma oranı şöyle verilir;

$$D = [A]_{\text{org}} / [A]_{\text{sulu}} \quad (1.1)$$

Dağılıma oranı, organik fazdaki A maddesinin toplam analitik derişiminin sulu fazdaki toplam analitik derişimine oranıdır [1].

Çözücü ekstraksiyonu tekniğinde organik faz metal ya da metaller için seçimli olan bir şelat yapıcı içermektedir. Gerçekleştirilen ayırmalar basit, temiz ve hızlı olmaktadır. Bu teknik çok az miktardaki maddelere uygulanabileceği gibi, büyük miktardaki maddelere de uygulanabilmektedir [2]. Çözücü ekstraksiyonu, basitliği, kolaylığı, hızı ve geniş uygulama alanından dolayı ayırma teknikleri arasında önemli bir yere sahiptir. Bu nedenle çözücü ekstraksiyonu yöntemiyle metal katyonlarının ayırma tekniği, kimyasal analiz amacıyla kullanılabilceği gibi, endüstride  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  gibi katyonların hidrometalurjik yöntemlerle üretiminde de kullanılabilir. Asetilaseton, 8-hidroksikinolin, dimetilglioksim, kupferron, ditizon ve sodyum dietildithiokarbamat kimyasal analiz amacıyla katyonların organik faza ekstraksiyonunda kullanılan bileşiklerin bazıları olarak sayılabilir [2]. Endüstriyel amaçlı olarak, çözücü ekstraksiyonu yöntemiyle sulu fazdan metallerin geri kazanılmasında, aromatik  $\beta$ -hidroksi oksimler, alkil hidroksi kinolinler, karboksilik asitler ve aminler, ligand olarak kullanılan bileşik türleri olarak sayılabilir. Yöntemin esası



reaksiyonuna dayanmaktadır.

Metal analizlerinde sulu çözeltilerdeki örneklerle temel olarak ilgileneceğimizden, burada anlatılan çözücü ekstraksiyonu, su ve organik çözücü çiftini içermektedir. Organik çözücü içinde çözünürlük genellikle basit metal tuzlarına ait olan bir özellik değildir. Metal tuzlarının yüksek iyonik doğasından beklenebileceği gibi birçok metal tuzları kuvvetli elektrolitlerdir. Kuvvetli elektrolitlerin sulu ortamdaki yüksek çözünürlüğü dielektrik sabitinin yüksek olmasından kaynaklanır. Önemli bir faktör de suyun, iyonları sarma eğilimidir. Esas olarak bütün ekstraksiyon sistemlerinde metal iyonlarına koordine olmuş olan su moleküllerinin hepsi ya da bir kısmı organik faz içine ekstrakte edilebilen bir tür elde etmeden önce uzaklaştırılmalıdır [3].

### 1.1. Çözücü Ekstraksiyonunun Temelleri

Çözücü ekstraksiyonunda olduğu gibi kromatografi, iyon değişimi, homojen çöktürme yöntemlerinin hepsi faz sınırları boyunca maddenin hareketini bir ayırma prensibi olarak faz dağılımı kuralı ile açıklar [3].

#### 1.1.1. Faz Kuralı

Bütün faz dağılımları için Gibbs' in klasik faz kuralı geçerlidir,

$$V = C - P + 2$$

Bu formülde P faz sayısı, V serbestlik derecesi, C bileşenlerin sayısı; 2 ise basınç ve sıcaklığın değişken olduğunu gösteren bir sayıdır. Birbiriyle karışmayan iki çözücü ile birlikte bir çözünen maddenin olduğu çözücü ekstraksiyonu sisteminde  $P = 2$  ve  $C = 3$  dür. Sabit sıcaklık ve basınçta serbestlik derecesi bir olur. Bu bir fazdaki çözünen derişimini belirlersek diğer fazdaki çözünen derişiminin de belirlenmiş olacağını söyler. Bundan başka her bir çözücü fazındaki çözünen derişimleri arasında bir ilişki olacağını görmekteyiz. Bu ilişki dağılma kuralında kantitatif olarak verilmektedir [3].

### 1.1.2. Dağılma Kuralı

Birbiriyle karışmayan iki çözücü ve iki faz arasında dağılan çözünen maddeden oluşan bir sistemde faz kuralı serbestlik derecesini bir olarak tahmin etmesine rağmen dağılma kanunu daha büyük bir sınırı ortaya çıkarır. Bu kural, iki fazda çözünen maddenin derişimlerinin oranının toplam derişimden bağımsız olduğunu ve sabit olduğunu gösterir. İlk defa 1872 yılında Berthelot ve Jungfleish tarafından ifade edilen ve 1891 yılında Nerst tarafından ayrıntılı olarak ele alınan dağılma kanunu iki karışmayan çözücü arasında bir çözünen madde sabit sıcaklıkta dağıldığında dengede iki fazda aynı molekül ağırlıklı çözünen maddenin derişimlerinin oranının sabit olacağını gösterir. 1 ve 2 çözücüleri arasında dağılan A çözüneni



$$K_{D,A} = \frac{[A]_2}{[A]_1} \quad (1.5)$$

yazılabilir. burada  $K_D$ , dağılma sabitidir ve toplam derişimden bağımsızdır. Dağılma kanunu faydalı bir yaklaşım olmasına rağmen dikkatli deneysel testler iki tür ihmali ortaya çıkarır. Birincisi kuralın termodinamik olarak ters olmasından doğar. İkinci yanlış da her bir fazda disosyasyon ve asosyasyon gibi reaksiyonlarla dağılan türler olduğu zaman ortaya çıkar. Bu kimyasal reaksiyonların olması dağılan türlerin faz derişimlerini etkiler[3].

Her bir fazda dengede var olan şartların termodinamik açıklaması dağılma kuralındaki yaklaşımların niteliğini anlamada faydalı olacaktır. Çözünen maddenin her bir fazdaki kimyasal potansiyeli  $\Phi$  (kısmi molal serbest enerjisi) eşit olduğu zaman sabit sıcaklık ve basınçta dengeye ulaşır. Şöyleki,

$$\Phi_1 = \Phi_2 \quad (1.6)$$

1 ve 2 sırasıyla çözücü fazlarını gösterir.  $\Phi$  için uygun eşitliği yerine koyarsak, şu eşitliği elde ederiz,

$$\Phi_1^0 + RT \ln m_1 + RT \ln \gamma_1 = \Phi_2^0 + RT \ln m_2 + RT \ln \gamma_2 \quad (1.7)$$

Bu eşitlikte  $\Phi^0$ , hipotetiksel olarak ideal 1 molal çözeltide çözünen maddenin kimyasal potansiyelini,  $m$ , molalite olarak çözünen maddenin derişimini ve  $\gamma$ , molal aktivite katsayısını gösterir. Bu eşitlikten molal dağılma katsayısı için şu eşitliği elde edebiliriz.

$$K_D = m_2 / m_1 = \gamma_1 / \gamma_2 e^{-(\Phi_2^0 - \Phi_1^0) RT} \quad (1.8)$$

Dengede çözünen maddenin bulunması iki çözücünün birbiri içindeki çözünürlüklerini önemli ölçüde etkilemez ise  $\Phi^0$  değerleri sabit olarak verilir. Bu şartın inorganik ekstraksiyonlarda genel olarak doğru olduğu bilinmesine rağmen her zaman doğru değildir. Örneğin su ve kloroforma uygun miktarda asetik asit ilave edilmesi iki sıvı fazın birbiri içindeki çözünürlüğünü tam karışma noktasına kadar artırır. Başka bir örnek olarak yüksek derişimdeki hidroklorik asit önemli miktarda eter ve suyun birbiri içindeki çözünürlüklerini artırır.

Dağılma Kuralı yalnızca saf çözücülerde geçerlidir. Pratikte çözücüler birbirleri içinde doymuş halde bulunurlar (organik faz içinde suyun bir miktar çözünmesi gibi ). Bundan başka A maddesi iki çözücü içinde solvatize olur. Çözücülerin birbiri içindeki çözünürlükleri küçük ise, ( < %1 ), ve sistemin aktiflik katsayıları sabit olduğunda ( 1.5 ) eşitliği geçerlidir. Eğer çözünen madde kuvvetli olarak solvatize oluyorsa ya da yüksek derişimde ise (mol oranı > 0,1 ), yada sulu fazın iyonik şiddeti büyük ise (>0,1M ) ideallikten sapmalar düzeltilmelidir.

$$K_{D.A}^0 = \frac{\gamma_{Aorg} [A]_{org}}{\gamma_{Asulu} [A]_{Sulu}} = \frac{\gamma_{Aorg}}{\gamma_{Asulu}} \cdot K_{DA} \quad (1.9)$$

Sulu elektrolitler için aktiflik katsayıları, çözeltilinin iyonik şiddetiyle değişir. Deney ortamına iyonik şiddeti sabit tutmak için bir inert tuz koyarak sulu fazın iyonik şiddeti sabit tutulur. Bu gibi şartlar altında aktivite katsayısı oranının sabit olduğu varsayılır. Böylece dağılma sabiti  $K_D$  ye eşit olur [1].

### 1.1.3. Dağılma Oranı

Fazlarda bulunan bileşenler ve fazlar arasında dağılan türler arasındaki kimyasal etkileşmeler, dağılmayı ve dağılan türlerin derişimini etkileyebileceğinden bu kimyasal etkileşmeler önemlidir. Analizciler olarak fazlar arasında ilgili bileşenin bütün ya da stokiyometrik dağılımıyla ilgilendiğimizden ekstraksiyonu anlayabilmek için daha pratik bir nicelik olan dağılma oranını (D) tarif etmek gereklidir. Bu her bir fazda aynı bileşenin bütün türlerini içeren stokiyometrik bir orandır [3].

$$D = \frac{\text{Organik fazdaki toplam konsantrasyon}}{\text{Sulu fazdaki toplam konsantrasyon}} \quad (1.10)$$

D değeri, Z maddesinin birbiriyle karışmayan iki çözücüdeki analitik konsantrasyonlarının oranına eşittir. Z maddesi her iki fazda da aynıysa D değeri  $K_D$  değerine eşittir. Buna göre dağılma oranı,

$$D = c_{(\text{org})} / c_{(\text{sulu})} = K_d$$

olur. Ancak, söz konusu madde fazlardan birinde iyonlaşırsa, D sabiti,  $K_d$  sabitinden çok farklı olur. Örneğin, Z maddesi HA şeklinde gösterilen bir karboksilli asitse, sulu ortamdaki asit analitik konsantrasyonu,

$$c_{(\text{aq})} = [\text{HA}_{(\text{aq})}] + [\text{A}^{-}_{(\text{aq})}] \quad (1.11)$$

dır. Buna karşılık asit, polar olmayan (suyla karışmayan) çözücüde hiç iyonlaşmaz ve denge analitik konsantrasyonu,

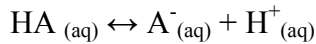
$$c_{(\text{org})} = [\text{HA}_{(\text{org})}] \quad (1.12)$$

olur. Son iki eşitlik [(1.11) ve (1.12)], dağılma oranı eşitliğinde (1.10) yerine konursa,

$$D = [\text{HA}_{(\text{org})}] / [\text{HA}_{(\text{aq})}] + [\text{A}^{-}_{(\text{aq})}] \quad (1.13)$$

olur. HA'nın D değerini,  $K_d$  değerine bağlamak için,  $A^-$ 'nin eşiti, son eşitlikte yerine konur.

Bunun için HA'nın denge sabitinden,



$$[H^+_{(aq)}][A^-_{(aq)}] / [HA_{(aq)}] = K_a$$

yararlanılır. Bundan da,

$$[A^-_{(aq)}] = K_a [HA_{(aq)}] / [H^+_{(aq)}]$$

bulunur. Bu değer eşitlik (1.13) de yerine konursa,

$$D = [HA_{(org)}] / [HA_{(aq)}] + [HA_{(aq)}] K_a / [H^+_{(aq)}] \quad (1.14)$$

elde edilir. Bilindiği gibi  $K_a$  asitlik sabitidir.

Eşitlik  $[HA_{(aq)}]$  ile faktörlenecek olursa,

$$D = [HA_{(org)}] / [HA_{(aq)}] \cdot 1 / (1 + K_a / [H^+_{(aq)}]) \quad (1.15)$$

bulunur. Bu eşitlikte  $HA_{(org)} / HA_{(aq)}$  yerine eşiti olan  $K_d$  yazılırsa, (1.15) Eşitliği,

$$D = K_d / (1 + K_a / [H^+_{(aq)}]) = K_d [H^+_{(aq)}] / (K_a + [H^+_{(aq)}]) \quad (1.16)$$

olur. Bu sonuncu eşitlik, HA asidinin sulu çözeltiliden polar olmayan bir çözücüye alınmasında, sulu çözeltilinin hidrojen iyonu konsantrasyonunun çok önemli olduğunu gösterir. Başka bir deyişle D, ortamın hidrojen iyonu konsantrasyonuna bağlıdır.

Sulu faz ve organik faz içinde aynı tür değişik formlarda bulunuyorsa, her bir fazda bu türü içeren türlerin derişimlerinin toplamlarının oranı olarak dağılma oranı verilir. Dağılma sabiti ve dağılma oranı arasındaki fark önemlidir.  $K_D$  tek bir türün dağılımıdır ve bir sabittir; oysa D her bir fazdaki türlerin toplamını içeren bir orandır ve sabit değildir [1].



Dağılan türlerin tüm önemli etkileşmeleri biliniyorsa deneysel parametrelerin fonksiyonu olarak  $D'$  nin ifadesi elde edilebilir [3].

#### 1.1.4. Yüzde Ekstraksiyon

Ekstraksiyonlarda pratik değer olarak yüzde ekstraksiyon kullanılır. Bu nicelikle dağılma oranı arasında şöyle ilişki kurulur,

$$\% E = 100D / (D + (V_S / V_O)) \quad (1.17)$$

$V_0$  ve  $V_S$  sırasıyla organik ve sulu fazların hacmini gösterir. Hacimler eşit olduğu zaman payda  $D + 1$  e sadeleştirilir. Analitiksel verileri veren yüzde ekstraksiyon teriminin ekstraksiyon için daha anlamlı olduğu görülebilir. Ekstraksiyon verimi % 100'e yaklaştığı zaman dağılma oranı sonsuza yaklaşır. % 99 ve %100 aralığında değişen ekstraksiyon verimi, dağılma oranının %99 dan sonsuza değişmesi anlamına gelir. Bu gibi geniş aralıkta değişen dağılma oranlarının gözlenmesi, yani ekstraksiyonun yaklaşık olarak tam olacağı ifadesi, yanlıştır [3].

## 1.2. Metal İyonunun Kompleksleşmesi

### 1.2.1. Kararlılık Sabitleri

Sulu fazda metal iyonunun kompleksleşmesi çözücü ekstraksiyonunun temelini oluşturur. Herhangi bir metal sistemi için metal iyonunun kompleksleşme derecesi, kararlılık sabiti olarak tanımlanır. Bir çok ligand metal iyonuna 1:1, 1:2 ya da 1:4 gibi metal/ligand oranlarında bağlanır. Bazı sistemlerde polinükleer kompleksler 2:1, 2:2, 2:3 gibi metal/ligand oranlarında oluşabilir. Mononükleer bir kompleksi ele alırsak, kompleksleşme reaksiyonları şöyle yazılabilir.



Yada genel olarak



Denge sabiti ise

$$K_n = [ML_n] / [ML_{n-1}] \cdot [L] \quad (1.21)$$

olarak gösterilir[1].

### 1.2.2. Ekstraksiyon Prosesi

Ekstraksiyon prosesinde meydana gelen olaylar üç bakış açısından incelenebilir.

- a ) Yüksüz kompleksin oluşması
- b ) Ekstrakte edilebilir kompleksin dağılımı
- c ) Organik fazdaki etkileşmeler

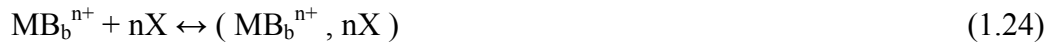
#### a ) Yüksüz Kompleksin Oluşması

Sulu fazdaki metalin ekstrakte edilebilir bir ürün oluşumu ile sonuçlanan reaksiyonlarını içerir. Kompleks oluşumu koordinasyon ya da iyon asosyasyonu şeklinde meydana gelebilir. Koordinasyon şöyle gösterilebilir,



Burada  $M^{n+}$ , n değerlikli bir metal iyonu ve  $L^-$  ise uygun bir şelatlaştırıcı ya da koordinasyon ayırıcının bir anyonudur. İyon asosyasyonunda ise metal ya katyonla ya da anyonla koordinasyonla birleşebilir.





Burada B nötral tek yada çok dişli ligandır, X 1.15 de verildiği gibi katyonla çiftleşen uygun bir anyondur [3].

### b) Ekstrakte Edilebilir Kompleksin Dağılımı

Bu matematiksel üç aşamanın en basitidir. İki faz arasında ekstrakte edilebilir türlerin dağılımı, dağılma kuralına uyar [3].

### c) Organik Fazda Kompleksin Etkileşimleri

Organik faz içinde kompleksin disosyasyonu ya da polimerizasyonu ve diğer bileşenler ile etkileşimi gibi şekillerde ekstrakte edilebilir kompleksler oluşur[3].

## 1.3. Metal Komplekslerin Ekstraksiyonu

Metal iyonları (merkez), anyonik liganlar ile yüksüz kompleksler oluştururlar ve bu şekilde ekstrakte olurlar. Metal kompleksinin oluşması için temel denklemler şöyledir:



$$K_1 = [ MA^{Z-1} ] / [ M^{Z+} ] \cdot [ A^- ] \quad (1.28)$$



$$K_2 = [ MA_2^{Z-2} ] / [ MA^{Z-1} ] \cdot [ A^- ] \quad (1.30)$$



$$K_Z = [MA_Z] / [MA_{Z-1}^+] \cdot [A^-] \quad (1.32)$$



$$K_N = [MA_N^{Z-N}] / [MA_{N-1}^{Z-N-1}] \cdot [A^-] \quad (1.34)$$

$K_N$  herhangi bir basamağa ait kompleks oluşum sabitidir.  $MA_Z$  nötral bir komplekstir, oysa  $MA_N^{Z-N}$  negatif yüklü bir komplekstir. Burada N ligand atomuna bağlı merkez atomunun maksimum koordinasyon sayısıdır. Kompleks oluşumu, koordinasyon sayısına kadar sürebilir. Çözücü ekstraksiyonunda basit kural, her zaman kompleksteki metal iyonu negatif yüklü ligandlarla, nötral elektron çifti veren moleküllerle ( elektron verme özelliğine sahip organik çözücüler ) yada suyla koordine olarak doyurulur.

Basamak oluşum sabiti yerine daha genel olarak toplam oluşum sabiti de ( $\beta_n$ ) kullanılabilir.



$$\beta_n = [MA_n] / [M] \cdot [A^-]^n \quad (1.36)$$

Üstteki eşitliklerde  $\beta_n$  arasında;

$$\beta_n = \Pi K_n \quad (1.37)$$

bağıntısı vardır [3].

#### 1.4. Ekstrakte Edilebilir Metal Komplekslerinin Sınıflandırılması

Organik çözücüler içine ekstrakte edilebilen metal kompleksleri şu şekilde sınıflandırılabilir [1] ;

**1.  $MX_n$  Tipi Kompleksler :** Solvatize olmayan, organik çözücüler içine ekstrakte edilebilen inorganik bileşiklerin küçük bir grubunu içerir.

**2. MA<sub>z</sub> Tipi Kompleksler :** Metal iyonu ve lipofilik organik asit arasında oluşan nötral komplekslerdir. Bu sınıf metal organik şelat bileşiklerinin büyük bir kısmını içerir.

**3. ML<sub>z</sub>B<sub>b</sub> Tipi Kompleksler :** Metal iyonu ve ligandlar arasında oluşan koordinasyon olarak doymamış kompleksler, lipofilik donör gruplar içeren yüksüz organik bileşiklerle bu tip kompleksler oluşturur.

**4. İyon Çifti Kompleksleri :** Bir anyonik komplekse bağlı metal iyonu (ML<sup>Z-n</sup>) ve daha büyük organik katyon (genellikle tek yüklü, RNH<sup>-</sup>)' dan oluşan iyon çiftleri (RNH)<sub>n-z</sub>ML<sub>n</sub> olarak ekstrakte edilir.

### 5. Diğer Ekstrakte Edilebilir Kompleksler

Tek değerlikli metaller, büyük organik tek değerlikli anyonlarla ve tek değerlikli anorganik anyonlar da büyük organik katyonlarla ekstrakte edilebilir kompleksler oluşturur. Alkali metal iyonlarının tetrafenilbor ya da krown eterle kompleksleri bu tip komplekslere örnek verilebilir. Bu grupların hacimsel olarak büyük kısmını organik gruplar aldığı için kompleksler oldukça lipofiliktir [1].

#### 1.4.1. MX<sub>n</sub> Kompleksler

Yüksüz bir türün oluşumu genellikle düşük dielektrik sabitine sahip olan organik çözücüler için bir istektir. Bu gibi türler fiziksel bağlardan çok kimyasal bağlar içeren metal kompleksleridir. Bu kategoride ekstraksiyonda oldukça faydalı olduğu ispatlanan çok sayıda yüksüz metal şelatı vardır [3]. Kararlı inorganik bileşiklerin bir kısmı 5 tane organik çözücü içine ( hegzan, karbontetra klorür, kloroform, benzen ve nitrobenzen ) sulu çözeltilerden ekstrakte edilebilir. Bu bileşiklerden birçoğu soy gazlara ait elektronik konfigürasyonuna ve yüksek buhar basıncına sahiptir. Bu gruba halojenler ve RuO<sub>4</sub>, OsO<sub>4</sub>, GeCl<sub>4</sub>, AsCl<sub>3</sub>, SbCl<sub>3</sub> ve HgCl<sub>2</sub> gibi moleküler bileşikler girer. Bu metaller bir organik ekstraktanta gerek olmadan ekstrakte edilebilir [1].

### 1.4.2. MA<sub>z</sub> Tipi Kompleksler

Bu tip kompleksler bir metal katyonu ve organik bir asidin anyonu arasındaki reaksiyonla oluşur. Hidrokarbon matrikse bağlı O, N ya da S gibi iki atoma bağlanmış metal iyonlarına koordine olan anyonlar bir halka oluştururlar. En basitleri β-diketon olan asetilaseton bir metal atomuna iki şekilde koordine olabilir; ya yüksüz bir keto formunda ya da dissosiyeye olmuş enol formundadır. Yüksüz metal kompleksinin oluşumu için yük nötralizasyonu gerekli olmasına rağmen şelatlaşma metal komplekslerine ekstra bir kararlılık sağlar [3].

Yalnızca ekstrakte edilebilir tür olarak MA<sub>z</sub> farzedilirse



$$K_{DC} = [MA_{Z(org)}] / [MA_{Z(sulu)}] \quad (1.39)$$

K<sub>DC</sub> yüksüz kompleksler için dağılım sabitidir. D<sub>M</sub> metalin dağılım oranı

$$D_M = \frac{[MA_{Z(org)}]}{[M] + [MA] + \dots + [MA_{Z}] + \dots + [MA_N]} \quad (1.40)$$

$$D_M = K_{DC} \beta_Z \cdot [A]^Z / \sum_{n=0}^N \beta_N [A]^n \quad (1.41)$$

Bu tip kompleksler iki tür olabilir;

1) MA<sub>z</sub> tipi komplekslerde metal iyonu koordine olarak A<sup>-</sup> ile doymuştur. Örnek olarak Cu(II)'nin asetilaseton ve tiyonitri-floroaseton ile olan kompleksleri verilebilir<sup>1</sup>.

2) MA<sub>z</sub>(HA)<sub>b</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>w</sub> şeklinde gösterilen nötral MA<sub>z</sub> kompleksi koordinasyon olarak doymamışsa; HA yada su molekülleriyle doyabilir. Bu tip komplekslere asetilaseton ile Pm(III)'ün kompleksleri verilebilir [1].



Bir uçtan daha fazla uçtan metal iyonuna bağlanabilen ligandlar şelat bileşikleri oluşturur. Eğer bir ligand iki uçtan bağlanırsa iki dişli ( bidentat ), üç uçtan bağlanırsa (tridentat) gibi isimlendirilir. Örneğin etilen diamin iki azot atomundan  $H_2N-C_2H_4-NH_2$  bağlandığı için iki dişli, etilen diamin tetra asetik asit altı ucundan bağlanabildiği için 6 dişli bir ligandır.

Şelat kompleksleri diğer komplekslerden çok daha kuvvetlidir. Şelat kompleksleri birçok çözücü ekstraksiyonu sistemlerinde çok faydalıdır. Çok sık olarak şelatlaştırıcı ligandlar organik maddelerdir ve organik fazda çözünebilirler. Bir metal iyonu üç tane iki dişli ligand ile oktahedral kompleks oluşturduğu zaman metal iyonunun etrafını organik yapı sarar ve bu da organik çözücü içinde çözünürlüğü artırır ve böylece sulu fazdan organik faz içine ekstrakte olabilir.

### 1.4.3. $ML_Z B_b$ Tipi Kompleksler

Bu sınıftaki kompleksler bir ya da birkaç yüksüz organofilik lipofilik moleküller içeren metal ligand kompleksleridir. B ligandı  $M'$ 'nin ekstraksiyonunu artırmak için ilave edilir.  $B'$ 'nin  $ML_Z$  kompleksinin etrafını saran su molekülleriyle yer değiştirmesi için kuvvetli donör özelliklere sahip olması gerekir. Bu şekilde nötral ve koordinasyon olarak doymuş bileşik  $ML_Z B_b$  oluşur [1]. Çok sayıda donör bileşikler kullanılmasına rağmen pratikte fosforil bileşikleri kullanılır. Bu tip komplekslerin oluşum tepkimesi şöyledir:



$$K_{ex} = [ML_Z B_b]_{org} / [M]_{sulu} \cdot [L]_{sulu}^z [B]_{org}^b \quad (1.44)$$

Ekstrakte edilmiş türler iyonların asosyasyonu ile oluştuğundan iyon asosyasyon ekstraksiyon sistemleri olarak tanımlanabilir. Bu genel kategoride üç tip sistemi tartışmak mümkündür. Metal, hacimli bir organik grup içeren büyük bir iyonla birleşebilir. Örneğin Cu(I) iyonları kloroform içine ekstrakte olabilen bileşik oluşturmak için bir nitrat ya da perklorat anyonuyla birleşen büyük bir tek değerli katyon oluşturmak için 2,9 dimetil

fenantrolin (neokuprin) ile reaksiyona girer. Ayrıca çinko  $ZnCl_4^-$  olarak ksilen içinde iki tribenzilamonyum iyonu ile birleşerek yüksüz çözünen türler oluşturur [1].

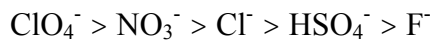
Aminler hidrojen iyonu ile kompleksler oluştururlar.  $NH_3$  suda çözüldüğü zaman  $NH_4^+$  iyonunun oluşumu iyi bilinen bir durumdur. RN olarak gösterilen organik aminlerde benzer davranış gösterirler; suda  $RNH^+$  organofilik katyonu oluştururlar [4].



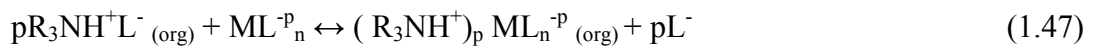
$X^-$ , inorganik anyondur. İyon çiftleri hidrofobiktir ve organik çözücüde yüksek çözünürlüğe sahiptirler. Sudaki çözünürlüğü azdır fakat sulu fazdaki diğer iyonlara karşı  $X^-$  anyonunu değiştirebilirler.



Bu reaksiyonun denge sabiti şu sırada azalır ,



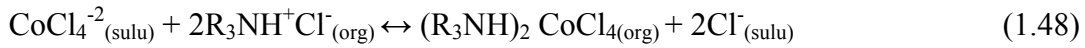
Tersiyer ve kuaterner aminler, RN, oda sıcaklığında viskoz sıvılardır ve polar olmayan çözücülerde tamamen çözünürler fakat suda çözünmezler. Organik çözücülerde  $RNH^+X^-$  iyon çiftinin çözünürlüğü zincir uzunluğuna ve  $X^-$  ye bağlıdır. Anyonlar ( $X^-$  ya da  $L^-$ ) anyonik metal kompleksleri ile yer değiştirebilir.



Bu, anyon değişim reaksiyonudur. Genellikle kullanılan organik amin tuzları sıvı anyon değiştiriciler olarak bilinir. Bu reaksiyon ya ara yüzeyde ya da çözülmüş  $RNH^+L^-$  ile sulu faz içinde gerçekleşir.



Co<sup>2+</sup> in ekstraksiyonu için;



Negatif yüklenmiş metal kompleksleri sıvı anyon değiştiriciler tarafından metalin ve kompleksleştirici ligandın yapısı ne olursa olsun ekstrakte edilebilirler. Genellikle aminler metal komplekslerini şu sırada ekstrakte edebilir:

Tersiyer > Sekonder > Primer

Sonuç olarak sıvı anyon değiştiriciler bu özellikleri ile endüstride oldukça fazla uygulama alanı bulmuştur [1].

#### 1.4.4. Diğer Ekstrakte Edilebilir Kompleksler

Tek değerlikli metaller, büyük organik tek değerlikli anyonlarla ve tek değerlikli inorganik anyonlar da büyük organik katyonlarla ekstrakte edilebilir kompleksler oluşturur. Alkali metal iyonlarının tetrafenilbor ya da krown eterle kompleksleri bu tip komplekslere örnek verilebilir. Bu grupların hacimsel olarak büyük kısmını organik gruplar aldığı için kompleksler oldukça lipofiliktir[1].

#### 1.5. Ekstrakte Edilen Türlerin Stokiyometrisinin Belirlenmesi

Sulu fazdan organik faza ekstrakte edilen türlerin yaklaşık stokiyometrisini belirlemek için kullanılan yöntemler Job yöntemi (devamlı değişmeler yöntemi), eğim oranları yöntemi ve grafiksel yöntemdir.

##### 1.5.1. Job Yöntemi

M ve L' den meydana gelen kompleks için iyi bir çözücü ve iyi bir absorpsiyon maksimumu bulunabilirse böyle bir komplekste M ve L' nin oranları bulunabilir. Yöntem Job tarafından geliştirildiğinden çoğu kez Job yöntemi adını alır. Bunun için M ve L' den meydana gelen maddenin bir spektrumu alınır ve bu spektrumun en şiddetli

absorpsiyonunun dalga boyu tespit edilir. Cihaz bu dalga boyuna ayarlanır. M ve L nin aynı derişimde birer çözeltileri hazırlanır. Her bir karışımındaki M ve L türlerinin toplam hacmi ve toplam mol sayısı sabit fakat mol sayıları oranı sistematik olarak değişecek şekilde (örneğin M/L oranları 1:9, 8:2, 7:3 gibi oranlarda) çözeltiler hazırlanır. Her bir çözeltilinin absorbansı seçilen dalga boyunda okunur. Ligand ve metalin mol oranlarına karşı çözeltilerin okunan absorbansları grafiğe geçirilir. Grafiğin maximumundaki M/L oranı kompleksin stokiyometrisini verir[5]. Ligand ve metal iyonu arasında  $M_mL_a$  yapısında ekstrakte edilebilir bir kompleks oluştuğu zaman iki türün mol oranı  $m/a$  ya eşit olduğu noktada maksimum ekstraksiyon olur. Eğer organik faza ekstrakte edilen kompleks UV görünür bölgede absorbans veriyorsa bu değerde maksimum absorbans değeri okunur. Benzer olarak  $MA_nB_b$  türünde bir kompleks oluştuğu zaman A ve B türlerinin mol oranları  $n/b$  ye eşit olduğu zaman ekstraksiyonda bir maksimum gözlenir [6].

### 1.5.2.Eğim Oranları Yöntemi

Eğim oranı yöntemi, oluşan kompleks zayıf ve tek bir ürün oluştuğu zaman uygulanır. Job yönteminde olduğu gibi  $M_mL_a$  kompleksinin maksimum absorpsiyon yaptığı dalga boyu tespit edilir. L/M oranı çok büyük olan çözeltiler hazırlanır böylece kompleksleşme dengesinin tamamıyla sağa kayması sağlanır. Böylece  $[M] \ll m[M_mL_a]$  olacağı için

$$C_M = m[M_mL_a] \quad (1.49)$$

olur. Beer kanununa göre

$$A_1 = \epsilon b [M_mL_a] = \epsilon b C_M / m \quad (1.50)$$

olur.  $C_M$ ' e karşı  $A_1$  grafiğe geçirildiği zaman doğrunun eğimi  $\epsilon b/m$  olur. Diğer taraftan M/L oranı çok büyük olan çözeltiler hazırlanır. Böylece  $[L] \ll a[M_mL_a]$  olacağı için

$$C_L = a[M_mL_a] \quad (1.51)$$

olur. Beer kanununa göre

$$A_2 = \varepsilon b [M_m L_a] = \varepsilon b C_L / a \quad (1.52)$$

olur.  $C_L$  'ye karşı  $A_2$  'nin grafiği çizildiğinde, elde edilen doğrunun eğimi  $\varepsilon b/a$  olur. Çizilen iki doğrunun eğimlerinin oranı M ve L arasındaki oranı verir [5,7].

$$\varepsilon b/m / \varepsilon b/a = a / m \quad (1.53)$$

Yukarıda anlatılan eğim oranları yöntemi ekstrakte edilen komplekslere de uygulanabilir. Organik faza ekstrakte edilen türler UV-Görünür bölgede absorbans veriyorsa maksimum absorbansın okunduğu dalga boyunda çalışılabilir [6]. 2-merkaptobenzotiyazol ile kloroform içine Cu (II) 'nin hızlı ve seçimli ekstraksiyonu için bir yöntem geliştirilmiş ve ekstrakte edilen türlerin stokiyometrisi eğim oranları yöntemini kullanarak Cu(HMBT)<sub>2</sub> olarak bulunmuştur [8].

### 1.5.3.Grafiksel Yöntem

Dağılma denklemi  $y = a_0 + a_1 x$  şeklinde ifade edilebiliyorsa  $y$  'ye karşı  $x$  grafiğinin eğimi  $a_1$  ve kesim noktası  $a_0$  'dır. Örneğin HA ligandı ile  $M^{n+}$  metalinin ekstraksiyonunda dağılma denklemi şöyle verilir.

$$\log D_M = \log K_{ex} + n \log [HA]_{org} + npH \quad (1.54)$$

$[HA]_{org}$  sabit tutulup  $pH$  'a karşı  $\log D_M$  grafiğe geçirildiğinde doğrunun eğimi  $n$  ve kesim noktası  $\log K_{ex} + n \log [HA]_{org}$  olur. Alternatif olarak sabit  $pH$  'da  $\log [HA]_{org}$  ya karşı  $\log D_M$  grafiğe geçirildiği zaman grafiğin kesim noktası  $\log K_{ex} + n pH$  ve eğimi yine  $n$  olur [1].

## 1.6.Çözücü Ekstraksiyonunun Analitiksel Ve Diğer Uygulamaları

### 1.6.1. Ayırma

Bir fazdan diğerine kütle transferi için birçok ayırma yöntemi kullanılabilir. Bu yöntemler içinde tek bir adımda kantitatif bir ayırma yapan yöntemler; çöktürme, buharlaştırma yada termal bozundurma ve çözücü ekstraksiyonu yöntemleridir [9]. Tayin edilmek istenen madde, analitiksel yöntemle girişim yapan örnekteki bileşenlerden çözücü ekstraksiyonu yöntemi ile ayrılabilir. Bu gibi girişim analit ve örnek bileşenleri arasındaki etkileşimlerden analitiksel sinyalin azalmasına neden olabilir. Bu gibi durumlarda girişim yapan makro bileşenler içeren ortamdan küçük derişimlerde olan madde uygun yöntemle ekstrakte edilir (örneğin, spektrofotometrik tayin için ). Çözücü ekstraksiyonu kimyasal ayırma yöntemleri arasında en seçimli yöntemlerden birisidir. Kimyasal analizlere bir ön adım olarak ayırma sağlar [1]. Eğer çözücü ekstraksiyonu kullanarak bir adımda seçici ve kantitatif bir ayırma yapmak mümkün değilse, ilk faz ikinci fazla tekrar tekrar muamele edilebilir.  $X^0$  g çözünen madde içeren V hacmindeki bir sulu çözelti v ml lik ikinci bir çözücü ile n kere ekstrakte edilirse, sulu fazda kalan çözünenin miktarı  $X_n$  şöyle hesaplanır [10].

$$X_n = X_0 \left( \frac{V}{Dv + V} \right)^n \quad (1.55)$$

Burada D, sulu ve organik faz arasında x çözüneninin dağılma oranıdır.

Ticari bir ayıraç olan Cyanex 272 (bis(2,4,4-trimetil pentil) fosforik asit) ile kloroform içine Co(II) nin kantitatif ekstraksiyonu yapılmıştır. Ekstrakte edilen Co(II) nitrik asit ile sıyrılıp nitroso R-tuzu ile spektrofotometrik olarak tayin edilmiştir. Bu önerilen yöntem ile demir, kobalt ve nikel içeren farklı oranlardaki karışımlar ayrılabilir [11]. Cyanex 302 ile Mn(II) nin toluen içine çözücü ekstraksiyonu için yeni bir yöntem geliştirilmiştir [12].

### 1.6.2. Ön Derişirme

Analizi yapılacak örneklerde analitiksel yöntemle tayin edilemeyecek kadar küçük derişimlerde bulunan elementleri analitiksel yöntemle ölçülebilecek seviyeye getirebilmek için birçok ön derişirme yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemle çözücü ekstraksiyonu,

çöktürme, katı yüzey üzerinde adsorpsiyon, iyon değişimi, flotasyon gibi yöntemler örnek olarak verilebilir.

Çözücü ekstraksiyonunda büyük dağılma oranları, tayin edilemeyecek kadar küçük derişimlerdeki maddelerin analitiksel tayinine izin verir. Çok sık olarak kimyasal analizlerde ayırma ve önderiştirme gereklidir ve çözücü ekstraksiyonunun avantajı aynı adımda ikisini de sağlamasıdır [1]. Uygun bir ekstraktant seçimi derişimin birkaç kat artmasını sağlar. Diğer yandan orijinal örnekteki, analitiksel yöntemle tayin edilebileceği zaman bile hassasiyette büyük bir artış elde edilebilir, çözücü ekstraksiyonu vasıtasıyla yapılan ön deriştirme ile daha az miktarlarda örnek kullanımı ve yöntemin basitleşmesi sağlanır, analizlerin doğruluğu artırılır [1].

Çoğu çevresel ortamda ve doğal su örneklerinde varolan ağır metallerin derişimi spektrofotometrik tekniklerin tayin sınırlarının altında kaldığından, bunların girişim yapan diğer elementlerden ayrılması ve deriştirilmesi gereklidir [13]. Bu amaçla çözücü ekstraksiyonu en çok kullanılan tekniklerden birisidir.

## 2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Ayırma adımları periyodik sistemdeki iyonik ve moleküler bütün elementler için geliştirilmiştir. Bu maddelerin bazıları zehirlidir ve çevre için zararlıdır [1]. Kobalt ve nikelin ayrılması, 2-etilhegzilfosforik asit mono 2-etilhegzil ester ekstraktantı ile çalışılmış ve kobalt / nikel ayırma faktörü üzerine pH, kobaltın organik faza yüklenme sıcaklığı, ekstraktant derişiminin etkisi belirlenmiştir. Metal ekstraktant türlerinin yapısı Co ve Ni için sıcaklıkla etkilenmediği ancak pH ve ekstraktant derişiminin ayırma faktörünü etkilediği görülmüştür [14]. Di-(2-etilhegzil)fosforik asit ve 2-etilhegzilfosforikasit mono 2-etilhegzilester kullanarak sulu çözeltilerden nikel ve kobaltın ekstraksiyonunda yalnızca tek çekirdekli metal komplekslerinin ekstrakte edildiği ideal şartlar için denge açıklamaları yapılmış ve ayırma faktörleri belirlenmiştir [15]. 8-hidroksikinolin ile Fe(III)'ün ekstraksiyonu üzerine halofenollerin etkisi incelenmiş ve fenollerin Fe(III) ekstraksiyonunu önemli ölçüde artırdığı bulunmuştur. Fenollerin bu etkisi Cu(II) den Fe(III)'ün ekstraksiyonla ayrılmasını sağlar ve ekstraksiyonun seçimliliğini artırır, Cu(II) den Fe(III)'ün ekstraksiyonla ayrılması tek başına 8-quinolinol ile mümkün değilken, fenollerin varlığında gerçekleşmekte ve pH 1,28 de Fe(III) % 91,5 ekstrakte edilirken, Cu %4,3 ekstrakte edilmektedir [16].

Tiyofen ya da fenol grupları içeren iki yeni makrosiklik schiff bazı kullanarak bivalent geçiş metallereinin çözücü ekstraksiyonu üzerine ligant atomlarının etkisi çalışılmış, makrosiklik yapıdaki fenol grupları geçiş metal iyonlarının ekstraksiyonunda büyük bir artışa yol açmıştır. Tetra fenil bor anyonu ile Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) metalleri iyon çifti olarak çözücü içine ekstrakte edilmiştir. Önerilen yöntem, pH 5 te bakır metalinin ekstraksiyonla diğer metallerden ayrılmasına izin vermektedir [17]. Trifenilfosfın sülfid ile bromlu ortamdan altının çözücü ekstraksiyonu ile Cu(II), Pb(II), Pt(II) ve Pt(IV) den ayrılması için bir yöntem anlatılmıştır [18]. Kerosen ile seyreltilmiş LIX 87 QN, amonyum karbonat çözeltilerden bakır ve nikeli birlikte ekstrakte etmek için kullanılmış ve ekstraksiyon üzerine pH ve derişim etkisi incelenmiştir [19]. Dioktil amin ve tribenzil amin ekstraktantı kullanarak kobalt ve çinkonun çözücü ekstraksiyonu yöntemi ile diğer metallerden kantitatif olarak ayrılması için hızlı, basit bir yöntem geliştirilmiştir [20]. Klor içeren sulu çözeltilerde triizooktilamin kullanarak kobalttan bakırın ekstraksiyonla ayrılması araştırılmıştır [21]. Kobalt ve nikel çözeltilerinden çinko ve

kadmiyumu çözücü ekstraksiyonu ile ayırabilmek için Aliquat 336' nin klorür ( $R_4NCl$ ) yada tiyosiyanat ( $R_4NSCN$ ) formları ile çalışmalar yapılmıştır [22]. Di-2-etilhegzil fosforik asit (DEHPA) ve tri-n-butil fosfat (TBP) ekstraktantları ile çinko kadmiyum ve kobalt sülfatları içeren karışık elektrolit çözeltilerden çözücü ekstraksiyonu yapılmış ve yüksek ayırma faktörleri elde edilmiştir. Bu değerler uygun şartlar altında bu metallerin bu yöntemle ayrılabilceğini göstermektedir[23]. Sülfat çözeltilerinden Cyanex 272' nin sodyum tuzu kullanılarak çinko ve manganın ekstraksiyonunda denge analizleri incelenerek komplekslerin yapısı belirlenmiş ve değişik tuzların etkisi ( $NaCl$ ,  $Na_2SO_4$ ,  $NaNO_3$ ,  $NaSCN$ ) incelenmiştir. Bu yöntemle Zn ve Mn nin ayrılması incelenmiş ve ayırma faktörleri hesaplanmıştır [24]. 1-fenil-3-metil-4-(p-nitrobenzoil)-5-pirazolon kullanarak değişik pH'larda sulu çözeltilerden Fe(III), Co(II), Ni(II) ve Cu(II)'nin ekstraksiyonla ayrılması çalışılmış, ekstraksiyon mekanizması ve ekstrakte edilmiş türlerin kompozisyonu belirlenmiştir. Fe(III) den Cu(II)'nin ayrılması  $1.10^{-2}$  M oksalat iyonunun varlığında yapılmış ve ayırma faktörleri belirlenmiştir [25]. Demir, kobalt, mangan, çinko ve bakır içeren asidik nikel çözeltilerinden saf nikel çözeltisi elde etmek için çözücü ekstraksiyonu ve çöktürme tekniği kullanılmıştır. Demir kısmen nötral çözeltiden Cyanex 272 ile ekstrakte edilmiş, daha sonra diğer metal iyonları da aynı ligantla ekstrakte edildikten sonra asit çözeltisi ile sıyrılmıştır [26].

Aktif bileşeni 5-nonil salisilaldoksim olan Acargo P-5100 içeren ksilen çözeltileri kullanarak nitrik asit ve hidroklorik asit çözeltileri arasında Cu(II)'nin denge dağılım oranları incelenmiştir. Oluşan kompleksin yapısı  $CuL_2$  dir [27]. LIX-860'ın aktif bileşeni 5-dodesilsalisilaldoksim ile Cu(II)'nin çözücü ekstraksiyonu için denge dağılımları incelenmiştir. Bakır(II) organik faz içine  $CuL_2$  olarak ekstrakte edilmektedir [28]. İki izotermik hidroksi oksim ile misel ortamında Cu (II)'nin kompleksleşmesi ve ekstraksiyon özellikleri yapılmış ve karşılaştırılmıştır.  $CuL$  türünde kompleksler oluşmuş ve ekstraksiyon üzerine etki eden parametreler incelenmiştir [29].

2-(3,6,10,13-tetradek-1-okso)hegzanoik asit ile 0,1 M iyonik şiddette  $25^{\circ}C$  da Cu(II) ve Ag(I)'in ekstraksiyonu yapılmış, ekstrakte edilen komplekslerin yapısı incelenmiş ve oluşan komplekslerin  $CuL_2[HL]$  ve  $AgL(HL)$  yapısında olduğu bulunmuştur [30]. 2-butiltiyadekanoik asit ve 2-bromododekanoik asit ile Cu(II)'nin ekstraksiyon dengesi çözücü olarak hegzan kullanılarak çalışılmıştır. Oluşan komplekslerin yapısı  $CuR_2HR$  ve  $(CuR_2HR)_2$  olduğu bulunmuştur. Tek çekirdekli türler yüksek asitlik sabitine

sahip karboksilli asit ile elde edilmesine rağmen iki çekirdekli türler asitlik sabiti küçük olan karboksilli asitlerle elde edilmektedir [31].

Diizobutil keton, dibutil eter, diizobutil karbonil ve tributil fosfat gibi farklı sinerjistik bazların varlığında asetat ortamından Co(II)'nin asetil aseton ile kloroform içine ekstraksiyonu bu tip komplekslerin oluşumu ile gerçekleşmektedir [32]. Piridine dayalı şelatlaştırıcı ekstraktant olan 2,6 bis[n-nonil pirazol -3-yl] piridin (BNPP) ile Ni, Co' ın çözücü ekstraksiyonları üzerine dinonil naftalin sülfonik asitin etkisi incelenmiştir [33]. Cyanex 272 nin sodyum tuzunu kullanarak kobalt ve nikelin çözücü ekstraksiyonunda tri-n-butil fosfat (TBP) bileşiğinin etkisi çalışılmıştır [34]. 8-merkaptokinolin ile kobalt(II) nin ekstraksiyonu üzerine piridin'in etkisi incelenmiş ve denge dağılımları ile ekstraksiyon yüzdesinin değişimi incelenmiştir [35]. Versatik 10 asit çözeltileri ile bazı divalent metallerin (Ni, Co, Cd, Cu, Fe, Mn, Zn ) ekstraksiyonunda piridin karboksilat esterlerinin etkisi çalışılmıştır [36]. 1-(2-klorofenil)-3-metil-4-aroil-5-pirazolon bileşiği ile çinko(II)'nin ekstraksiyonunda trioktil fosfin oksitin sinerjistik etkisi araştırılmış ve ekstraksiyon dengesi incelenmiştir [37]. Tris-2-etilhegzil fosfat ile çinko ve bakır salisilatların ekstraksiyonunda oluşan türlerin stokiyometrisinin  $Zn(Hsal)_2T2EHP$  ve  $Cu(Hsal)_2T2EHP$  olduğu bulunmuştur [38].

Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Zn(II) ve Cd(II) iyonları 0,1 M sodyum nitrat çözeltilerinden benzoiltrifloroaseton ve 2-tiyoniltrifloroaseton ekstraktantları ile tetrabutylamonyum ( $TBA^+$ ) iyonları varlığında ya da yokken kloroform içine ekstrakte edilmiştir.  $TBA^+$  iyonları Cu(II) hariç metal iyonlarının ekstraksiyonunu artırır. Bu iyon ilave edildiğinde nötral kompleks,  $MA_2$ ,  $MA_3^-$ ,  $TBA^+$  kompleksine dönüştüğü için ekstraksiyonda bir artış gözlenir [39]. 2-hidroksi-5-nonilasetofenonoksim (HR) ile sulu amonyum nitrat çözeltilerinden Cu ve Ni'nin ekstraksiyonla dağılma dengesi 30 °C da çalışılmıştır. Tek başına oksim varlığında  $MR_2$  yapısında kompleksler oluşurken p-nonil fenol varlığında tek çekirdekli oksim bu bileşikle (SHR) bileşimini oluşturur [40].

Tert-butylbenzo-15-crown-5(tBB15C5),tert-butilsiklohegzan-15-crown-5(tBC15C5) kullanarak  $Mn^{2+}$  nin ekstraksiyonunda organofolik katyon değiştirici olarak didodesilnaftalen sülfonik asit (HDDNS) kullanılmıştır [41]. Didosilnaftalen sülfonik asit ve tert butil-benzo-15-crown-5(TBB15C5)'ten oluşan sistemle yapılan diğer bir çalışmada nitrik asitli ortamdan Mn(II)' nin ekstraksiyonunun denge analizlerini yapabilmek için



SXLSQA programı kullanılmıştır [42]. Sudaki kadmiyum ve çinkonun eser miktarlarının ayrılması ve tayini için bu metaller tiyoniltrifloroaseton ve dibenzo-18-krown-6 ile organik faz içine ekstrakte edilmiş ve organik faz HCl ile geri ekstrakte edildikten sonra AAS ile tayin edilmiştir. Tek başına tiyoniltrifloroaseton ile Cd-Zn ayrılması yapılmazken crown eter varlığında kantitatif bir ayırma sağlanmıştır [43].

Su içindeki Cd(II), Co(II), Cu(II), Fe(II), Mn(II), Ni(II) ve Zn(II) kasyonlarının 2-(2-benzoksiazolil)malonaldehit ve 2-(2-benzoksiazolil)siyanoasetaldehit ekstraktantı ile MIBK içine dağılımı incelenmiş ve çalışılan ligandın dissosiasyon ve dağılma sabitleri ve ayrıca ekstrakte edilen türlerin bileşimi değerlendirilmiştir. Sodyum ve amonyum molibdatlar içindeki Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni ve Zn iyonlarının ön deriştirilmesine ve tayinine bu ekstraksiyon yöntemi uygulanmıştır [44]. MIBK içine 5-(2-karbometoksi fenil)azo-8-kinolinol kullanarak ağır metallerin aynı anda ekstraksiyonu için basit ve hızlı yöntem geliştirilmiştir. Cu, Pb, Ni, Fe, Cr, Co ve Mo iyonlarının tayinine uygulanan bu yöntemle metaller 30 kat önderiştirilmiştir [45]. Deniz suyu örneklerindeki ng/L derişimlerdeki bakır, kadmiyum, nikel ve çinkonun ditizon ile kloroform içine ekstrakte edilmesi ve daha sonra nitrik asit ile önderiştirilmesi incelenmiş; Cu pH 2' de, Cd ve Zn pH 7,7' de ekstrakte edilmiş ve Nikel' i ekstrakte etmek için ise dimetilglioksim ekstraktant olarak kullanılmıştır [46].

İyon değişimi ve mikro ekstraksiyon işlemlerinin kombinasyonu ile göl sularından gümüş ve kadmiyumun ön deriştirilmesi gerçekleştirilmiştir. Metaller anyon değiştirici reçine ile yüklenmiş bir mini kolondan geçirilmiş ve kolonda halojen kompleks anyonları olarak tutulan metaller 2 M HNO<sub>3</sub> ile sıyrılmış ve son olarak nitrik asit fazı 0,2 ml butil asetat ile ekstrakte edilip alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edilmiştir [47]. 4-(4-klorofenol)-2-fenil-5-tiyazolasetik asit kullanarak kurşun ve kadmiyumun ardı ardına ayrılması ve deniz sularında, toprakta bu metallerin tayinine uygulanmıştır [48].

Flotasyonla yapılan ön deriştirmelere örnek olarak poliüretan köpükleri üzerine katı ekstraksiyonla yapılan çalışmalar verilebilir. Triton X-100 yüzey aktif maddesinin varlığında poliüretan köpükleri üzerinde katı ekstraksiyonla tutulan Co(II)' nin spektrofotometrik ayıraç olan 2-(2-benzotiyazolylazo)-p-crezol (BTAC) kullanarak spektrofotometrik tayin yöntemi anlatılmıştır. Co(II) ile BTAC yeşil renkte bir kompleks oluşturur. Poliüretan köpüğü tiyosiyanat ortamından Co(II)' yi ayırmak ve ön deriştirmek

için kullanılmıştır [49]. Diğer bir çalışmada da poliüretan köpüğü üzerine tutturulan 1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN) sulardan eser miktarlardaki kobaltı ön deriştirmek için kullanılmıştır. Kolona yerleştirilen köpük üzerinde tiyosiyanat çözeltisinden kobalt kantitatif olarak tutturulmuş ve elüasyon ile köpükten tamamıyla geri kazanılmıştır. Daha sonra Dowex 1-X8 kolonu ile girişim yapıcı iyonlar uzaklaştırıldıktan sonra, 4-(2-piridilazo)resolsinol ile 510 nm' de spektrofotometrik olarak tayin edilmiştir [50].

Metal iyonlarının ayrılması kromatografik olarak şelatlaştırıcı reçineler kullanılarak ta yapılmıştır. O-vanilin kullanarak modifiye edilen silikajel, bakır, kobalt, demir ve çinkonun batch ve kolon teknikleriyle adsorpsiyonu için kullanılmıştır. Metal iyonları modifiye edilmiş silikajel ile paketlenmiş kolonda tutturulmuştur [51]. Silikajel üzerine desteklenmiş yeni bir hidrazon çeşme suyu göl ve deniz sularından Cu, Zn, Pb, Ni, Co ve Cd' un eser miktarlarını ön deriştirmek için kullanılmıştır. Kantitatif geri kazanım için şartlar belirlenmiştir. Cu, Zn, Pb, Cd ve Ni 0,1 M EDTA, Co ise 2 M perklorik asit ile kantitatif olarak geri sıyrıldıktan sonra metal iyonları AAS ile tayin edilmiştir [52]. Silikajel üzerine yüklenmiş 3-metil-1-fenil-4-steoril-5-pirazolon, AAS ile tayinden önce Cu, Co ve Ni için ön deriştirme ayırıcı olarak kullanılmıştır. Yöntem, sodyum klorür çözeltileri ve su örneklerinde uygulanmıştır [53]. Değişik tahıl örneklerindeki eser miktarlardaki kobalt, RPC-18 şelatlaştırıcı kolonunda ön deriştirme işleminden sonra etanol ile elue edilerek elektrotermal atomik absorpsiyon spektrometresiyle tayin edilmiştir [54]. Aktiflenmiş aluminadan oluşan bir mikrokolona FI ( flow injeksiyon ) sistemini bağlayarak su ve vitamin B12 örneklerinde kobalt zenginleştirilmesi ve tayini için yöntem geliştirilmiştir. Kobalt NH<sub>3</sub> çözeltisi ile kolondan elue edildikten sonra atomik absorpsiyon ile tayin edilmiştir [55]. 3-(1-imidazolil)propil grupları ile modifiye edilmiş silikajel etanol çözeltisinden metal iyonlarını adsorplamak ve ön deriştirmek için kullanılmıştır, eluent olarak etanol su karışımı içindeki 0,1 M HCl kullanılmıştır [56].

Cu(II), Pb(II) ve Cd(II) gibi ağır metaller atık katılardan sorbent olarak kırmızı çamur ve kömür külleri kullanarak uzaklaştırılabilir. Katı sorbent ve sulu çözelti arasındaki metal iyonlarının dağılma oranlarının sorbent tipi, metal iyonlarının denge derişimleri ve sıcaklığa bağlı oldukları bulunmuştur [57]. Cr(III)' ü önderiştirmek için aktiflenmiş alumina kullanılmış ve sonra 2 M HNO<sub>3</sub> ile elue edilmek suretiyle insan idrarındaki Cr(III)' ün tayini tartışılmıştır [58].

Zayıf yükseltgeyici ayıraç varlığında sodyum dietilditiyokarbamat Se, Cu, Pb, Zn, Fe, Co, Ni, Mn, Cr ve Cd' un ön deriştirilmesi için kullanılmıştır. Sudaki bu elementler Na-DTC ile kompleksleştirilmiş; sonra H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesi ile çöktürülmüş ve 5-6 saat beklemeden sonra süzölmüştür. Nehir ve içme sularında ön deriştirmeden sonra bu elementler ICP-AES ile tayin edilmişlerdir [59]. Fe, Co, Ni, Mn, Cu, Zn, Cd, Hg, Pb, Bi, Sb, Mo, W, V, Cr, Ga, In, Sn, Ag, Au, Pd, Pt gibi metaller 8-merkaptokinolat kompleksleri olarak birlikte çöktürölüp mikro miktarlarının ön deriştirilmesi için yöntem geliştirilmiştir. Oluşan çökelek nitrik asitte çözündükten sonra atomik absorpsiyon spektrometresiyle analiz edilmiştir [60]. Su ve deniz suyu örneklerindeki Cd(II), Co(II), Cr(III), Cu(II), Mn(II), U(IV) ve Zn(II) metalleri 1-(2-piridilazo)-2-naftol ile birlikte çöktürölüp ön deriştirildikten sonra nötron aktivasyon yöntemi ile tayini yapılmıştır. Ön deriştirme adımından sonra krom, pH 4' te hidroksil amin hidroklorür ile Cr(III)' e indirgenmiştir [61]. Ag, Bi, Cd, Co, Cu, Fe, Mo, Ni, Pb, Sn, V, W ve Zr içeren bir çözeltide bu katyonlar sodyumdibenzalditiyokarbamat ile çöktüröldükten sonra çöken madde membran filtresinde süzölmüş, nitrik asit ile çözülmüş ve ICP ile tayini yapılmıştır [62]. Diğer bir çalışma da sulardaki Cu, Ni ve Co hidrate olmuş zirkonyum oksit ile çöktürölmüş çökelek yüzey aktif bir çözelti yardımıyla toplandıktan sonra seyreltik HCl' de çözünmüş ve elektrotermal AAS ile tayin edilmiştir [63].

Şelat ekstraksiyonu (64–70) çözeltideki metal türleri için oldukça etkili bir analitiksel ayırma metodudur. Şelat ekstraksiyon sistemlerinin çoğu ayırma, konsantrasyon ve çoğu metal katyonlarının türlerinin seçici olarak belirlenmesi için geliştirilmiştir.

Şelat ekstraksiyonlarında bir ekstraksiyon reaktifi en azından bir metalle kompleks yapabilecek negatif yüklü bir atoma sahip olmalıdır. Genellikle negatif yüklü donör olarak sadece –O ve –S kullanılır. Birincisi sadece fenolik –OH, karboksil grubu ve β-diketon dan diğeri ise bunların sülfür analoglarından türetilir. Bu gerçek seçimli ekstraksiyon maddelerinin sınırlı serisinin bir faktörüdür.

Amino grubu azot formuna göre çok düşük asidik özelliğe sahip olmasına rağmen sülfonamid grubunun (-NH-SO<sub>2</sub>R) asitliği fenolik OH'a göre karşılaştırılabilir düzeydedir. Sülfonamid grubu tek koordinasyon doğası ile anyonik azot donör atomunun

bir kaynağıdır. Bu bakış açısıyla bazı araştırmacılar iki yüklü metal katyonları için, birçok sülfonamid tipi iki dişli ligandlar, 8 –sülfonamidoquinoline türevleri, heterosiklik substituentli sülfonamidler ve beş kollu sülfonamid yapan azacrown eterler ekstraksiyon reaktifleri olarak çalışmışlardır. Bazı metal katyon türleri için seçici ekstraksiyon reaktifleri olarak belirlenen ligandlar; 8-(p-toluensülfonamido)quinoline, 8-(1-oktansülfonamido)quinoline ve N,N'-disalicylideneethylenediamine (H<sub>2</sub> salen) ve benzerleri gibi dört dişli dianyonik fenolik di schiff bazlarıdır. Bunlar kolay sentezlenen ve yapısal sertliğe sahip iyi bilinen ligandlardır. Aynı zamanda H<sub>2</sub> salen'in nitro substituent türevlerini lantanitler' in karşılıklı ayırımı için kullanımı da çalışılmıştır. H<sub>2</sub> salen' in sert yapısından dolayı tetragonal olandan ziyade 1:1 kare düzlem kompleks oluşturmaktadır. Bu sebeple bu sert yapı ile aynı >N' donör atomlarının kombinasyonu özel seçiciliğe sahip yeni ekstraksiyon reaktifinin gelişimini mümkün kılmıştır. Bu bakış açısından hareketle iki yüklü metal katyonları için şelat ekstraksiyon reaktifi olarak H<sub>2</sub> salen'in sülfonamid tipi türevlerinin doğası araştırılmıştır [64].

N,N'-Bis (salisilaldehid)-1,4-bis(m-aminofenoksi)bütan ve N,N'-Bis (salisilaldehid)-1,4-bis(p-aminofenoksi)bütan'ın sentezlenmesi,karakterizasyonu yapılmış ve bazı iki değerlikli metallerin ekstraksiyonuna uygulanmıştır[65,66]. Yeni geçiş metali komplekslerinin N,N'-bis(2-aminotiyofenol)-1,4-bis(karboksialdehitfenoksi)bütan ile spektroskopik ve ekstraksiyon çalışmaları yapılmıştır [67].

Çinko, kadmiyum, kobalt ve nikelin poli(etilentereftalat)liflerden aktarılan metakrilik asit ve sepiolit üzerinde hareketsizleştirilen Eşeriçya koli ile önderiştirilmelerinin ardından Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi ile tayinleri yapılmıştır [68,69].Diaison 20 reçinesi üzerinde bazı metallerin katı faz ekstraksiyonu çalışılmıştır[70].

### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1. Materyal

##### 3.1.1. Kullanılan Reaktifler

Çalışmalar süresince kullanılan maddeler analitik saflıktadır. Metal katyonlarının stok çözeltilerinin hazırlanmasında kullanılan tuzlar Tablo 3.1’de verilmiştir.

**Tablo 3. 1. Metal katyonlarının stok çözeltilerinin hazırlanmasında kullanılan metal tuzları**

METAL	METAL TUZU	MARKASI
Cu(II)	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Merck
Pb(II)	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	Merck
Co(II)	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Merck
Cd(II)	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Merck
Ni(II)	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Merck

##### 3.1.2. Kullanılan Çözeltiler

###### 3.1.2.1. Metal Stok Çözeltileri

Tablo 3.1.’de belirtilen tuzlar kullanılarak  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Pb}^{+2}$ ,  $\text{Cd}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$  ve  $\text{Co}^{+2}$ , nin  $1 \cdot 10^{-3}$  M,  $\text{KNO}_3$ ’ün ise 1,0 M stok çözeltileri hazırlanmıştır

###### 3.1.2.2. Ligand Çözeltileri

Çözücü olarak kloroform kullanılarak  $1 \cdot 10^{-4}$ ,  $0,5 \cdot 10^{-3}$ ,  $1 \cdot 10^{-3}$ ,  $1,5 \cdot 10^{-3}$  ve  $2 \cdot 10^{-3}$  M derişimlerinde 1,2-MAS ve AS ligand çözeltileri hazırlanmıştır.

### 3.1.2.3. Tampon Çözeltiler

Sulu fazın pH ayarlanmasının yapılabilmesi için asetik, fosforik ve borik asit ile onların potasyum tuzlarından hazırlanan tampon çözeltiler kullanılmıştır. pH 2,9 tamponu  $H_3PO_4$  ve  $KH_2PO_4$  'tan, pH 4-5 tamponları asetik asit ve sodyum asetat, pH 6-7 tamponları  $KH_2PO_4$  ve  $K_2HPO_4$ 'den , pH 8-10 tamponları borik asit ve 1 M KOH'den ve pH 11-12 arası tampon çözeltiler de  $K_2HPO_4$  ve KOH kullanılarak aşağıda verildiği şekilde hazırlanmış ve bu çözeltilerin pH'ları pH-metre ile ölçülmüştür.

**a)** pH 2,9 tamponu,

34g  $KH_2PO_4$  ve 0,2 ml  $H_3PO_4$  alınıp saf su ile 100 ml'ye tamamlanarak hazırlanır.

**b)** pH 4,3 tamponu,

2,8 ml asetik asit ve 2,4 g sodyum asetat alınıp saf su ile 100 ml'ye tamamlanarak hazırlanır.

**c)** pH 4,7 tamponu,

3,5 ml asetik asit ve 59,5 g sodyum asetat alınıp saf su ile 250 ml'ye tamamlanarak hazırlanır.

**d)** pH 5,7 tamponu,

13,6 g  $KH_2PO_4$  ve 4,24 g  $K_2HPO_4$  alınıp saf su ile 100 ml'ye tamamlanarak hazırlanır.

**e)** pH 7 tamponu,

12,00 g  $KH_2PO_4$  ve 4,24 g  $K_2HPO_4$  alınıp saf su ile 100 ml'ye tamamlanarak hazırlanır.

**f)** pH 8,6 tamponu,

8,00 g  $H_3BO_3$ , 38 ml 1 M KOH ve 100 ml saf su karıştırılarak hazırlanır

**g)** pH 9,0 tamponu,

10,00 g  $H_3BO_3$ , 80 ml 1M KOH ve 40 ml saf su karıştırılarak hazırlanır.

**h)** pH 9.9 tamponu,

11,00 g  $H_3BO_3$ 'e 125 ml 1 M KOH ilave edilerek hazırlanır.

i) pH 11,0 tamponu,

22,00g  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , 110 ml 0,1 M KOH ve 40 ml saf su karıştırılarak hazırlanır.

ii) pH 11,7 tamponu,

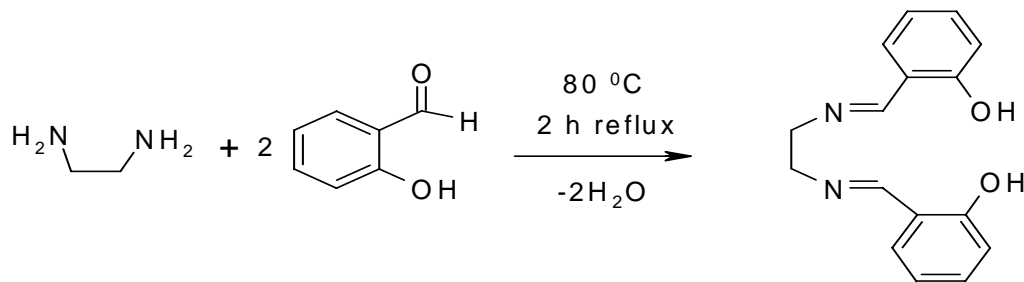
34,00g  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , 110 ml 0,1 M KOH ve 40 ml saf su karıştırılarak hazırlanır.

### 3.1.3. Kullanılan Aletler

AAS ölçümleri için hava-asetilen alevli PerkinElmer marka A Analyst 400 Atomik Absorbsiyon spektrometresi kullanılmıştır. Absorbans ölçümleri 1 cm kuartz hücreli ve 190 -800 nm arasında ölçüm alabilen PerkinElmer marka Lambda 35 model UV-VIS spektrometre ile yapılmıştır. pH ölçümleri için Metler Toledo marka pH - metre kullanılmıştır.<sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR ölçümleri Bruker Avance 400 spektrometre ile alınmıştır. IR ölçümleri için ATI UNICAM MATTSON 1000 FTIR spektrometresi kullanılmıştır. Erime noktası ölçümü için GALLENKAMP marka erime noktası tayin cihazı kullanılmıştır. Bütün ekstraksiyonlar 100ml'lik kapaklı cam erlenler içinde sabit sıcaklıkta (25°C), IKA – WERKE marka çoklu magnetik karıştırıcı kullanılarak yapılmıştır. Ayırmalar için 50 ml'lik kapaklı cam ayırma hunileri kullanılmıştır.

### 3.1.4. Ligand Sentezi

#### 3.1.4.1. AS Eldesi



**Şekil 3.1. N,N'-etilenbis(salisilidenimin)'in eldesi**

Çok yaygın olarak kullanılan bu ligand, stokiometrik oranda, 2 mol salisil aldehit ile 1 mol etilen diamin alkolde çözülerek geri soğutucu altında 250 ml ik balonda etil alkol

çözücüsünde 30 dakika reflux edildi, daha sonra oluşan sarı çökelek süzüldü ve mutlak alkolden yeniden kristallendirme ile hazırlandı [ 71-74 ].

### 3.1.4.2. 1,2-MAS'ın Sentezi

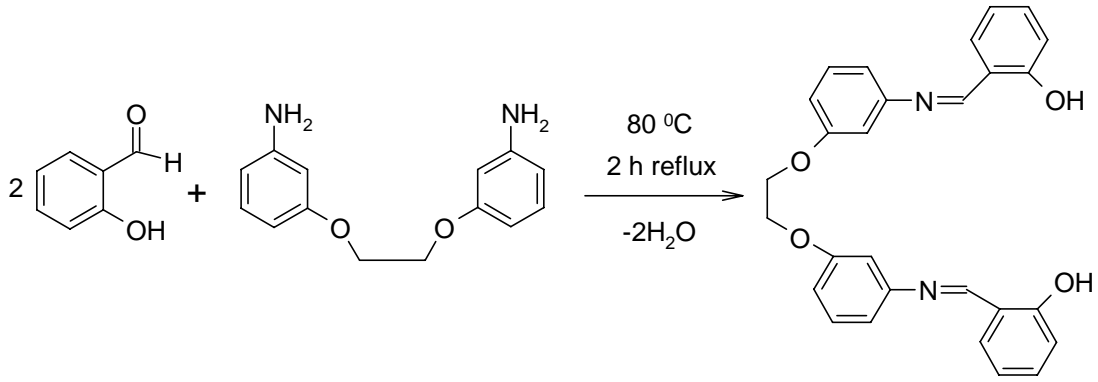
#### 1,2-MAS'ın Hazırlanması:

N,N'-Bis(salisilaldehiden)-1,2-bis(*m*-aminofenoksi)etan bileşiği aşağıda verilen yöntemle sentezlenmiştir.

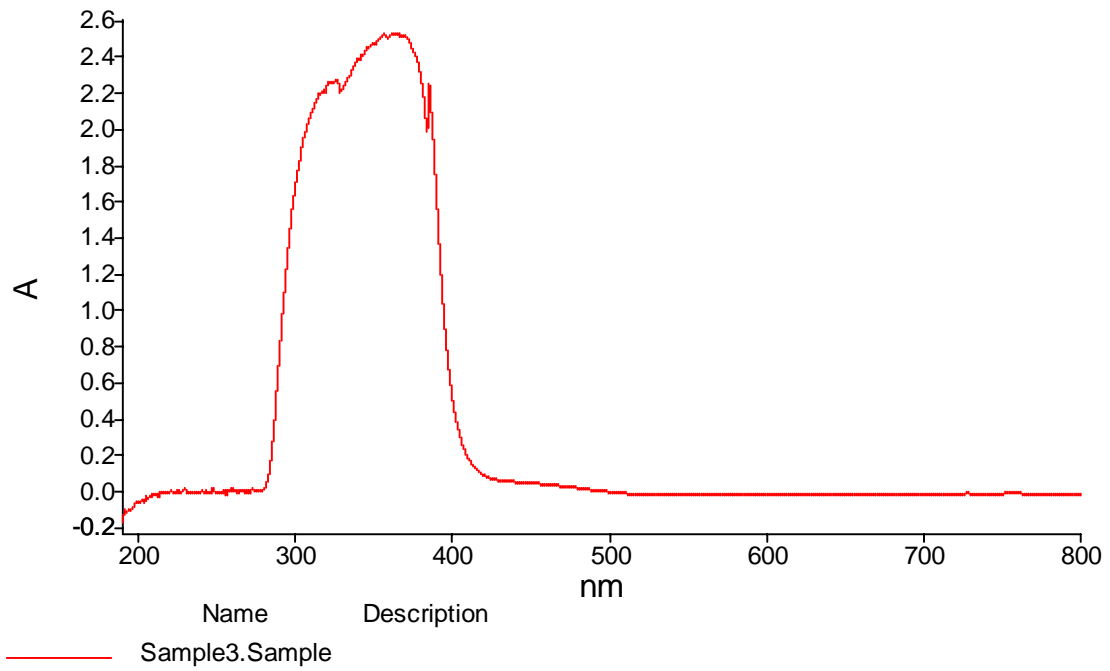
14 g. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> üzerine 65 ml DMF de 500 ml lik balonun içinde çözüldü ve 28 g *m* nitro fenol 45 ml DMF de çözdükten sonra karıştırılarak reaksiyon başlatıldı. 9.9 ml 1,2 dibromo etan üzerine 10 ml DMF çözüldü ve damla damla diğer çözeltiliye ilave edilerek geri soğutucu altında reaksiyon başlatıldı ve 10 saat 150°C de karıştırıldı. Daha sonra 250-300 ml saf su ilave edilerek dipfrizde soğumaya bırakıldı. Vakumda süzüldü. 225 ml etil alkol ve 75 ml DMF karışımında dipfrizde kristallendirildi. Vakumda soğuk alkolle yıkanarak süzüldü ve kurumaya bırakıldı. Böylece 1,2-bis(*m*-nitro fenoksi)etan sentezlenmiş oldu. Bu maddeden 14.7 g alınarak 500 ml'lik tek boyunlu balonda 200 ml alkolde çözüldü. 1.5 g Pd/C ilavesiyle reaksiyon başlatıldı. Sıcaklık 80°C olunca 20 ml hidrazin hidrat yavaş yavaş ilave edildi. Karışım 2 saat 80°C'de geri soğutucu altında reflaks edildi ve süzüldü. Oluşan süzüntü mutlak alkolden kristallendirildi. Böylece 1,2-bis (*m*-amino fenoksi)etan sentezlendi. 250 ml'lik tek boyunlu balonda 2,44 g (10 mmol) 1,2-bis (*m*-amino fenoksi)etan 40 ml mutlak alkolde çözüldü. Daha sonra 10 ml mutlak alkolde çözülmüş olan 2,44 g (20 mmol) salisil aldehit eklendi. 80°C' de 2 saat geri soğutucu altında reflaks edildi. Süzülerek DMF 'den kristallendirildi. Böylece N,N'-Bis(salisilaldehiden)-1,2-bis(*m*-aminofenoksi)etan sentezlenmiş oldu (Şekil 2). E.N. 164-165°C, koyu sarı.

Karakteristik IR bandları ( KBr cm<sup>-1</sup>): 3042(arom., C-H), 2926, 2891 (alif., C-H), 2700 (H- O..H Bağı) 623(-C=N), 1253(fenil, C-O). Karakteristik <sup>1</sup>H-NMR spektrumları (ppm, DMSO-d<sub>6</sub>) : δ = 2,75 (s, 2H, H<sub>2</sub>O), δ = 4 (t, 4H, -OCH<sub>2</sub>, J=4,4 Hz), δ = 6,96-7,65 (m, 16H, aromatik H, j=7.25), δ = 3,95 (s, 2H, -OH,), δ = 8.94 (s, 2H, -CH=N) , δ = 10.24 (s, 2H, -OH) ppm Karakteristik <sup>13</sup>C NMR spektra (ppm, in DMSO-d<sub>6</sub>) 66.98, 107.6, 113.9, 114.7, 117.1, 119.6, 119.7, 130.8, 133.8, 149.9, 159.7, 160.8, 164.3. Karakteristik UV-Vis spectra (λ<sub>max</sub>): 324.7 (ε: 0,2275), 361.91 (ε: 0,2540), 384.17 (ε: 0,2034) nm.

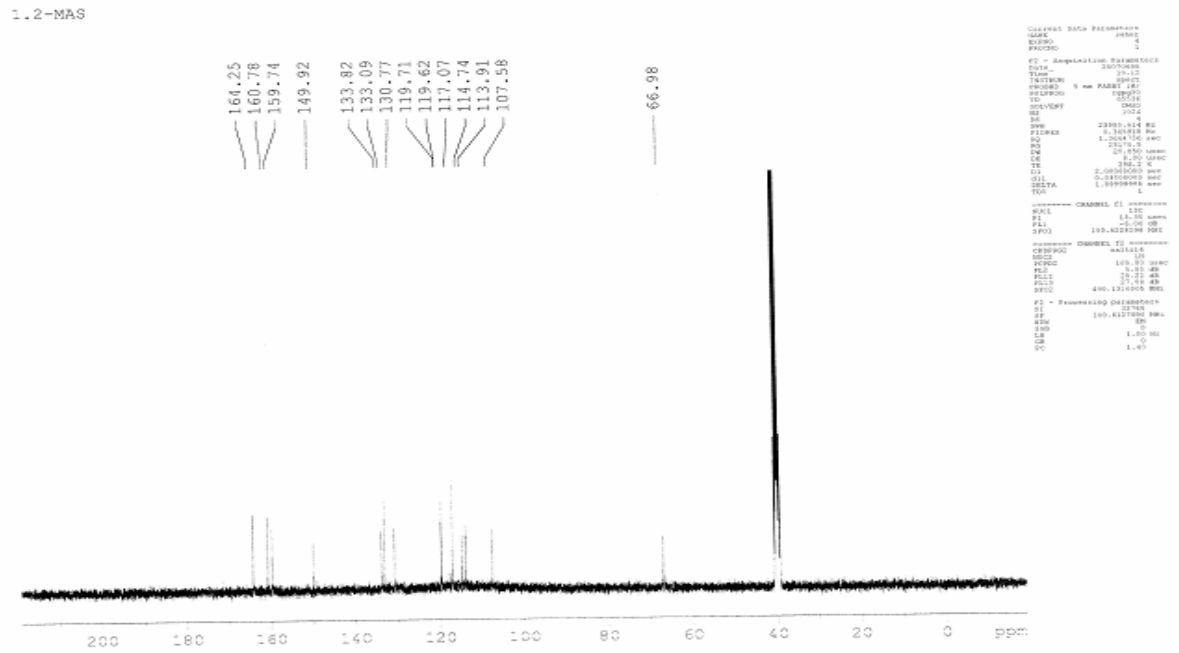




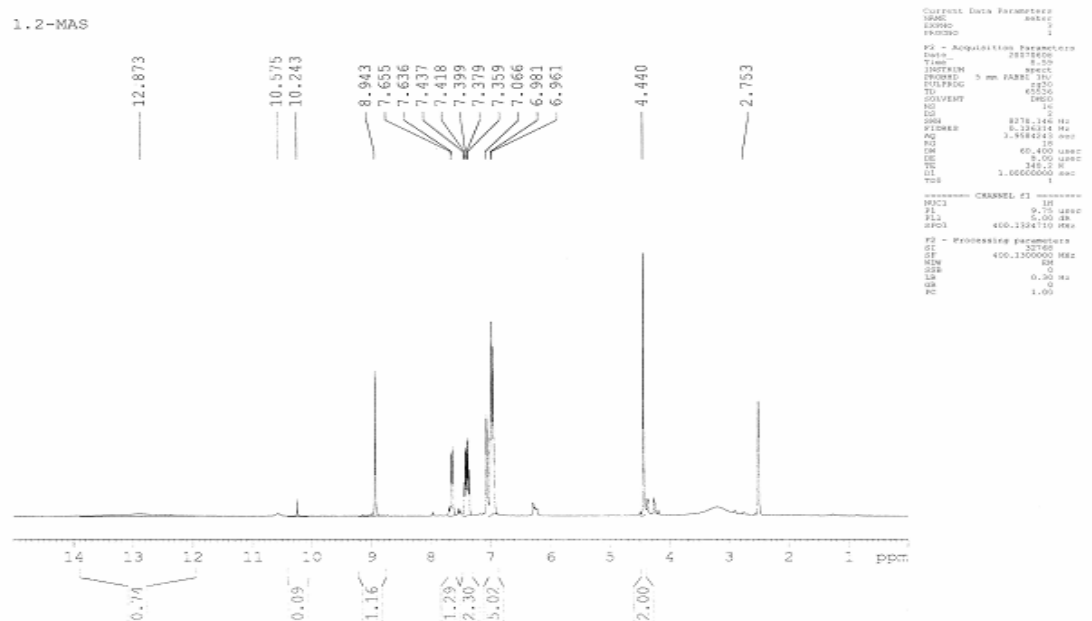
Şekil 3.2. *N,N'*-Bis(salisilaldehiden)-1,2-bis(*m*-aminofenoksi)etan'ın Eldesi



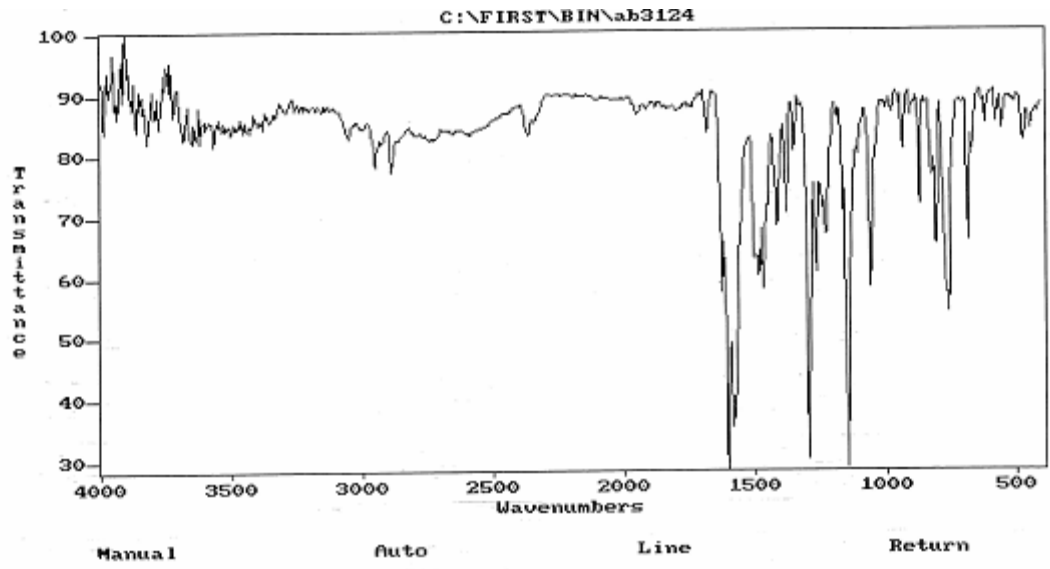
Şekil 3.3. *N,N'*-Bis(salisilaldehiden)-1,2-bis(*m*-aminofenoksi)etan'ın UV spektrumu



Şekil 3.4. N,N'-Bis(salisilaldehiden)-1,2-bis(*m*-aminofenoksi)etan'ın  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu



Şekil 3.5. N,N'-Bis(salisilaldehiden)-1,2-bis(*m*-aminofenoksi)etan'ın  $^1\text{H}$  NMR spektrumu



Şekil 3.6. N,N'-Bis(salisilaldehyden)-1,2-bis(*m*-aminofenoksi)etan'ın IR spektrumu

## 4.BULGULAR

### 4.1.Optimum Ekstraksiyon Şartlarının Belirlenmesi

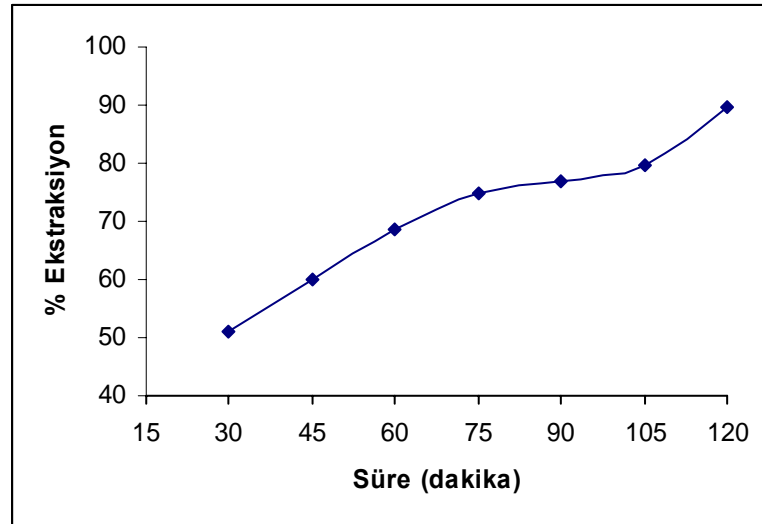
#### 4.1.1.Sürenin Etkisi

1,2-MAS ve AS ligandları ile Cu(II) iyonunun ekstraksiyonu üzerine sürenin etkisi incelenerek; her iki ligand için de optimum süre tespit edilmiştir. Bunun için 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105 ve 120 dakika arasında ekstraksiyon süreleri incelenmiştir

1,2-MAS ligandı için;  $[Cu^{+2}] = 1.10^{-4}$  M, sıcaklık = 25°C, L/M = 2, I =  $1.10^{-1}$  M KNO<sub>3</sub> ve pH=8,8 alınmıştır. Ekstraksiyon sonrası sulu fazda kalan Cu(II) derişimi AAS ile ölçülmüş ve ekstrakte edilen Cu(II) yüzdeleri hesaplanmıştır

**Tablo 4.1. 1,2 – MAS ligandı için Cu(II) ekstraksiyonuna sürenin etkisi (n=3)**

Süre (dakika)	% Ekstraksiyon Cu <sup>+2</sup>
30	51,2
45	60,1
60	65,3
75	74,7
90	76,9
105	79,6
120	89,6

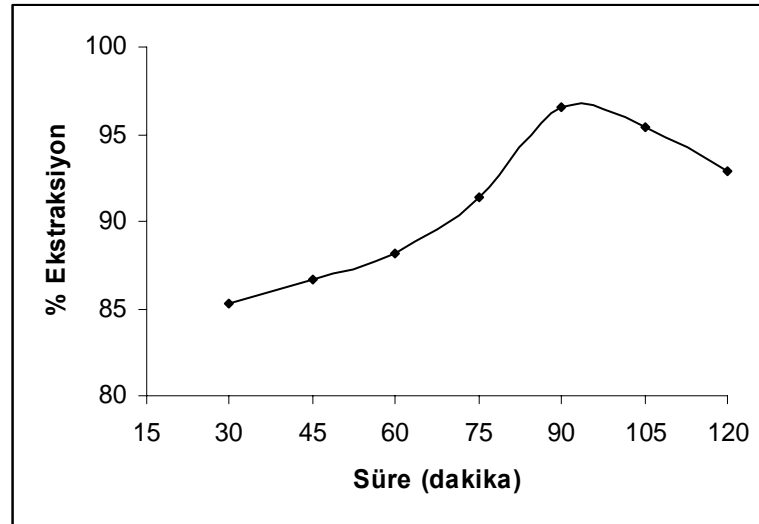


**Şekil 4.1. 1,2 – MAS ligandı için Cu(II) ekstraksiyonuna sürenin etkisi (n=3)**

AS ligandı için;  $[Cu^{+2}] = 1.10^{-4}$  M, sıcaklık =  $25^{\circ}C$ , L/M = 2, I =  $1.10^{-1}$  M  $KNO_3$  ve pH=8,8 alınmıştır. Ekstraksiyon sonrası sulu fazda kalan Cu (II) derişimi AAS ile ölçülmüş ve ekstrakte edilen Cu (II) yüzdeleri hesaplanmıştır

**Tablo 4.2. AS ligandı için Cu(II) ekstaksiyonuna sürenin etkisi (n=3)**

Süre (dakika)	% Ekstraksiyon $Cu^{+2}$
30	85,3
45	87,6
60	88,2
75	91,4
90	96,6
105	95,4
120	92,9



Şekil 4.2. AS ligandı için Cu(II) ekstaksiyonuna sürenin etkisi (n=3)

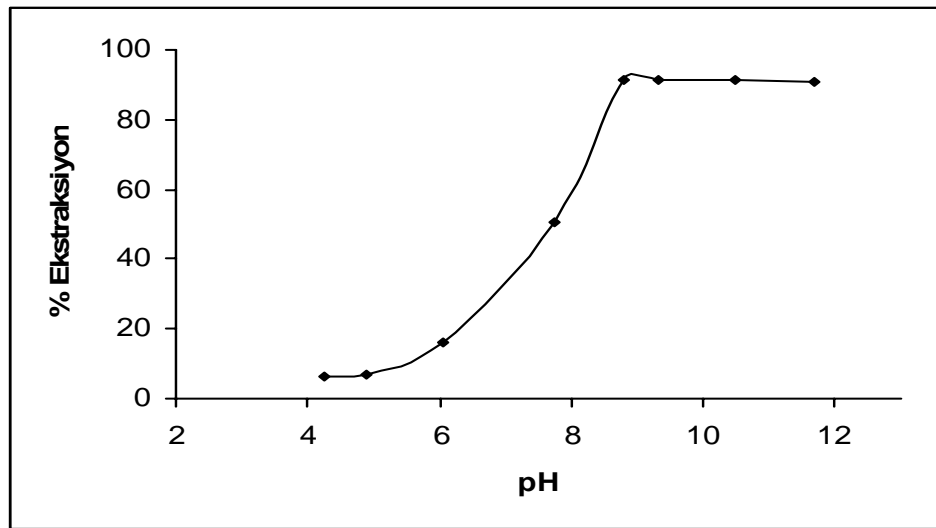
#### 4.1.2. pH'ın Etkisi

$\text{Cu}^{+2}$  iyonunun 1,2-MAS ve AS ligandları ile ekstraksiyonu üzerine pH'ın etkisini incelemek için sulu fazın pH'ı 3 -11 aralığında olacak şekilde çalışılmıştır. Ortamın pH'ını ekstraksiyon süresince sabit tutmak için asetik, fosforik ve borik asit ile onların potasyum tuzlarından hazırlanan tampon çözeltiler kullanılmıştır.

1,2-MAS ligandı için  $[\text{Cu}^{+2}] = 1.10^{-4} \text{M}$ , sıcaklık =  $25^\circ\text{C}$ , L /M = 2, I =  $1.10^{-1} \text{M}$   $\text{KNO}_3$  ve ekstraksiyon süresi 120 dakika alınmıştır. Ekstraksiyon sonrası sulu fazda kalan Cu (II) derişimi AAS ile ölçülmüş ve ekstrakte edilen Cu (II) yüzdeleri hesaplanmıştır.

**Tablo 4.3. 1,2-MAS ligandı için pH'ın Cu(II) ekstraksiyonuna etkisi(n=3)**

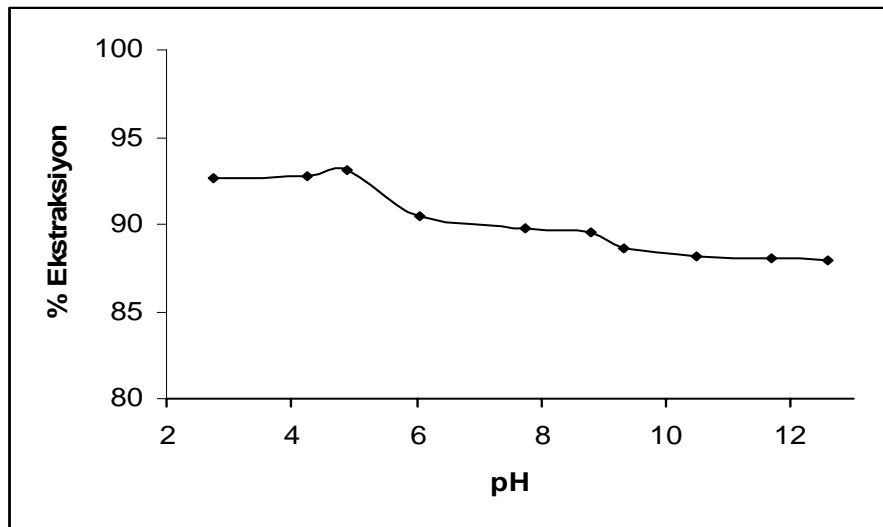
pH	% Ekstraksiyon Cu <sup>+2</sup>
2,74	-
4,27	6,21
4,90	7,13
6,07	15,9
7,76	50,8
8,80	91,3
9,32	91,2
10,5	91,1
11,7	91,0
12,6	90,8

**Şekil 4.3. 1,2-MAS ligandı için pH'ın Cu(II) ekstraksiyonuna etkisi(n=3)**

AS ligandı için  $[Cu^{+2}] = 1.10^{-4} M$ , sıcaklık =  $25^{\circ}C$ ,  $L/M = 2$ ,  $I = 1.10^{-1} M KNO_3$  ve ekstraksiyon süresi 90 dakika alınmıştır. Ekstraksiyon sonrası sulu fazda kalan Cu(II) derişimi AAS ile ölçülmüş ve ekstrakte edilen Cu (II) yüzdeleri hesaplanmıştır.

**Tablo 4.4. AS ligandı için pH'ın Cu(II) ekstraksiyonuna etkisi(n=3)**

pH	% Ekstraksiyon Cu <sup>+2</sup>
2,74	92,7
4,27	92,8
4,90	93,1
6,07	90,5
7,76	89,8
8,80	89,5
9,32	88,6
10,5	88,2
11,7	88,0
12,6	87,9

**Şekil 4.4. AS ligandı için pH'ın Cu(II) ekstraksiyonuna etkisi(n=3)**



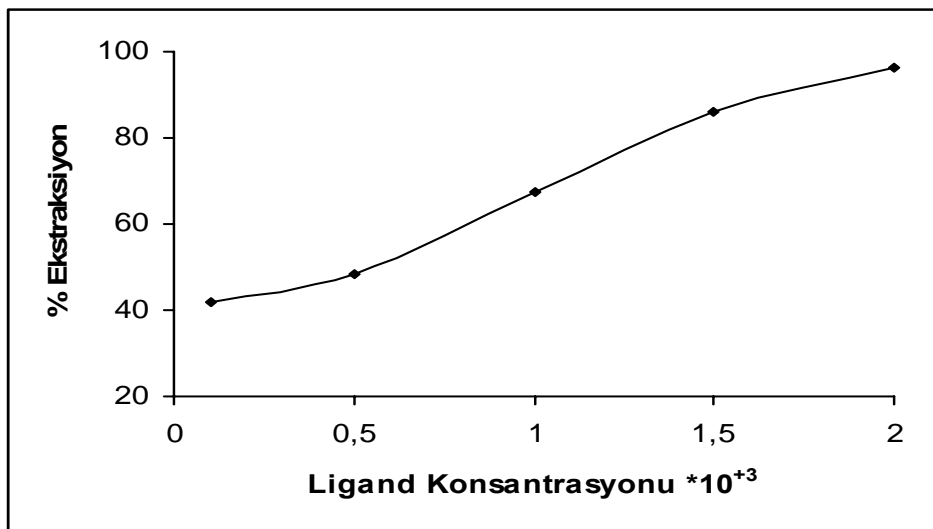
#### 4.1.3. Ligand Konsantrasyonunun Etkisi

$\text{Cu}^{+2}$  iyonunun 1,2-MAS ve AS ligandları ile ekstraksiyonu üzerine ligand konsantrasyonunun etkisini inceleyerek optimum ligand konsantrasyonu bulunmuştur. Bunun için her iki ligandın konsantrasyonu sırasıyla  $1.10^{-4}$  M,  $0,5.10^{-3}$  M,  $1.10^{-3}$  M,  $1,5.10^{-3}$  M ve  $2.10^{-3}$  M alınarak çalışılmıştır.

1,2-MAS ligandı için  $[\text{Cu}^{+2}] = 1.10^{-4}$  M, pH = 8.80 sıcaklık =  $25^{\circ}\text{C}$ , L /M=2, I =  $1.10^{-1}$  M  $\text{KNO}_3$  ve ekstraksiyon süresi 120 dakika alınmıştır. Ekstraksiyon sonrası sulu fazda kalan Cu(II) derişimi AAS ile ölçülmüş ve ekstrakte edilen Cu(II) yüzdeleri hesaplanmıştır.

**Tablo 4.5. 1,2- MAS ligand konsantrasyonunun Cu(II) ekstraksiyonu üzerine etkisi (n=3)**

Ligand konsantrasyonu (M)	% Ekstraksiyon $\text{Cu}^{+2}$
$1.10^{-4}$	41,9
$0,5.10^{-3}$	48,2
$1.10^{-3}$	67,6
$1,5.10^{-3}$	86,1
$2.10^{-3}$	96,1

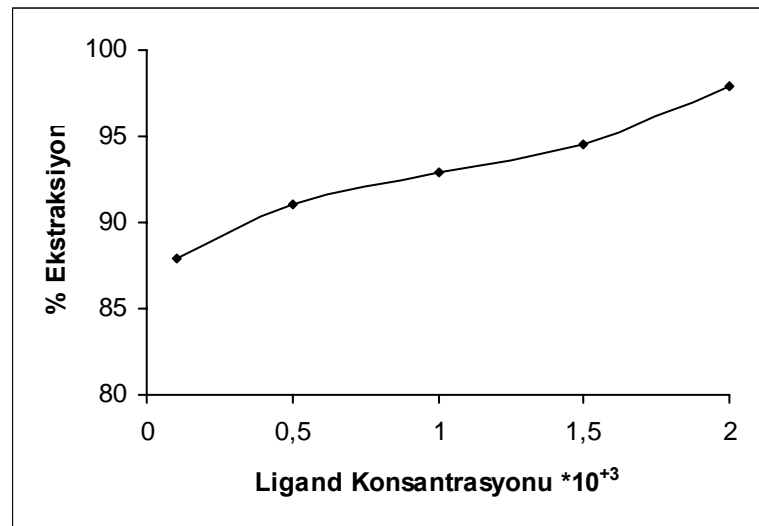


**Şekil 4.5. 1,2- MAS ligand konsantrasyonunun Cu(II) ekstraksiyonu üzerine etkisi (n=3)**

AS ligandı için  $[Cu^{+2}] = 1.10^{-4} M$ ,  $pH = 4.90$ , sıcaklık  $= 25^{\circ}C$ ,  $L/M = 2$ ,  $I = 1.10^{-1} M$   $KNO_3$  ve ekstraksiyon süresi 90 dakika alınmıştır. Ekstraksiyon sonrası sulu fazda kalan  $Cu(II)$  derişimi AAS ile ölçülmüş ve ekstrakte edilen  $Cu(II)$  yüzdeleri hesaplanmıştır.

**Tablo 4.6. AS ligand konsantrasyonunun  $Cu(II)$  ekstraksiyonu üzerine etkisi (n=3)**

Ligand konsantrasyonu (M)	% Ekstraksiyon $Cu^{+2}$
$1.10^{-4}$	87,9
$0,5.10^{-3}$	91,0
$1.10^{-3}$	92,9
$1,5.10^{-3}$	94,5
$2.10^{-3}$	97,9



**Şekil 4.6. AS ligand konsantrasyonunun  $Cu(II)$  ekstraksiyonu üzerine etkisi (n=3)**

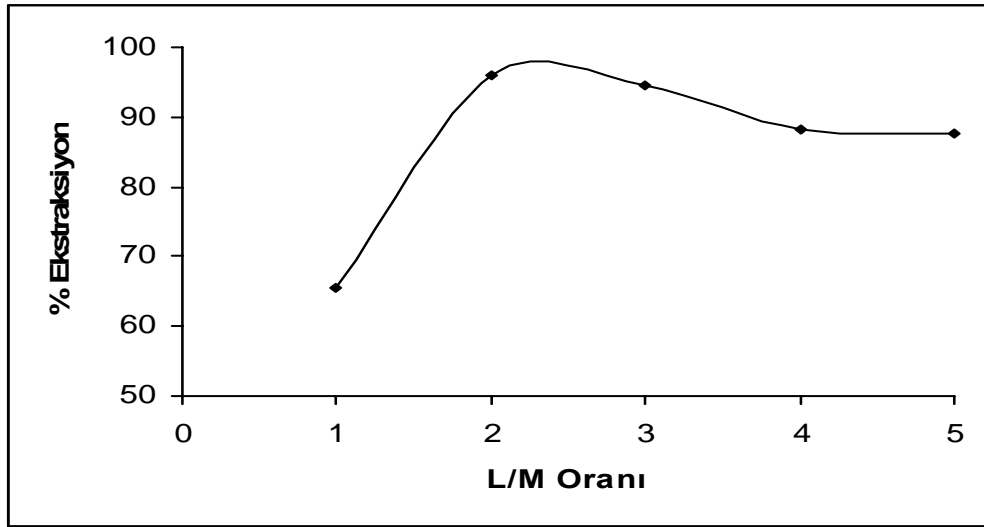
#### 4.1.4. L/M Oranının Etkisi

Her bir ligand için  $Cu(II)$  iyonunun ekstraksiyonu üzerine organik fazın derişiminin sulu fazın derişimine oranı incelenerek optimum L/M oranı belirlendi. Deneyler sırasında, her bir ligand için optimum koşullar uygulanmıştır. Ekstraksiyon sonrası sulu fazda kalan  $Cu(II)$  derişimi AAS ile ölçülmüş ve ekstrakte edilen  $Cu(II)$  yüzdesi hesaplanmıştır.

1,2-MAS ligandı için  $[Cu^{+2}] = 1.10^{-4} M$ ,  $[L] = 2.10^{-3} M$ ,  $pH = 8.80$ , sıcaklık  $= 25^{\circ}C$ ,  $I = 1.10^{-1} M$   $KNO_3$  ve ekstraksiyon süresi 120 dakika alınmıştır. Ekstraksiyon sonrası sulu fazda kalan  $Cu(II)$  derişimi AAS ile ölçülmüş ve ekstrakte edilen  $Cu(II)$  yüzdeleri hesaplanmıştır.

**Tablo 4.7. 1,2-MAS ligandı için  $Cu(II)$  ekstraksiyonu üzerine L/M nin etkisi (n=3)**

L/M	% Ekstraksiyon $Cu^{+2}$
1	65,5
2	96,1
3	94,6
4	88,2
5	87,6

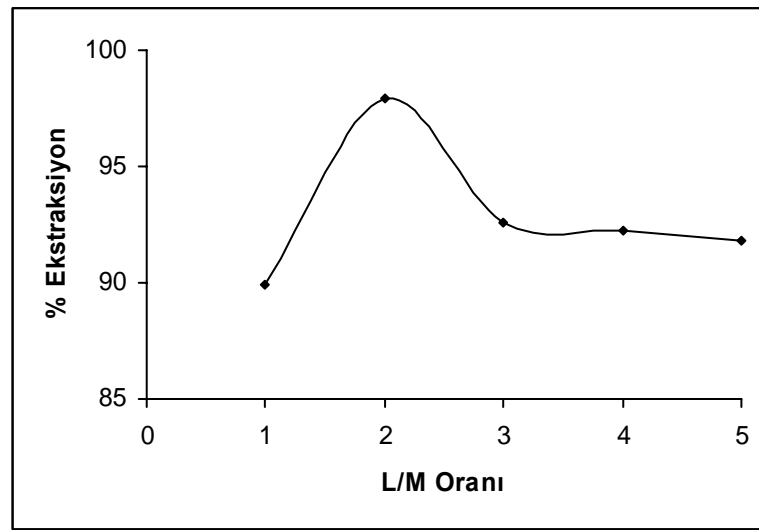


**Şekil 4.7. 1,2-MAS ligandı için  $Cu(II)$  ekstraksiyonu üzerine L/M nin etkisi (n=3)**

AS ligandı için  $[Cu^{+2}] = 1.10^{-4} M$ ,  $[L] = 2.10^{-3} M$ ,  $pH = 4.90$  sıcaklık  $= 25^{\circ}C$ ,  $I = 1.10^{-1} M$   $KNO_3$  ve ekstraksiyon süresi 90 dakika alınmıştır. Ekstraksiyon sonrası sulu fazda kalan  $Cu(II)$  derişimi AAS ile ölçülmüş ve ekstrakte edilen  $Cu(II)$  yüzdeleri hesaplanmıştır.

**Tablo 4.8. AS ligandı için Cu(II) ekstraksiyonu üzerine L/M nin etkisi (n=3)**

L/M	% Ekstraksiyon Cu <sup>+2</sup>
1	89,9
2	97,9
3	92,6
4	92,2
5	91,8

**Şekil 4.8. AS ligandı için Cu(II) ekstraksiyonu üzerine L/M nin etkisi (n=3)**

#### 4.1.5. Tuz Etkisi

Cu<sup>+2</sup> iyonunun 1,2-MAS ve AS ligandları ile ekstraksiyonu üzerine tuz etkisi incelenmiştir. Bunu gerçekleştirmek için KNO<sub>3</sub> ve KCl tuzları kullanılarak yapılan ekstraksiyonlar sonrası sulu fazda kalan Cu(II) derişimi AAS ile ölçülmüş ve ekstrakte edilen Cu(II) yüzdeleri hesaplanarak sonuçlar karşılaştırılmıştır. Daha sonra optimum tuz konsantrasyonunu belirlemek için KNO<sub>3</sub> tuzunun konsantrasyonu 0,2 M - 0,9 M arasında alınarak çalışılmıştır. Ekstraksiyon sonrası sulu fazda kalan Cu(II) iyonu derişimi AAS ile ölçülmüş ve ekstrakte edilen Cu(II) yüzdeleri hesaplanmıştır

1,2-MAS ligandı için [ Cu<sup>+2</sup> ] = 1.10<sup>-4</sup>M, [ L ] = 2. 10<sup>-3</sup> M , L/M=2 , pH=8.80 sıcaklık = 25°C, I=1.10<sup>-1</sup>M KNO<sub>3</sub> ve 1.10<sup>-1</sup> M KCl ve ekstraksiyon süresi 120 dakika

alınmıştır. Ekstraksiyon sonrası sulu fazda kalan Cu(II) derişimi AAS ile ölçülmüş ve ekstrakte edilen Cu(II) yüzdeleri hesaplanmıştır.

**Tablo 4.9. 1,2 –MAS Ligandı için Tuzun Cu(II) ekstraksiyonu üzerine etkisi (n=3)**

Tuz	% Ekstraksiyon Cu <sup>+2</sup>
KNO <sub>3</sub>	96,1
KCl	89,1

AS ligandı için [ Cu<sup>+2</sup>]=1.10<sup>-4</sup>M, [L] =2.10<sup>-3</sup> M, L/M=2, pH=4.90, sıcaklık=25°C ,I=1.10<sup>-1</sup> M KNO<sub>3</sub> ve 1.10<sup>-1</sup> M KCl ve ekstraksiyon süresi 90 dakika alınmıştır. Ekstraksiyon sonrası sulu fazda kalan Cu(II) derişimi AAS ile ölçülmüş ve ekstrakte edilen Cu (II) yüzdeleri hesaplanmıştır.

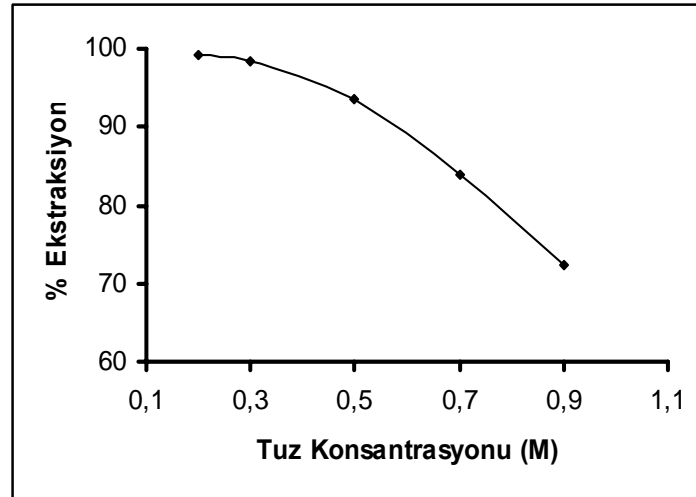
**Tablo 4.10. AS ligandı için tuzun Cu(II) ekstraksiyonu üzerine etkisi (n =3)**

Tuz	% Ekstraksiyon Cu <sup>+2</sup>
KNO <sub>3</sub>	97,1
KCl	94,9

1,2-MAS ligandı için [ Cu<sup>+2</sup>]=1.10<sup>-4</sup>M, [L] =2. 10<sup>-3</sup> M, L/M=2, pH=8.80 sıcaklık=25°C, farklı konsantrasyonlarda KNO<sub>3</sub> kullanılmış ve ekstraksiyon süresi 120 dakika alınmıştır. Ekstraksiyon sonrası sulu fazda kalan Cu(II) derişimi AAS ile ölçülmüş ve ekstrakte edilen Cu(II)yüzdeleri hesaplanmıştır

**Tablo 4.11. 1,2-MAS ligandı için tuz konsantrasyonunun Cu(II) ekstraksiyonu üzerine etkisi (n=3)**

Tuz konsantrasyonu (M)	% Ekstraksiyon Cu <sup>+2</sup>
0,2	99,9
0,3	98,3
0,5	89,8
0,7	83,9
0,9	72,3

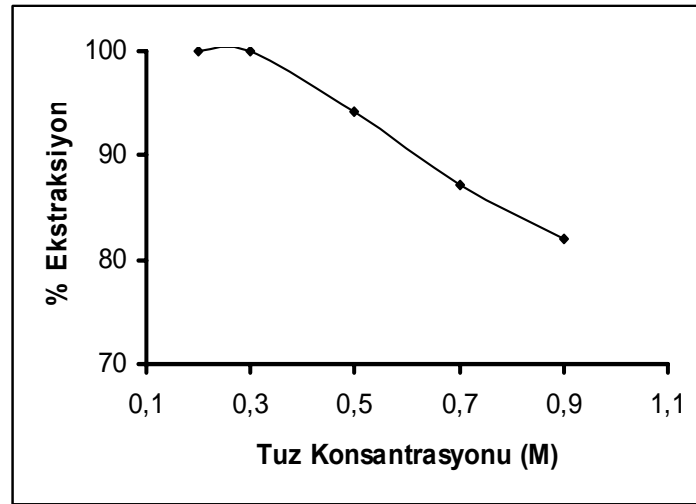


**Şekil 4.9. 1,2-MAS ligandı için tuz konsantrasyonunun Cu(II) ekstraksiyonu üzerine etkisi (n=3)**

AS ligandı için  $[Cu^{+2}] = 1.10^{-4}M$ ,  $[L] = 2.10^{-3} M$ ,  $L/M=2$ ,  $pH=4.90$ , sıcaklık= $25^{\circ}C$ , farklı konsantrasyonlarda  $KNO_3$  kullanılmış ve ekstraksiyon süresi 90 dakika alınmıştır. Ekstraksiyon sonrası sulu fazda kalan Cu(II) derişimi AAS ile ölçülmüş ve ekstrakte edilen Cu (II) yüzdeleri hesaplanmıştır.

**Tablo 4.12. AS ligandı için tuz konsantrasyonunun Cu(II) üzerine etkisi (n=3)**

Tuz konsantrasyonu (M)	% Ekstraksiyon $Cu^{+2}$
0,2	99,9
0,3	99,9
0,5	94,3
0,7	87,2
0,9	82,0



**Şekil 4.10. AS ligandı için tuz konsantrasyonunun Cu(II) üzerine etkisi (n=3)**

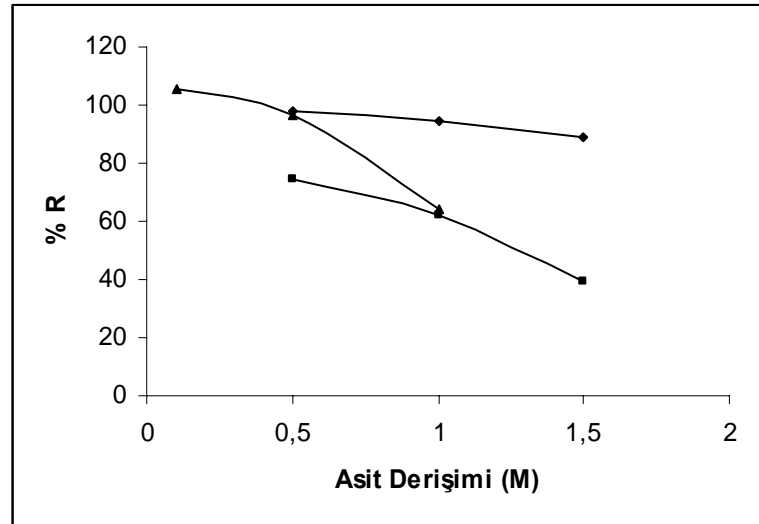
#### 4.1.6. Asit Cinsi ve Derişiminin Elüasyon Üzerine Etkisi

Her iki ligand için de asit cinsi ve derişiminin elüasyon üzerine etkisi incelenmiştir. Deneyler sırasında HCl, HNO<sub>3</sub> ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'ün farklı derişimleri ile çalışılmıştır.

1,2-MAS ligandı için, Cu(II)iyonunu içeren sulu fazın belirlenen optimum koşullarda organik faza ekstraksiyonunun ardından, organik fazın 10 ml'lik kısmı HCl, HNO<sub>3</sub> ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'ün farklı derişimleri ile elüe edilmiştir.

**Tablo 4.13. 1,2- MAS ligandının Cu(II) elüasyonu üzerine asit cinsi ve derişiminin etkisi (n=3)**

Asit Cinsi	Asit Derişimi (M)	% R
HCl	0,5	97,6
	1,0	94,4
	1,5	89,3
HNO <sub>3</sub>	0,5	74,5
	1,0	62,1
	1,5	39,2
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,1	100
	0,5	96,4
	1,0	63,9



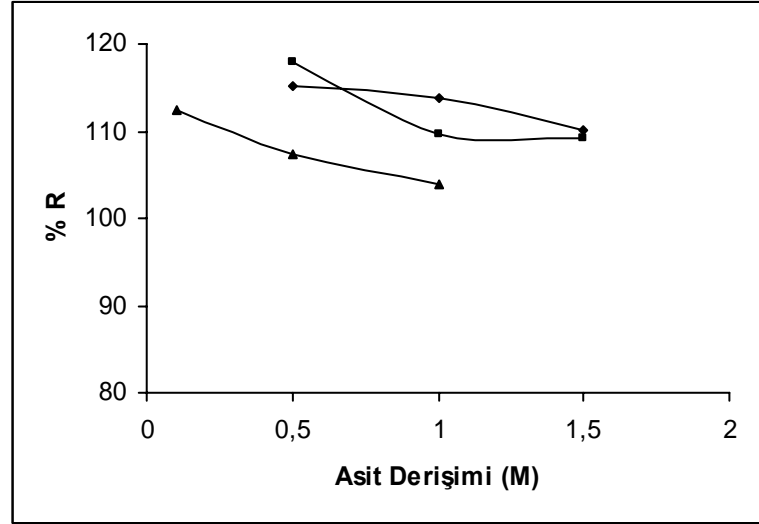
**Şekil 4.11. 1,2- MAS ligandının Cu(II) elüasyonu üzerine asit cinsi ve derişiminin etkisi (n=3) (HCl:◆, HNO<sub>3</sub>:■, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:▲)**

AS ligandı için, Cu(II)iyonunu içeren sulu fazın belirlenen optimum koşullarda organik faza ekstraksiyonunun ardından, organik fazın 10 ml'lik kısmı HCl, HNO<sub>3</sub> ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'ün farklı derişimleri ile elüe edilmiştir.

**Tablo 4.14. AS ligandının Cu(II) elüasyonu üzerine asit cinsi ve derişiminin etkisi (n=3)**

Asit Cinsi	Asit Derişimi (M)	% R
HCl	0,5	100
	1,0	100
	1,5	100
HNO <sub>3</sub>	0,5	100
	1,0	100
	1,5	100
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,1	100
	0,5	100
	1,0	100





**Şekil 4.12. AS ligandının Cu(II) elüasyonu üzerine asit cinsi ve derişiminin etkisi (n=3) (HCl:◆, HNO<sub>3</sub>:■, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:▲)**

#### 4.1.7. Selektivite

pH ayarlamasına dayanarak çözücü ekstraksiyonu yöntemiyle metal iyonlarının birbirinden ayrılması sağlanabilir. Ayrılma derecesi, selektivite  $S_f$  terimi ile belirtilir ve istenilen metalin ( $M_1$ ) dağılma oranının ( $D_1$ ), istenmeyen metalin ( $M_2$ ) dağılma oranına ( $D_2$ ) oranı olarak tanımlanır.

$$S_f = (D_1) / (D_2)$$

Her iki ligand için de  $Cu^{+2}$  iyonunun  $Pb^{+2}$ ,  $Ni^{+2}$ ,  $Co^{+2}$  ve  $Cd^{+2}$  iyonlarına göre selektivitesi belirlenmiştir. Deneyler sırasında, her bir ligand için optimum koşullar uygulanmıştır. Ekstraksiyon sonrası sulu fazda kalan Cu(II), Pb(II), Ni(II), Co(II) ve Cd(II) derişimleri AAS ile ölçülmüş ve ekstrakte edilen Cu(II), Pb(II), Ni(II), Co(II) ve Cd(II) yüzdeleri hesaplanmıştır.

1,2-MAS ligandı için  $[Cu^{+2}] = 1.10^{-4}M$ ,  $[Pb^{+2}] = 1.10^{-4}M$ ,  $[Ni^{+2}] = 1.10^{-4}M$ ,  $[Co^{+2}] = 1.10^{-4}M$ ,  $[Cd^{+2}] = 1.10^{-4}M$ ,  $[L] = 2.10^{-3}M$ ,  $L/M = 2$ ,  $pH = 8.80$  sıcaklık =  $25^\circ C$ ,  $I = 2.10^{-1}M$  KNO<sub>3</sub> ve ekstraksiyon süresi 120 dakika alınmıştır. Ekstraksiyon sonrası sulu fazda kalan metal iyonlarının derişimi AAS ile ölçülmüş ve ekstrakte edilen Cu(II), Pb(II), Ni(II), Co(II) ve Cd(II) yüzdeleri hesaplanmıştır.

**Tablo 4.15. 1,2- MAS ligandı için  $\text{Cu}^{+2}$  ve  $\text{Pb}^{+2}$ , nin ikili ekstraksiyonu (n=3)**

pH	% ekstraksiyon $\text{Cu}^{+2}$	%ekstraksiyon $\text{Pb}^{+2}$
2,74	-	-
4,27	-	-
4,90	0,38	39,5
6,07	17,9	93,2
7,76	43,2	97,7
8,80	99,9	96,8
9,32	97,8	86,7
10,5	97,6	82,5
11,7	96,6	81,7
12,6	93,7	81,4

**Tablo 4.16. 1,2-MAS ligandı için  $\text{Cu}^{+2}$  ve  $\text{Ni}^{+2}$ , nin ikili ekstraksiyonu (n=3)**

pH	% ekstraksiyon $\text{Cu}^{+2}$	%ekstraksiyon $\text{Ni}^{+2}$
2,74	-	-
4,27	-	-
4,90	-	-
6,07	15,9	2,59
7,76	42,4	5,68
8,80	99,9	66,1
9,32	97,9	74,7
10,5	97,7	91,6
11,7	97,4	97,6
12,6	96,9	93,4

**Tablo 4.17. 1,2-MAS ligandı için Cu<sup>+2</sup> ve Co<sup>+2</sup>,nin ikili ekstraksiyonu (n=3)**

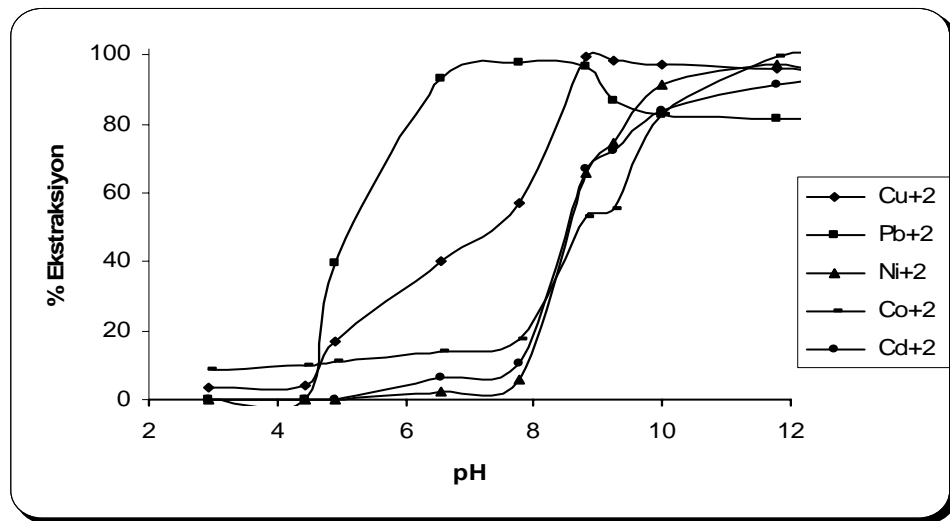
pH	% ekstraksiyon Cu <sup>+2</sup>	%ekstraksiyon Co <sup>+2</sup>
2.74	3,22	8,89
4.27	4,21	9,90
4.90	17,0	11,2
6.07	40,1	14,2
7.76	57,2	17,3
8.80	99,9	53,3
9.32	98,3	55,4
10.5	97,3	82,5
11.7	95,9	99,9
12.6	94,8	99,9

**Tablo 4.18. 1,2-MAS ligandı için Cu<sup>+2</sup> ve Cd<sup>+2</sup>,nin ikili ekstraksiyonu (n=3)**

pH	% ekstraksiyon Cu <sup>+2</sup>	%ekstraksiyon Cd <sup>+2</sup>
2.74	-	-
4.27	6,14	-
4.90	7,05	-
6.07	16,1	6,44
7.76	78,8	10,7
8.80	99,9	67,1
9.32	96,1	72,4
10.5	96,1	84,0
11.7	95,9	91,3
12.6	95,5	93,2

**Tablo 4.19. 1,2 MAS ligandı için Cu<sup>+2</sup>'nin diğer katyonlara göre organik ve sulu fazdaki dağılıma oranına göre belirlenen selektivite (n=3)**

pH	Selektivite (S <sub>i</sub> )			
	Cu <sup>+2</sup> /Pb <sup>+2</sup>	Cu <sup>+2</sup> /Ni <sup>+2</sup>	Cu <sup>+2</sup> /Co <sup>+2</sup>	Cu <sup>+2</sup> /Cd <sup>+2</sup>
2,74	-	-	0,33	-
4,27	-	-	0,40	-
4,90	5.86.10 <sup>-3</sup>	-	1,63	-
6,07	0,016	7,00	4,03	2,78
7,76	0,018	12,3	6,39	30,7
8,80	30,22	26,45	46,66	95,87
9,32	6,752	15,77	20,52	9,420
10,5	8,685	3,894	7,673	6,177
11,7	5,532	0,920	0,023	2,237
12,6	3,402	2,21	0,018	1,549



**Şekil 4.13. 1,2-MAS ligandı için pH'a Bağlı Olarak Ni(II),Pb(II),Co(II) ve Cd(II) iyonlarının Cu(II) ile ikili karışımlarının birlikte ekstraksiyonu(n=3)**

AS ligandı için [ Cu<sup>+2</sup>]=1.10<sup>-4</sup>M, [Pb<sup>+2</sup>]=1.10<sup>-4</sup>M, [Ni<sup>+2</sup>]=1.10<sup>-4</sup>M, [Co<sup>+2</sup>]=1.10<sup>-4</sup>M, [Cd<sup>+2</sup>]=1.10<sup>-4</sup>M, [L] =2.10<sup>-3</sup> M, L/M=2 , pH=4.90, sıcaklık=25°C , I=2.10<sup>-1</sup> M KNO<sub>3</sub> ve ekstraksiyon süresi 90 dakika alınmıştır.Ekstraksiyon sonrası sulu fazda kalan metal iyonlarının derişimi AAS ile ölçülmüş ve ekstrakte edilen Cu(II), Pb(II), Ni(II), Co(II) ve Cd(II) yüzdeleri hesaplanmıştır.

**Tablo 4.20. AS ligandı için Cu<sup>+2</sup> ve Pb<sup>+2</sup> nin ikili ekstraksiyonu (n=3)**

pH	% ekstraksiyon Cu <sup>+2</sup>	%ekstraksiyon Pb <sup>+2</sup>
2,74	99,9	-
4,27	99,9	-
4,90	99,9	57,8
6,07	98,8	93,3
7,76	98,6	96,6
8,80	98,3	99,6
9,32	98,1	98,4
10,5	96,9	91,6
11,7	93,7	89,8
12,6	92,4	88,3

**Tablo 4.21. AS ligandı için Cu<sup>+2</sup> ve Ni<sup>+2</sup> nin ikili ekstraksiyonu (n=3)**

pH	% ekstraksiyon Cu <sup>+2</sup>	%ekstraksiyon Ni <sup>+2</sup>
2,74	99,9	-
4,27	99,9	-
4,90	99,9	2,25
6,07	99,4	3,53
7,76	99,2	5,62
8,80	99,2	84,3
9,32	99,1	91,6
10,5	98,9	95,7
11,7	98,4	97,5
12,6	92,8	97,5

**Tablo 4.22. AS ligandı için Cu<sup>+2</sup> ve Co<sup>+2</sup>,nin ikili ekstraksiyonu (n=3)**

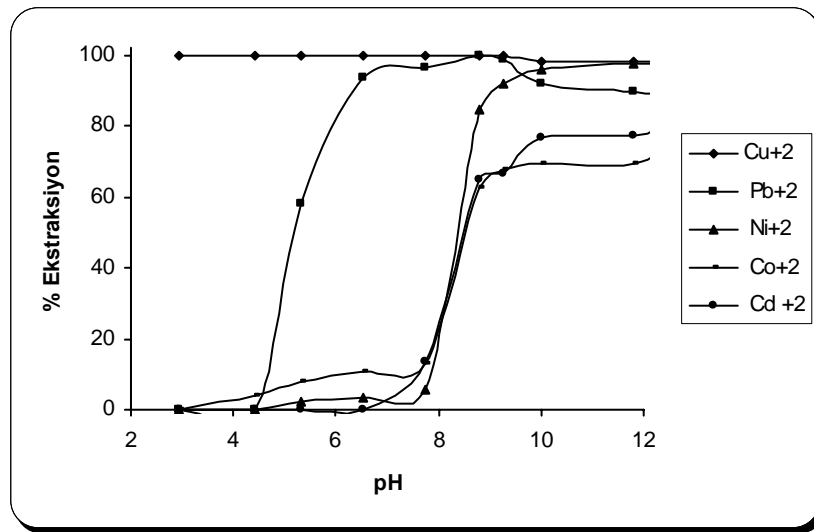
pH	% ekstraksiyon Cu <sup>+2</sup>	%ekstraksiyon Co <sup>+2</sup>
2.74	99,9	-
4.27	99,9	4,03
4.90	99,9	8,02
6.07	99,8	10,9
7.76	99,8	13,2
8.80	99,5	62,5
9.32	99,5	67,8
10.5	98,2	69,1
11.7	98,0	69,2
12.6	97,3	76,2

**Tablo 4.23. AS ligandı için Cu<sup>+2</sup> ve Cd<sup>+2</sup>,nin ikili ekstraksiyonu (n=3)**

pH	% ekstraksiyon Cu <sup>+2</sup>	%ekstraksiyon Cd <sup>+2</sup>
2.74	99,9	-
4.27	99,9	-
4.90	99,9	-
6.07	99,8	-
7.76	98,8	13,8
8.80	98,1	64,9
9.32	97,9	66,6
10.5	97,8	76,4
11.7	97,7	77,0
12.6	95,6	81,5

**Tablo 4.24. AS ligandı için  $\text{Cu}^{+2}$ 'nin diğer katyonlara göre organik ve sulu fazdaki dağılıma oranına göre belirlenen selektivite ( $n=3$ )**

pH	Selektivite ( $S_i$ )			
	$\text{Cu}^{+2}/\text{Pb}^{+2}$	$\text{Cu}^{+2}/\text{Ni}^{+2}$	$\text{Cu}^{+2}/\text{Co}^{+2}$	$\text{Cu}^{+2}/\text{Cd}^{+2}$
2,74	$\infty$	$\infty$	$\infty$	$\infty$
4,27	$\infty$	$\infty$	23786	$\infty$
4,90	729	43435	11483	$\infty$
6,07	5,950	4492	3978	$\infty$
7,76	0,249	2262	3193	525,4
8,80	0,230	23,15	120,1	27,87
9,32	0,838	10,24	95,10	23,37
10,5	2,870	4,090	24,39	13,74
11,7	1,691	1,577	21,75	12,70
12,6	1,611	0,379	11,23	4,934



**Şekil 4.14. AS ligandı için pH'a Bağlı Olarak Ni(II), Pb(II), Co(II) ve Cd(II) iyonlarının Cu(II) ile ikili karışımlarının birlikte ekstraksiyonu ( $n=3$ )**

#### 4.1.8. Dağılma Oranı

1,2-MAS ligandı ve AS ligandı için Tablo 4.25 ve Tablo 26’da görüldüğü üzere  $\text{Cu}^{+2}$ , nin sırasıyla pH=8,80’de dağılma oranı 10,50 ve pH=4,90’daki dağılma oranı 13,49’dur.

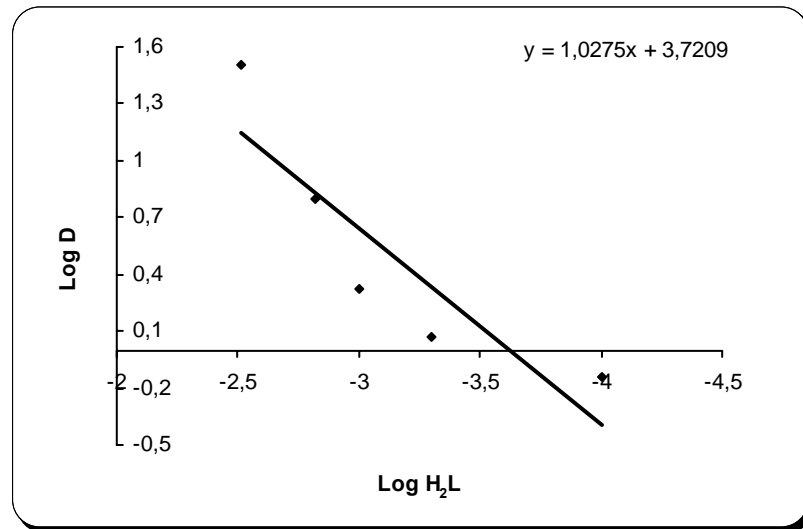
**Tablo 4.25. 1,2-MAS ligandı için pH’a bağlı olarak organik ve sulu faz arasında  $\text{Cu(II)}$ ’nin dağılma oranı (n=3)**

pH	Dağılma Oranı (D)
2,74	-
4,27	0,066
4,90	0,077
6,07	0,189
7,76	1,033
8,80	10,50
9,32	10,38
10,5	10,24
11,7	10,13
12,6	9,864

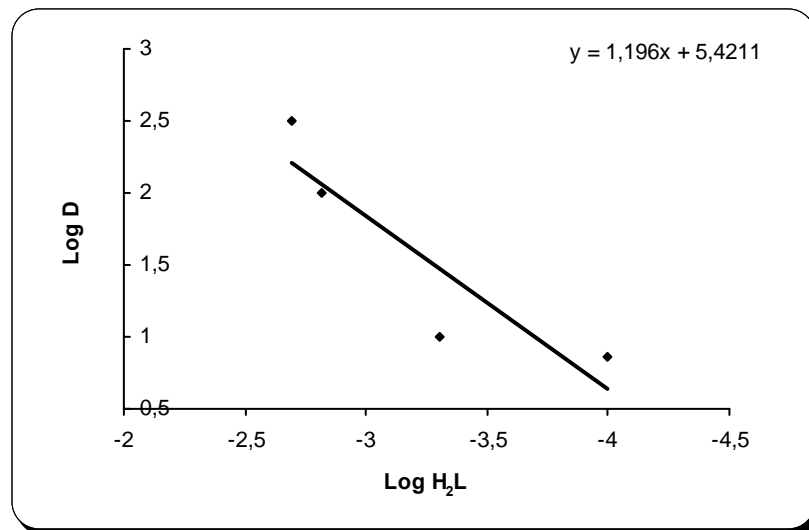
**Tablo 4. 26. AS ligandı için pH’a bağlı olarak organik ve sulu faz arasında  $\text{Cu(II)}$ ’nin dağılma oranı (n=3)**

pH	Dağılma Oranı (D)
2,74	12,70
4,27	12,89
4,90	13,49
6,07	9,528
7,76	8,806
8,80	8,526
9,32	7,774
10,5	7,476
11,7	7,335
12,6	7,266





Şekil 4.15. 1,2-MAS ligandı için Cu(II)'nin sulu fazın pH'ına bağlı olarak kloroform fazına ekstraksiyonu



Şekil 4.16. AS ligandı için Cu(II)'nin sulu fazın pH'ına bağlı olarak kloroform fazına ekstraksiyonu

Tablo 4.27. Her bir Ligand Metal Kompleksi için  $K_{ex}$  değerleri

Ligand Metal kompleksi	$K_{ex}$ değerleri
1,2 MAS - Cu	$1,32 \cdot 10^{-14}$
AS - Cu	$4,18 \cdot 10^{-5}$

#### 4.1.9. Önderiştirme

Çalışmamızın elüasyon aşamasında her iki ligand için de en yüksek elüasyon veriminin 0,1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kullanımıyla sağlandığı görülmüştür. Bu nedenle önderiştirme işlemi de 0,1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kullanılarak yapılmıştır.

**Tablo 4.28. Cu(II)'nin önderiştirilmesi (n=3)**

<b>Ligand</b>	<b>Cu<sup>+2</sup> Derişimi (M)</b>	<b>% R</b>
1,2 MAS	1.10 <sup>-5</sup>	100
AS	1.10 <sup>-5</sup>	100

## 5. SONUÇ VE TARTIŞMA

Bu çalışmada yeni sentezlenmiş([N,N'-Bis(salisilaldehiden)-1,2-bis(*m*-aminofenoksi)etan] kısaca 1,2 –MAS) ve iyi bilinen(N,N'-etilenbis(salisilidenimin)kısaca AS) iki ligand kullanılarak  $\text{Cu}^{+2}$  iyonunun, çözücü ekstraksiyonu yöntemiyle sulu fazdan organik faza ekstraksiyonu ve  $\text{Cu}^{+2}$  iyonundan  $\text{Pb}^{+2}$ ,  $\text{Co}^{+2}$ ,  $\text{Cd}^{+2}$  ve  $\text{Ni}^{+2}$  iyonlarının ayrılmaları incelenmiştir.

Çözücü ekstraksiyonu tekniği kullanılarak iki lıgandın sulu fazda bulunan Cu(II), Pb(II), Co(II), Cd(II), ve Ni(II) iyonlarıyla kompleks oluşturması temel alınmıştır.

Her bir ligandın Cu(II) iyonu ile ekstraksiyonunda sürenin ve pH'ın etkisi incelenerek optimum süre ve pH tespit edilmiştir. Elde edilen bulgular şöyledir:

Cu(II) iyonunun 1,2-MAS ligandı ile ekstraksiyonunda pH 8,8' de en yüksek ekstraksiyon verimine ulaşılırken; AS ligandı ile yapılan ekstraksiyonda en yüksek verime pH 4,9' da ulaşılmıştır.

Her iki ligand için de Cu(II) iyonunun ekstraksiyonu üzerine ligand konsantrasyonunun etkisi incelenerek; optimum ligand konsantrasyonu belirlenmiştir. Buna göre;1,2-MAS ve AS ligandları için ekstraksiyonda en yüksek verime ulaşılmasını sağlayan konsantrasyonun  $2 \cdot 10^{-3}$  M olduğu belirlenmiştir.

Organik fazın derişiminin sulu fazın derişimine oranı incelenerek 1,2-MAS ve AS ligandları için L/M oranı 2 olarak tespit edilmiştir.

Cu(II) iyonunun 1,2-MAS ve AS ligandları ile ekstraksiyonu üzerine tuz etkisi incelenerek  $\text{KNO}_3$  tuzu kullanımının ekstraksiyon verimini arttırdığı belirlenmiştir. Optimum tuz konsantrasyonunu belirlemek için yapılan deneyler sonucunda her iki ligand için de 0,2 M tuz kullanımının en yüksek ekstraksiyon verimini sağladığı görülmüştür.

Cu(II) iyonunu içeren sulu fazın belirlenen optimum koşullarda organik faza ekstraksiyonundan sonra Cu(II) iyonunun organik fazdan sıyrılması için çeşitli konsantrasyonlarda HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve HNO<sub>3</sub> ile elüasyonlar yapılmıştır. Yapılan elüasyonlar sonucunda; 1,2-MAS ligandı için 0,1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'ün, AS ligandı içinse çalışılan konsantrasyonlardaki tüm asitlerin tam elüasyon verimi sağladığı görülmüştür.

Belirlenen optimum koşullarda Cu(II) iyonunun Pb(II), Co(II), Cd(II) ve Ni(II) iyonlarıyla ikili ekstraksiyonları yapılarak Cu(II)'nin belirtilen diğer iyonlara karşı seçiciliği incelenmiştir. Yapılan deneyler neticesinde; 1,2-MAS ligandı ile yapılan ekstraksiyonlarda genel olarak net bir seçicilik gözlenemezken sadece Cu<sup>+2</sup> 'nin en yüksek ekstraksiyon verimine ulaştığı pH 8,8 'de diğer iyonlara karşı nispi seçicilik sağlanmıştır. AS ligandı ile yapılan ekstraksiyonlarda ise Cu<sup>+2</sup>'nin, pH 2,74'de diğer tüm iyonlara, 4,27'de Pb<sup>+2</sup>, Cd<sup>+2</sup> ve Ni<sup>+2</sup>,ye, 4,9 ve 6,07'de Cd<sup>+2</sup>'ye karşı tam seçicilik gösterdiği belirlenmiştir.

1,2 MAS ligandı ile yapılan ekstraksiyonda Cu<sup>+2</sup>'nin pH 8,8 'de dağılma oranının 10,50, AS ligandı ile yapılan ekstraksiyonda ise pH 4,9'da 13,49 olduğu tespit edilmiştir.

Cu<sup>+2</sup>'nin ekstraksiyonu için yapılan deneyler sonucunda denklem 1.54'ten yararlanılarak logH<sub>2</sub>L ye karşılık logD'nin grafiğe geçirilmesiyle elde edilen doğrunun eğiminden birleşme oranı ve kayma değerlerinden de logK<sub>ex</sub> değerleri elde edilmiştir. Cu<sup>+2</sup>'nin her iki ligandla da birleşme oranının 1 olduğu belirlenmiştir.

## 6.KAYNAKLAR

- [1] Raydberg J., Musikas C. and Chopin G. R., 1992. Principles and Practices of Solvent Extraction, Marcel Dekker Inc., 1
- [2] Jeffery G. H., Bassett J., Merdham T. and Denney E. C., 1989. Vogel's Testbook of Quantitative Chemical Analysis, Longman, fifth edition, 161
- [3] George H. M. and Henry F., 1957. Solvent Extraction in Analytical Chemistry, John Wiley & Sons inc., 3.
- [4] Beheir S.H.G., Aziz M. and Shakir S., 1996. Synergistic extraction of cobalt (II) with oxine/decanoic acid solution mixtures in benzene and chloroform, J. Radioanal. Nucl.207, 117
- [5] Pazos C., Curieses J.P.S. and Coca J., 1991. Solvent extraction equilibrium of nickel from ammoniacal solutions by LIX 64 N, Solvent Extraction and Ion Exchange, 9,4, 569
- [6] Gündüz T. , 1990. İnrümental Analiz 2, Bilge Yayıncılık, Ankara.
- [7] Skoog D. A., West. D. M. and Holler F. J., 1994. Fundamentals of Analytical Chemistry, 6, Harcourt Brace College Publisher, 583
- [8] Rajadhyaksha M. and Turel Z. R., 1985. A study of solvent extraction of Cu(II) with 2-mercapto benzothiazole into chloroform, J. Radioanal Nucl. Chem. Letters, 93, 3, 63.
- [9] Latinen H. A., 1960. Chemical Analysis, An Advanced Text and Reference, Mc Grav Book Company Inc., New York, p. 483
- [10] Jeffery G. H., Bassett J., Mendham J. and Denney R. C., 1991. Vogel's Textbook of Quantitative Chemical Analysis, John Wiley & Sons, Ne York,. 162.
- [11] Gandhi M. N., N. V Deopkar. and Khopkar S. M., 1993. Solvent extraction separation of cobalt(II) from nickel and other metals with cyanex 272, Talanta, 40, 10, 1535.
- [12] Argekar, A. P. and Shetly A. K., 1997. Extraction of manganese (II) with bis(2,4,4-trimethylpentyl) monothiophosphinic acid and its spectrophotometric determination with formaldoxime, Analytical Sciences, 13.
- [13] Apak R., 1998. Ege Analitik Kimya Günleri, Ege Üniversitesi Basımevi, 245.
- [14] Dreisinger D. B. and Copper W. C., 1984. The solvent extraction separation of cobalt and nickel using 2-ethylhexylphosphinic acid mono-2-ethylhexyl ester, Hydrometallurgy, 12, 1.

- [15] Komosawa I., Otake T. and Hattori I., 1983. Separation of cobalt and nickel using solvent extraction with acidic organophosphorus compounds, J. of Chemical Engineering of Japan, 16, 5, 384
- [16] Katsuta S. and Suzuki N., 1993. Selectivity improvement in the solvent extraction of iron(III) and copper(II) with 8-quinolinol by the addition of halophenols, Analytical Letters, 26, 5, 947.
- [17] Abe S., Sone T., Fujii K. and Endo M., 1993. Liquid extraction of transition metal ions with macrocyclic schiff bases containing phenol or thiophene subunits, Analytica Chimica Acta, 274, 141.
- [18] Shetkar P. B., Gaudh J. S. and Shinde V. M., 1997. Extraction of gold(III) with triphenylphosphine sulphide and subsequent spectrophotometric determination, Separation Science and technology, 32, 11, 1937.
- [19] Sandbihigraha A. and Bhaskara Sarma P. V. R., 1997. Co-extraction and selective stripping of copper and nickel using LIX 87 QN, Hydrometallurgy, 45, 211.
- [20] Mahlman H.A., Leddicotte G. W. and Moore F.L., 1954. Separation of cobalt and zinc by liquid extraction”, Analytical Chemistry, 26, 12, 1939.
- [21] Logeat M., Mankowski G., Molinier J. and Lenzi M., 1982. Complete separation of copper from cobalt by solvent extraction with triisooctylamine, Hydrometallurgy, 9, 105.
- [22] Wassink B., Dreisinger D. and Howard J., 2000. Solvent extraction separation of zinc and cadmium from nickel and cobalt using Aliquat 336, a strong base anion exchanger, in the chloride and thiocyanate forms, Hydrometallurgy, 57, 235.
- [23] Owusu G., 1998. Selective extractions of Zn, Cd from Zn-Cd-Co-Ni sulphate solution using di-2-ethylhexyl phosphoric acid extractant, Hydrometallurgy, 47, 205.
- [24] Devi N.B., Nathsarma K.C. and Chakravorty V., 1997. Extraction and separation of Mn(II) and Zn(II) from sulphate solutions by sodium salt of Cyanex 272, Hydrometallurgy, 45, 167.
- [25] Ogwuegbu M.O.C. and Oforika N.C., 1994. Solvent extraction separation studies of iron(III), cobalt(II), nickel(II) and copper(II) from aqueous solution with 1-phenyl-3-methyl-4-(p-nitrobenzoyl)-5-pyrazolone, Hydrometallurgy, 34, 359.
- [26] Senapati D., Chaudhury G.R. and Bhaskara Sarma P. V. R., 1994. Purification of nickel sulphate solutions containing iron, copper, cobalt, zinc and manganese, J. Chem. Tech. Biotechnol., 59, 335.

- [27] Tanaka M.,1990. Modelling of solvent extraction equilibria of Cu(II) from nitric acid and hydrochloric acid solutions with  $\beta$ -hydroxyoxim, 24, 317.
- [28] Kazaharu Y, Arita H., Baba Y. and Inoue K.,1990. Equilibria of solvent extraction of copper(II) with 5-dodecylsalicylaldoxime, Hydrometallurgy, 23, 247.
- [29] Richmond W., Tondre C., Krzyzanowska E., and Szymanowski J.,1995. Metal extraction in micellar media: A comparison of copper complexation rates and ultrafiltration yields of two isomeric E-1-(2-hydroxy-5-alkylphenyl)-1-alkanone-oximes, J.Chem. Soc. Faraday Trans., 91, 4, 657.
- [30] Saito K, Taninaka I. and Murakami S., 1998. Extraction behaviour of copper(II) and silver(I) with a thiacrown ether carboxylic acid 2-(3,6,10,13-tetra-thiacyclotetradec-1-oxo) hexanoic acid, Talanta 46, 1187.
- [31] Baba Y. and Inoue K,1998. Solvent extraction equilibria of copper(II) by carboxylic acids with High Acid dissociation constants, Hydrometallurgy, 21, 203.
- [32] El-Naggar H. A, Someda H. and Abdel-Gawad A.,1992. Synergistic solvent extraction of cobalt(II) by acetylaceton mixed with alcohol, ketone ether and tributyl phosphate from acetate buffer solutions, J. Of Radioanalytical and Nuclear Chem. Articles, 157,1, 159.
- [33] Zhou T. and Pesic B., 1997. A pyridine based chelating solvent extraction system for selective extraction of nickel and cobalt, Hydrometallurgy, 46, 37.
- [34] Sarangi K, Reddy B. R. and Das R. P.1999. Extraction studies of cobalt(II) and nickel(II) from chloride solutions using Na-Cyanex 272, Separation of Co(II)/Ni(II) by the sodium salts of D2EHPA, PC88A and cyanex 272 and their mixtures, Hydrometallurgy, 52, 251.
- [35] Rane A. T. and Nepali D. R., 1985. Solvent extraction study of cobalt(II) with 8-mercaptoquinoline, Journal of Radional. and Nuclear Chem. 90-1 , 39.
- [36] Preston J. S. and Du Perez A. C.,1994. Synergistic effects in the solvent extraction of some divalent metals by mixtures of versatic 10 acid and pyridincarboxylate esters, J. Chem. Tech. Biotechnol., 61, 159.
- [37] Kihara T. Miyazaki S., Umetani S., Kihara S. and Matsui M., 1989. Solvent extraction of zinc with 1-(2-chloro-phenyl)-3-methyl-4-aroyle-5-pyrazolones, Analytica Chimica Acta, 187.
- [38] Nambia D. C, Patil N. N. and Shinde V. M., 1996. Distribution studies of zinc and copper salicylates with Tris (2-ethylhexyl)phosphate, Separation science and Technology, 31-15, 2131.

- [39] Kim Duag N. T. and Noro J., 1994. Solvent extraction of several divalent metal ions with benzoyltrifluoroacetone and 2-thenoyltrifluoroacetone into chloroform in the presence of tetrabutylammonium ions, Bull. Chem. Soc. Jpn., 67, 432.
- [40] Inoue K. and Tsunomachi H., 1984. Solvent extraction of copper and nickel with SME 529, Hydrometallurgy, 13, 73.
- [41] Chadwick, McDowell W. J. and Baes C. f. Jr., 1988. The synergistic extraction of manganese by macrocyclic crown ethers in combination with didodecylnaaphthalene sulfonic acid: effect of macrocycle substituents, Separation Science and Technology, 23, 12, 1311.
- [42] Moyer B. A., Delmau L. H., Lumetta G. J. and baes C. F. Jr.,1993. Extraction of Mn(II) from nitric acid by crown eter synergised cation exchange: extended equilibrium and infrared analysis, Solvent Extraction and Ion Exchange, 11, 5, 889.
- [43] Honjo B. T., 1997. Separation and determination of cadmium and zinc as their thenoyltrifluoroacetone complexes with dibenzo-18-crown-6 by means of synergistic extraction and atomic absorption spectrometry, Fresenius J. Anal. Chem., 357, 61.
- [44] Karadjova I., Arpadjan S., Mandjukov P. and Deligeorgiev T.,1990. Solvent extraction of cadmium, cobalt, copper, iron, manganese, nickel, and zinc into methylketone with 2-(2-benzoxiazolyl) malonaldehyde and 2-(2-benzoxiazolyl) cyanoacetaldehyde. Extraction Atomic absorption spectrophotometric determination of trace amounts of the metals in molybdates, 115, Analyst, 1539.
- [45] Saran R. Basu Baul T. S., Sirinivas P. and Khathing D. T.,1992. Simultaneous determination of trace heavy metals in waters by atomic absorption spectrometry after precon centration by solvent extraction, Analytical Letters, 25, 8, 1545.
- [46] Ralph G, Smith Jr, and Herbert L. W.,1980. A solvent extraction technique for determining nanogram per liter concentrations of cadmium, copper, nickel and zinc in sea water, Analytica Chimica Acta, 113, 39.
- [47] Tao S, Shijo Y., Wu L.,1994. Preconcentration of trace amounts of silver and cadmium by ion exchange and microextraction from water for flame atomic absorption spectrometry, Analyst, 119, 1455.
- [48] Khalid N, Chaudhri S. A., Saeed M. M. and Ahmed J., 1996. Separation and preconcentration of lead and cadmium with 4-(4-chlorophenyl)-2-phenyl-5-thiazoleacetic acid and its application in soil and sea water, Seraration Science and Technology, 31, 3, 229.



- [49] Marcelo S. C. Fraga I. C. S., Neto K. C. M., Euclides Q. and Filho S.,1996. Selective determination of cobalt using polyurethane foam and 2-(2-benzothiazolylazo)-2-p-cresol as a spectrophotometric reagent, Talanta, 43, 1675.
- [50] Braun T. and Abbas M. N.,1980. Spectrophotometric determination of traces of cobalt in water after preconcentration on reagent-loaded polyurethane foams, Analytica Chimica Acta, 119, 113.
- [51] Garg B. S, Sharma R. K., Bist J. S., Bhojak N. and Mittal S.,1999. Separation and preconcentration of metal ions and their estimation in vitamin, steel and milk samples using o-vanilin-immobilized silica gel, Talanta, 48, 1, 49.
- [52] Samara C. and Kouimtzis Th. A.,1985. Preconcentration of trace metals in natural waters with 2,2-dipyridyl-4-amino-3-hydrazino-5-merkpto-1,2,4-triazolehydrazone supported on silicajel, Analytica Chimica Acta, 174, 305.
- [53] Tong A, Akama Y. and Tanaka S.,1990. Preconcentration of copper, cobalt and nickel with 3-methyl-1-phenyl-4-stearoyl-5-pyrazolone loaded on silica, Analyst, 115.
- [54] Gonzalez M. M, Gallego M. and Valcarcel M., 2000. Continuous sorbent preconcentration for the electrothermal atomic absorption spectrometric determination of ultratrace amounts of cobalt in milled wheat fractions, J. of Agricultural and Food Chemistry, 48, 10, 4514.
- [55] Dadfarnia S. and Jafarzadeh M. H.,1999. Online trace enrichment and determination of cobalt ion as an anionic by flow injection atomic absorption spectrometry, Microchemical Journal, 63, 2, 226.
- [56] Moreira J. C. and Coughikem Y.,1985. Preconcentration of metal ions on silica gel modified with 3-(1-imidazolyl)propyl groups, Analytica Chimica Acta, 176, 263.
- [57] Apak R. Tütem E., Hügül M. and Hızal J.,1998. Heavy metal cation retention by unconventional sorbents ( red muds and fly ashes ), Water Research, 32, 2, 430.
- [58] Cox A. G. and McLoad C. W.,1986. Preconcentration and determination of trace chromium(III) by flow injection/inductively coupled plasma/atomic emission spectrometry, Analytica Chimica Acta, 179, 487.
- [59] Atanassova D., Stefanova V. and Russeva E.,1998. Co-precipitative preconcentration with sodium diethyldithiocarbamate and ICP-AES determination of Se, Cu, Pb, Zn, Fe, Co, Ni, Mn, Cr and Cd in water, Talanta, 47, 1237.

- [60] Bankowsky Y. A., Vircaws M. V., Veveris O. E., Pelne A. R. and Vircava D. K., 1987. Preconcentration of microamunts of elements in natural waters with 8-mercaptoquinoline and bis(8-quinolyl) disulphide for their atomic absorption determination, Talanta, 34, 1, 19.
- [61] Bem H. and Ryan D. E,1984. Determination of seven trace elements in natural waters by neutron activation anaysis after preconcentration with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol, Analytica Chimica Acta, 66, 189.
- [62] Smith C. L, Motooka J. M. and Wilson W. R., 1984. Analysis of trace metals in water by inductively coupled plasma emission spectrometry using sodium dibenzylthiocarbamate for preconcentration, Analytical Letters, Part A, Chemical Analysis, 17, 15, 1715.
- [63] Nakashima S. and Yagi M., 1984. Simultaneous determination of copper, nickel and cobalt in water by coprecipitation flotation for electrothermal atomic absorption spectrometry, Analytical Letters, Part A-Chemical Analysis, 17, 15, 1693.
- [64] N. Hirayama, J. Taga, S. Oshima, T. Honjo, 2002. Sulfonamide-type di-Schiff base ligands as chelate extraction reagents for divalent metal cations", Analytical Chimica Acta, 466
- [65] Ziyadanoğulları B., Ceviziçi D., Temel H., Güzel R.,2007. Synthesis, Characterization and Structure Effects on Extractability and Selectivity of N,N'-Bis(Salicylaldehyde)-1,4-Bis-(M-Aminophenoxy) Butane Towards Some Divalent Cations, Annali di Chimica, 97, 287-294.
- [66] Ziyadanoğulları B., Ceviziçi D., Temel H., Ziyadanoğulları R., 2007. Synthesis, characterization and structure effects on preconcentration and extraction of N,N'-Bis(salicylaldehyde)-1,4-bis-(p-aminophenoxy)butane towards some divalent cations, Journal of Hazardous Materials, Baskıda.
- [67] Temel H., Alp H., İlhan S., Ziyadanoğulları B., 2007. Spectroscopic and Extraction Studies of new Transition Metal Complexes with N,N'-bis(2-aminothiophenol)- 1,4-Bis(2-carboxaldehydephenoxy) butane, Journal of Coordination Chemistry, Baskıda
- [68] Bag H., Turker A.R. , Coskun R., Sacak M., Yigitoglu M., 2000. Determination of zinc, cadmium, cobalt and nickel by flame atomic absorption spectrometry after preconcentration by poly (ethylene terephthalate) fibers grafted with methacrylic acid. Spectrochimica Acta Part B, 55, 1101-1108.

- [69] Bag H., Turker A.R., Lale M., 2000. Determination of Cu, Zn, Fe, Ni and Cd by flame atomic absorption spectrometry after preconcentration by *Escherichia coli* immobilized on sepiolite. Talanta, 51, 1035-1043.
- [70] Soylak A. F., Elci M., Dogan M., 2002. Solid phase extraction of some metal ions on Diaison 20 resin prior to flame atomic absorption spectrometric analysis., J. Trace Microprobe Techn, 20, 15-27,
- [71] Temel H., Taşkın T., and Şekerci M., 2004. The Spectral and Antifungal Studies of Transition metal complexes of N,N'-Ethylenebis(salicylideneimine), Russian Journal of Inorganic Chemistry, 49 (3) 347-351
- [72] Temel H., Çakır U., and Uğraş H.İ., 2005. N,N'-Ethylenebis(salicylideneimine)-Cation Complexation Behaviour in Dioxane/water mixtures by Conductometric Studies, Russian Journal of Inorganic Chemistry, 51 (2) 274- 276
- [73] Martell A. and Calvin M., 1958. *Die Chemie Der Metal Chelat, Verbindungen* (Verlag Cnemie, Weinheim,
- [74] a) Holm H., Everett G. W. and Chakravorty Jr., 1966., Prog. Inorg. Chem. 7, 183  
b) Atwood D. A., Benson J. and Jegier J. A., 1995, Main Group Met. Chem. 1, 99  
c) Carroll K. M., Schwartz J. and Ho D. M., 1994, Inorg. Chem. 33, 2707  
d) Isse A. A., Gennaro A. and Vianello E., 1997, Electrochim. Acta. 42 (13–14), 2065  
e) Spodine E., Zolezzi S., Calvo V. and Decinti A., 2000, Tetrahedron:Asymmetry 11 (16), 2277  
f) Shen Y. Z., Pan Y., Wang L. Y., 1999, *et al.*, J. Organomet.Chem. 590 (2), 242  
g) Syamal A., Singh M. M., and Kumar D., 1999, React. Functional Polymers 39 (1), 27

## 7.TABLO LİSTESİ

1. Tablo 3.1. Metal katyonlarının stok çözeltilerinin hazırlanmasında kullanılan metal tuzları
2. Tablo 4.1. 1,2 – MAS ligandı için Cu(II) ekstraksiyonuna sürenin etkisi
3. Tablo 4.2. AS ligandı için Cu(II) ekstaksiyonuna sürenin etkisi
4. Tablo 4.3. 1,2-MAS ligandı için pH'ın Cu(II) ekstraksiyonuna etkisi
5. Tablo 4.4. AS ligandı için pH'ın Cu(II) ekstraksiyonuna etkisi
6. Tablo 4.5. 1,2- MAS ligand konsantrasyonunun Cu(II) ekstraksiyonu üzerine etkisi
7. Tablo 4.6. AS ligand konsantrasyonunun Cu(II) ekstraksiyonu üzerine etkisi
8. Tablo 4.7. 1,2-MAS ligandı için Cu(II) ekstraksiyonu üzerine L/M nin etkisi
9. Tablo 4.8. AS ligandı için Cu(II) ekstraksiyonu üzerine L/M nin etkisi
10. Tablo 4.9. 1,2 –MAS Ligandı için Tuzun Cu(II) ekstraksiyonu üzerine etkisi
11. Tablo 4.10. AS ligandı için tuzun Cu(II) ekstraksiyonu üzerine etkisi
12. Tablo 4.11. 1,2-MAS ligandı için tuz konsantrasyonunun Cu(II) ekstraksiyonu üzerine etkisi
13. Tablo 4.12. AS ligandı için tuz konsantrasyonunun Cu(II) üzerine etkisi
14. Tablo 4.13. 1,2- MAS ligandının Cu(II) elüasyonu üzerine asit cinsi ve derişiminin etkisi
15. Tablo 4.14. AS ligandının Cu(II) elüasyonu üzerine asit cinsi ve derişiminin etkisi
16. Tablo 4.15. 1,2- MAS ligandı için  $\text{Cu}^{+2}$  ve  $\text{Pb}^{+2}$ ,nin ikili ekstraksiyonu
17. Tablo 4.16. 1,2-MAS ligandı için  $\text{Cu}^{+2}$  ve  $\text{Ni}^{+2}$ ,nin ikili ekstraksiyonu
18. Tablo 4.17. 1,2-MAS ligandı için  $\text{Cu}^{+2}$  ve  $\text{Co}^{+2}$ ,nin ikili ekstraksiyonu
19. Tablo 4.18. 1,2-MAS ligandı için  $\text{Cu}^{+2}$  ve  $\text{Cd}^{+2}$ ,nin ikili ekstraksiyonu
20. Tablo 4.19. 1,2 MAS ligandı için  $\text{Cu}^{+2}$ ,nin diğer katyonlara göre organik ve sulu fazdaki dağılma oranına göre belirlenen selektivite
21. Tablo 4.20. AS ligandı için  $\text{Cu}^{+2}$  ve  $\text{Pb}^{+2}$ ,nin ikili ekstraksiyonu
22. Tablo 4.21. AS ligandı için  $\text{Cu}^{+2}$  ve  $\text{Ni}^{+2}$ ,nin ikili ekstraksiyonu
23. Tablo 4.22. AS ligandı için  $\text{Cu}^{+2}$  ve  $\text{Co}^{+2}$ ,nin ikili ekstraksiyonu
24. Tablo 4.23. AS ligandı için  $\text{Cu}^{+2}$  ve  $\text{Cd}^{+2}$ ,nin ikili ekstraksiyonu
25. Tablo 4.24. AS ligandı için  $\text{Cu}^{+2}$ 'nin diğer katyonlara göre organik ve sulu fazdaki dağılma oranına göre belirlenen selektivite
26. Tablo 4.25. 1,2-MAS ligandı için pH'a bağlı olarak organik ve sulu faz arasında Cu(II)' nin dağılma oranı

- 27.** Tablo 4.26 AS ligandı için pH'a bağılı olarak organik ve sulu faz arasında Cu(II)'nin dağılıma oranı
- 28.** Tablo 4.27. Her bir Ligand Metal Kompleksi için  $K_{ex}$  değerleri
- 29.** Tablo 4.28. Cu(II)'nin önderiştirilmesi

## 8. ŞEKİL LİSTESİ

1. Şekil 3.1. N,N'-etilenbis(salisilidenimin)'in eldesi
2. Şekil 3.2. N,N'-Bis(salisilaldehiden)-1,2-bis(*m*-aminofenoksi)etan'ın Eldesi
3. Şekil 3.3. N,N'-Bis(salisilaldehiden)-1,2-bis(*m*-aminofenoksi)etan'ın UV spektrumu
- 4.Şekil3.4.N,N'-Bis(salisilaldehiden)-1,2-bis(*m*-aminofenoksi)etan'ın <sup>13</sup>C NMR spektrumu
5. Şekil3.5.N,N'-Bis(salisilaldehiden)-1,2-bis(*m*-aminofenoksi)etan'ın <sup>1</sup>H NMR spektrumu
6. Şekil3.6.N,N'-Bis(salisilaldehiden)-1,2-bis(*m*-aminofenoksi)etan'ın IR spektrumu
7. Şekil 4.1. 1,2 – MAS ligandı için Cu(II) ekstraksiyonuna sürenin etkisi
8. Şekil 4.2. AS ligandı için Cu(II) ekstaksiyonuna sürenin etkisi
9. Şekil 4.3. 1,2-MAS ligandı için pH'ın Cu(II) ekstraksiyonuna etkisi
10. Şekil 4.4. AS ligandı için pH'ın Cu(II) ekstraksiyonuna etkisi
11. Şekil 4.5. 1,2- MAS ligand konsantrasyonunun Cu(II) ekstraksiyonu üzerine etkisi
12. Şekil 4.6. AS ligand konsantrasyonunun Cu(II) ekstraksiyonu üzerine etkisi
13. Şekil 4.7 1,2-MAS ligandı için Cu(II) ekstraksiyonu üzerine L/M nin etkisi
14. Şekil 4.8. AS ligandı için Cu(II) ekstraksiyonu üzerine L/M nin etkisi
15. Şekil 4.9. 1,2-MAS ligandı için tuz konsantrasyonunun Cu(II) ekstraksiyonu üzerine etkisi
16. Şekil 4.10. AS ligandı için tuz konsantrasyonunun Cu(II) üzerine etkisi
17. Şekil 4.11. 1,2- MAS ligandının Cu(II) elüasyonu üzerine asit cinsi ve derişiminin etkisi
18. Şekil 4.12. AS ligandının Cu(II) elüasyonu üzerine asit cinsi ve derişiminin etkisi
19. Şekil 4.13. 1,2-MAS ligandı için pH'a Bağlı Olarak Ni(II),Pb(II),Co(II) ve Cd(II) iyonlarının Cu(II) ile ikili karışımlarının birlikte ekstraksiyonu
20. Şekil 4.14. AS ligandı için pH'a Bağlı Olarak Ni(II),Pb(II),Co(II) ve Cd(II) iyonlarının Cu(II) ile ikili karışımlarının birlikte ekstraksiyonu
21. Şekil 4.15. 1,2-MAS ligandı için Cu(II)'nin sulu fazın pH'ına bağlı olarak kloroform fazına ekstraksiyonu
22. Şekil 4.16. AS ligandı için Cu(II)'nin sulu fazın pH'ına bağlı olarak kloroform fazına ekstraksiyonu

## 9.ÖZGEÇMİŞ

15.08.1976 tarihinde Ankara'da doğdum. İlkokul öğrenimimi Manisa Salihli Altınordu İlkokulu'nda, ortaokul ve lise öğrenimimi ise Salihli Lisesi'nde tamamladım.2001 yılında Orta Doğu Teknik Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya Öğretmenliği Bölümü'nden mezun oldum. Aynı yıl Milli Eğitim Bakanlığı'nda İngilizce Öğretmeni olarak göreve başladım. Manisa ve Amasya'da çalıştım.2005 yılından bu yana Diyarbakır İlköğretim Okulu İngilizce Öğretmeni olarak görevime devam etmekteyim. Tuna SÖZCAN ile evliyim.