

T.C.
DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**N, N'- BİS(SALİSİLALDEHİDEN)-1,4-BİS
(*m, p* ve *o*-AMİNOFENOKSİ)BÜTAN' IN
SENTEZLENMESİ,
KARAKTERİZASYONU VE BAZI
METALLERİN EKSTRAKSİYONUNDA
UYGULANMASI**

DENİZ CEVİZİÇİ

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
(KİMYA ANABİLİM DALI)**

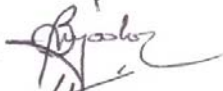


DİYARBAKIR

ŞUBAT-2006

T.C
DİCLE UNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ
DİYARBAKIR

Deniz CEVİZİÇİ tarafından yapılan bu çalışma , jürimiz tarafından Kimya
Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir

Jüri Üyesinin

<u>Ünvanı</u>	<u>Adı Soyadı</u>	
Başkan	: Prof. Dr. Recep ZİYADANOĞULLARI	
Üye	: Prof. Dr. Tahsin KILIÇOĞLU	
Üye	: Doç. Dr. Berrin ZİYADANOĞULLARI (Danışman)	

Yukarıdaki bilgilerin doğruluğunu onaylarım.

10.03/2006



Doç. Dr. Necmettin PİRİNÇÇİOĞLU

ENSTİTÜ MÜDÜRÜ

(MÜHÜR)

TEŞEKKÜR

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

Yüksek Lisans Öğrenimim esnasında tez konumun seçilmesinde, gerekli literatürlerin temininde ve sonuçların değerlendirilmesinde desteğini esirgemeyen, bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım değerli hocam Doç. Dr. Berrin ZİYADANOĞULLARI' na teşekkürlerimi saygılarımla sunarım.

Çalışmamda kullandığım ligandların sentezlenmesi esnasında yardımlarını gördüğüm Sayın Doç. Dr. Hamdi TEMEL' e teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar çalışmalarım esnasında bilgilerini, desteklerini ve güler yüzlerini esirgemeyen çalışma arkadaşlarım Arş. Gör. Remziye GÜZEL, Arş. Gör. İbrahim TEĞİN, Arş. Gör. İbrahim DOLAK ve Arş. Gör. Hüseyin ALKAN'a teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Çalışmamızı destekleyen DÜAPK' ne teşekkür ederiz.

Çalışmalarım süresince derin manevi desteğini gördüğüm Babam Hüseyin CEVİZİÇİ, Annem Saadet CEVİZİÇİ' ne, Nişanlım Dr. Aydın VAROLGÜNEŞ' e ve Kardeşim Cengiz CEVİZİÇİ' ne teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER.....	ii
AMAC.....	iv
ÖZET.....	v
SUMMARY.....	vii
1.GİRİŞ.....	1
1.1. Çözücü Ekstraksiyonunu Temelleri.....	2
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.....	11
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.....	16
1.5.1. Job Yöntemi.....	16
1.5.2. Eğim Oranları Yöntemi.....	16
1.5.3. Grafiksel Yöntem.....	17
1.6. Çözücü Ekstraksiyonunun Analitiksel ve Diğer Uygulamaları.....	18
1.6.1. Ayırma.....	18
1.6.2. Ön Deriştirme.....	19
2.ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	20
3.METARYAL ve YÖNTEM.....	27
3.1. Metaryal.....	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.....	27
3.1.3. Kullanılan Aletler.....	28
3.1.4. Ligand Sentezleri.....	28
3.1.4.1. 1,4-OAS Sentezi.....	28
3.1.4.2. 1,4-MAS Sentezi.....	31
3.1.4.2. 1,4-PAS Sentezi.....	34
4.BULGULAR.....	38
4.1. Optimum Ekstraksiyon Şartlarının Belirlenmesi.....	38
4.1.1. Sürenin Etkisi.....	38
4.1.2. pH 'nın Etkisi.....	41
4.1.3. L/M Oranının Etkisi.....	45
4.1.4. Asit Derişiminin Elüsyona Etkisi.....	48
4.1.5. Dağılma Oranı.....	51
5.SONUÇ ve TARTIŞMA.....	61
6.KAYNAKLAR.....	63
7.TABLO LİSTESİ.....	71
8.ŞEKİL LİSTESİ.....	73
9.ÖZGEÇMİŞ.....	75

AMAÇ

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 yönteme girişim yapan bir iyon bulunuyorsa veya çözelti analiz yöntemi için uygun özellikte değilse analiz edilecek metal ortamdan 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 bazları; N,N'-bis(salisilaldehiden)-1,4-bis(*o*-aminofenoksi)bütan, N,N'-bis(salisilaldehiden)-1,4-bis(*m*-aminofenoksi)bütan, N,N'-bis(salisilaldehiden)-1,4-bis(*p*-aminofenoksi)bütan sentezlenmiştir. Sentezlenen ligandların karakterizasyonu yapılmıştır. Sentezlenen ligandlarla Cu⁺², Co⁺², Ni⁺² iyonlarının çözücü ekstraksiyonu yöntemiyle sulu fazdan organik faza ekstraksiyonu ve birbirlerinden ayrılmalarındaki seçimlilikleri araştırılmıştır.

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 Cu^{+2} , Ni^{+2} ve Co^{+2} gibi katyonların hidrometalurjik yöntemlerle üretiminde de kullanılabilir. Endüstriyel amaçlı olarak, çözücü ekstraksiyonu yöntemiyle sulu fazdan metallerin geri kazanılmasında; aromatik β -hidroksi oksimler, alkil hidroksi kinolinler, karboksilik asitler ve aminler ligand olarak kullanılan bileşik türleri arasında gösterilebilir.

Bu çalışmada, yeni Schiff Bazları; N,N'-bis(salisilaldehid)-1,4-bis(*o*-aminofenoksi)bütan, N,N'-bis(salisilaldehid)-1,4-bis(*m*-aminofenoksi)bütan, N,N'-bis(salisilaldehid)-1,4-bis(*p*-aminofenoksi)bütan sentezlenmiştir. Sentezlenen ligandların yapısı; Elemental Analiz, UV-Vis, IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR gibi spektroskopik ölçümler ile karakterize edilmiştir.

Sentezlediğimiz ligandlar ile Cu^{+2} , Co^{+2} ve Ni^{+2} iyonlarının sulu çözeltiden organik çözücüye ekstraksiyonu ve birbirinden ayrılmaları incelenmiştir.

I Aşamada Sentezlenen ligandlar ile metal iyonlarının ekstraksiyonu üzerine zamanın etkisi incelenmiştir. Ekstraksiyon zamanının etkisi 15, 30, 45, 60, 120 ve 180 dakika arasında seçilen ekstraksiyon süreleri ile çalışılmıştır. Ekstraksiyondan sonra sulu fazda kalan metal iyonlarının derişimleri AAS ile ölçülmüş ve ekstrakte edilen metal yüzdeleri hesaplanmıştır.

II Aşamada metal iyonlarının 1,4-OAS [N,N'-bis(salisilaldehid)-1,4-bis(*o*-aminofenoksi)bütan], 1,4-MAS [N,N'-bis(salisilaldehid)-1,4-bis(*m*-aminofenoksi)bütan], 1,4-PAS [N,N'-bis(salisilaldehid)-1,4-bis(*p*-aminofenoksi)bütan] ligandları ile ekstraksiyonunda pH'nın etkisini incelemek için sulu fazın pH'ı 2-10 aralığında değiştirilmiştir. Ortamın pH'ını ekstraksiyon süresince sabit tutmak için asetik asit-sodyum asetat ve sodyum karbonat-sodyum bikarbonat tampon çözeltileri kullanılmıştır.

Ekstraksiyon sonrası sulu fazda kalan Cu(II), Co(II) ve Ni(II) iyonlarının derişimi AAS ile ölçülmüş ve ekstrakte edilen Cu(II), Co(II) ve Ni(II) yüzdeleri hesaplanmıştır.

III Aşamada her bir ligandın Cu(II), Co(II) ve Ni(II) iyonlarının ekstraksiyonu üzerine organik fazın derişiminin sulu fazın derişimine oranı incelenerek optimum L/M oranı tespit edilmiştir. Ekstraksiyon sonrası sulu fazda kalan metal iyonlarının derişimi AAS ile ölçülmüş ve ekstrakte edilen metal yüzdeleri hesaplanmıştır.

Organik faza alınan Cu(II), Co(II) ve Ni(II) iyonlarını organik fazdan sıyırmak için değişik derişimlerde hazırlanan Hidroklorik asit çözeltileri kullanılmıştır. Ayrıca 0,05 M EDTA ile de Cu^{+2} , Co^{+2} ve Ni^{+2} iyonlarının elüasyonunun tamamen yapıldığı tespit edilmiştir.

Ekstraksiyon deneyleri sonucunda denklem (1.54)'den yararlanarak pH'a karşı LogD_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 $\text{Cu}^{+2}/\text{Co}^{+2}$ ve $\text{Cu}^{+2}/\text{Ni}^{+2}$ 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 Cu^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} by means of hydrometallurgical methods in industry.

In industry, the recovery of metals from aqueous phase by solvent extraction method, aromatic β -hydroxy oximes, alkyl hydroxy quinolines, carboxylic acids and amines is an example among compounds used as a ligands.

In this study new Schiff Bases; N,N'-Bis(salicylaldehyde)-1,4-bis-(*o*-aminophenoxy)butane, N,N'-Bis(salicylaldehyde)-1,4-bis-(*m*-aminophenoxy)butane, N,N'-Bis(salicylaldehyde)-1,4-bis-(*p*-aminophenoxy)butane, were synthesized.

The structure of ligands were confirmed by spectroscopic methods such as UV, IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR.

The aim of this thesis was to investigate, the extraction of Cu^{+2} , Co^{+2} and Ni^{+2} ions from aqueous phase to organic phase by using the synthesised ligands. Therefore, to separate these ions from each other.

In the first step, the effect of time on ligand and metal ions extractions were investigated. 15, 30, 45, 60, 120 and 180 minutes were chosen in order to study the effect of time on the extraction. After the extraction process the concentrations of metal ions left in aqueous phase were measured by AAS and the percentages of metal was calculated.

In the second step, in order to investigate the effect of pH on the extraction of metal ions with 1,4-OAS, 1,4-MAS and 1,4-PAS ligand, the pH of aqueous phase was changed between 2-10. To keep the medium pH constant during the extraction time acetic acid-sodium acetate and sodium carbonate-sodium bicarbonate buffer solutions were used. After the extraction process, the concentrations of metal ions left in aqueous phase were measured by AAS the percentages of extracted Cu(II), Co(II) and Ni(II) were calculated.

In the third step, during the extraction of Cu(II), Co(II) and Ni(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 ions left in aqueous phase were measured by AAS and percentage of extracted metal ions were measured.

The different concentration of hydrochloric acid was used, in order to peel off Cu(II), Co(II) and Ni(II) ions from organic phase. More over, it was established that the elutions of Cu(II), Co(II) and Ni(II) were achieved with 0,05 M EDTA solutions.

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} and Cu^{+2}/Ni^{+2} was calculated from the dispersion ratio of metal between organic and aqueous phase.

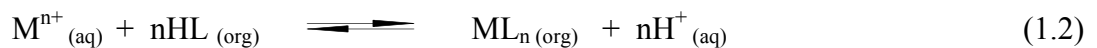
1. GİRİŞ

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 yada 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 Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{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 β -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 bir çok metal tuzları kuvvetli elektrolitlerdir. Kuvvetli elektrolitlerin sulu ortamdaki yüksek çözünürlüğü dielektrik sabitinin yüksek olmasından kaynaklanır. Önemli bir faktör de suyun iyonları sarmak için olan eğilimidir. Esas olarak bütün ekstraksiyon sistemlerinde metal iyonlarına koordine olmuş olan su moleküllerinin hepsi yada 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 dağılım 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 oranı 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 yanlıştta 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 yaklaşırmaların niteliğini anlamada faydalı olacaktır. Çözünen maddenin her bir fazdaki kimyasal potansiyeli Φ (kısmi molal serbest enerjisi) eşit olduğu zaman sabit sıcaklıkta ve basınçta dengeye ulaşır. Şöyleki,

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

1 ve 2 sırasıyla çözücü fazlarını gösterir. Φ 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 Φ^0 , hipotetiksel olarak ideal 1 molal çözeltilde çözünen maddenin kimyasal potansiyelini, m , molalite olarak çözünen maddenin derişimini ve γ , 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 Φ^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 yada 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 yada 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 çözücündeki 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) çözücünde 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 çözeltiden polar olmayan bir çözücüye alınmasında, sulu çözeltinin 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 değişimlerinin toplamalarının 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 oranınının 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 yada 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.

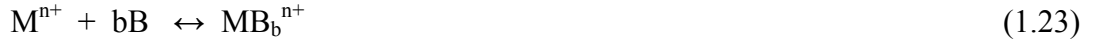
- a) Yüksüz kompleksin oluşması
- b) Ekstrakte edilebilir kompleksin dağılımı
- c) Organik fazdaki etkileşmeler

a) Yüksüz Kompleksin Oluşması

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



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



Burada B nötral tek yada çok dişli liganddır, 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 yada 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:



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



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



$$K_Z = [\text{MA}_Z] / [\text{MA}_{Z-1}^+] \cdot [\text{A}^-] \quad (1.32)$$



$$K_N = [\text{MA}_N^{Z-N}] / [\text{MA}_{N-1}^{Z-N-1}] \cdot [\text{A}^-] \quad (1.34)$$

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 β_n kullanılabilir.



$$\beta_n = [\text{MA}_n] / [\text{M}] \cdot [\text{A}]^n \quad (1.36)$$

Üstteki eşitliklerde β_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_z Tipi Kompleksler : Metal iyonu ve lipofilik organik asit arasında oluşan nötral komplekslerdir. Bu sınıf metal organik şelat bileşiklerinin büyük bir kısmını içerir.

3. ML_zB_b Tipi Kompleksler : Metal iyonu ve ligantlar 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^{z-n}) ve daha büyük organik katyon (genellikle tek yüklü, RNH^+) dan oluşan iyon çiftleri $(RNH)_n ML_n$ olarak ekstrakte edilir.

5. Diğer Ekstrakte Edilebilir Kompleksler : Örneğin klatrat bileşikleri

1.4.1. MX_n 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_4 , OsO_4 , $GeCl_4$, $AsCl_3$, $SbCl_3$ ve $HgCl_2$ gibi moleküler bileşikler girer. Bu metaller bir organik ekstraktanta gerek olmadan ekstrakte edilebilir [1].

1.4.2. MA_z 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_z farzedilirse



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

K_{DC} yüksüz kompleksler için dağılıma sabitidir. D_M metalin dağılıma oranı

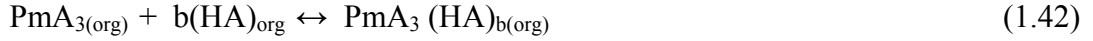
$$D_M = \frac{[MA_{Z}]_{(org)}}{[M] + [MA] + \dots [MA_{Z}] + \dots [MA_N]} \quad (1.40)$$

$$D_M = K_{DC} \beta_Z [A]^Z / \sum_0^N \beta_N [A]^N \quad (1.41)$$

Bu tip kompleksler iki tür olabilir;

1) MA_z tipi komplekslerde metal iyonu koordine olarak A⁻ ile doymuştur. Örnek olarak Cu(II)'nin asetilaseton ve tiyoniltrifloroaseton ile olan kompleksleri verilebilir¹.

2) MA_z(HA)_b(H₂O)_w şeklinde gösterilen nötral MA_z kompleksi koordinasyon olarak doymamışsa HA yada su molekülleriyle doyabilir. Bu tip komplekslere asetilaseton ile Pm(III)'ün kompleksleri verilebilir [1].

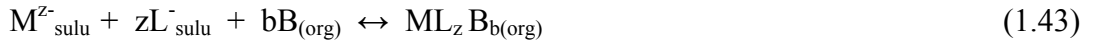


Bir uçtan daha fazla uçtan metal iyonuna bağlanabilen ligantlar şelat bileşikleri oluşturur. Eğer bir ligand iki uçtan bağlanırsa iki dişli (bidentat), üç uçtan bağlanırsa (tridentat) gibi isimlendirilir. Örneğin etilen diamin iki azot atomundan $H_2N-C_2H_4-NH_2$ bağlandığı için iki dişli, etilen diamin 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 ligantlar 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 yada 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 yada 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 iyonuyla birleşerek yüksüz çözünen türler oluşturur [1].

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



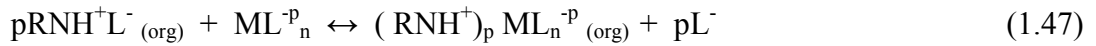
X^- , inorganik anyondur. İyon çiftleri hidrofobiktir ve organik çözücüde yüksek çözünürlüğe sahiptirler. Sudaki çözünürlüğü azdır fakat sulu fazdaki diğer iyonlara karşı X^- anyonunu değiştirebilirler.



Bu reaksiyonun denge sabiti şu sırada azalır ,

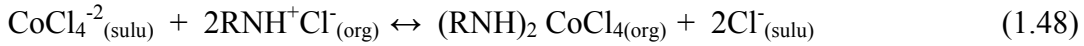


Tersiyer ve kuaterner aminler, RN, oda sıcaklığında viskoz sıvılardır ve polar olmayan çözücülerde tamamen çözünürler fakat suda çözünmezler. Organik çözücülerde RNH^+X^- iyon çiftinin çözünürlüğü zincir uzunluğuna ve X^- ye bağlıdır. Anyonlar (X^- yada L^-) anyonik metal kompleksleri ile yer değiştirebilir.



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

Co ' ın ekstraksiyonu için



Negatif yüklenmiş metal kompleksleri sıvı anyon değiştirciler 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 değiştirciler 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 yada 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 çözeltilisi 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 gerçekleşmesi sağlanır. Böylece $[M] \ll m[M_mL_a]$ olacağı için

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

olur. Beer kanununa göre

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

olur. C_M ' e karşı A_1 grafiğe geçirildiği zaman doğrunun eğimi $\varepsilon b/m$ 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

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

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

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

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)₂ olarak bulunmuştur [8].

1.5.3.Grafiksel Yöntem

Dağılma denklemi $y = a_0 + a_1x$ 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 dengesi 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 yöntemleri 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],

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

Burada D , sulu ve organik faz arasında x çözüneninin dağılım 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 Deriştirme

Analizi yapılacak örneklerde analitiksel yöntemle tayin edilemeyecek kadar küçük derişimlerde bulunan elementleri analitiksel yöntemle ölçülebilecek seviyeye getirebilmek için bir çok ön deriştirme 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 ön deriştirme daha küçük miktarlarda örneklerin kullanımını, yöntemin basitleşmesini ve analizlerin doğruluğunu artırır [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-hidroksiqinolin 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-qinolinol 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 borat 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 metallereinden ayrılmasına izin vermektedir [17]. Trifenilfosfin 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 çözeltilereinden 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 metallereinden 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 çözeltilereinden çinko ve

kadmiyumu çözücü ekstraksiyonu ile ayırabilmek için Aliquat 336' nın 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 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 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 şiddete $25^{\circ}C$ 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_22HR 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 piridinin 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 yada 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'in 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) bileşiğini oluşturur [40].

Tert-butylbenzo-15-crown-5(tBB15C5),tert-butilsiklohegzan-15-crown-5(tBC15C5) kullanarak Mn^{2+} nin ekstraksiyonunda organofolik katyon değiştirici olarak didodesilnaftalen sülfonikasit (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) kationlarının 2-(2-benzoksiazolil)malonaldehit ve 2-(2-benzoksiazolil)siyanoasetaldehit ekstraktantı ile MIBK içine dağılımı incelenmiş ve çalışılan ligandın dissosiasyon ve dağılıma 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 ön deriştirilmiştir [45]. Deniz suyu örneklerindeki ng/L derişimlerdeki bakır, kadmiyum, nikel ve çinkonun ditizon ile kloroform içine ekstrakte edilmesi ve daha sonra nitrik asit ile ön deriştirilmesi incelenmiş; Cu pH 2' de, Cd ve Zn pH 7,7' de ekstrakte edilmiş ve Nikeli 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 HNO₃ 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_3 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 ön deriştirmek için aktiflenmiş alumina kullanılmış ve sonra 2 M HNO_3 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 H₂O₂ 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 çözüldükten 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 çözülmüş 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-SO₂R) 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 çalışılmışlardır. Bazı metal katyon türleri için seçici ekstraksiyon reaktifleri olarak belirlenen ligandlar; 8-(p-toluensülfonamido)quinoline, 8-(1-oktansülfonamido)quanoline ve N,N'-disalicylideneethylenediamine (H₂ salen) ve benzerleri gibi dört dişli dianyonik fenolik di schiff bazlarıdır. Bunlar kolay sentezlenen ve yapısal sertliğe sahip iyi bilinen ligandlardır. Aynı zamanda H₂ salen'in nitro substituent türevlerini lantanitler' in karşılıklı ayırımı için kullanımı da çalışılmıştır. H₂ 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 H₂ salen'in sülfonamid tipi türevlerinin doğası araştırılmıştır (64).

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan Reaktifler

Çalışmalar boyunca analitik saflıkta maddeler kullanılmıştır. Metal katyonlarının stok çözeltileri için kullanılan tuzlar Tablo 3.1’ de verilmiştir. Bütün deneylerde sabit iyonik şiddet elde etmek için 0,1 M Potasyum nitrat kullanılmıştır.

Tablo 3.1. Analizlerde kullanılan metal tuzları

METAL	METAL TUZU	MARKASI
Cu(II)	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	MERCK
Co(II)	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	MERCK
Ni(II)	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	MERCK

3.1.2. Kullanılan Çözeltiler

3.1.2.1. Metal Stok Çözeltileri

Tablo 3.1’ de verilen tuzlar kullanılarak 10^{-2} M metal kayonlarının stok çözeltileri hazırlanmıştır.

3.1.2.2. Ligand Çözeltileri

Kloroform kullanılarak 10^{-3} M derişimde 1,4-OAS, 1,4-MAS, 1,4-PAS ligand çözeltileri hazırlanmıştır.

3.1.2.3. Tampon Çözeltiler

Sulu fazın pH’ ının ayarlanması için tampon çözeltiler kullanılmıştır (asetik asit / sodyum asetat ve sodyum karbonat / sodyum bikarbonat) pH 3-5 tamponları CH_3COOH

ve NaCH_3COO ' dan pH 8,3-10 tamponları Na_2CO_3 ve NaHCO_3 kullanılarak hazırlanmış ve bu çözeltilerin pH' ları pH-metreden ölçülmüştür.

3.1.3. Kullanılan Aletler

AAS ölçümleri için hava-asetilen alevli AA 929 Unicam spektrometre kullanılmıştır. Analizler için o metale ait oyuk katot lambaları ve zemin düzeltmesi için döteryum lambası kullanılmıştır. Absorbans ölçümleri 1 cm kuartz hücreli ve 200-1100 nm arasında ölçüm alabilen Shimadzu UV-160-Vis Spektrofotometre ile yapılmıştır. pH ölçümleri için NEL 890 pH metre kullanılmıştır. $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ ölçümleri NMR Bruker Avance spektrometre ile Ortadoğu Teknik Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya bölümünde alınmıştır. IR ölçümleri için ATİ UNICAM MATTSON 1000 FTIR Spektrometresi kullanılmıştır. Erime noktası ölçümleri için GALLENKAMP marka erime noktası tayin cihazı kullanılmıştır. Bütün ekstraksiyonlar 100 mL' lik kapaklı cam erlenler içinde sabit sıcaklıkta (25 °C) magnetik karıştırıcı kullanılarak yapılmıştır.

3.1.4. Ligand Sentezleri

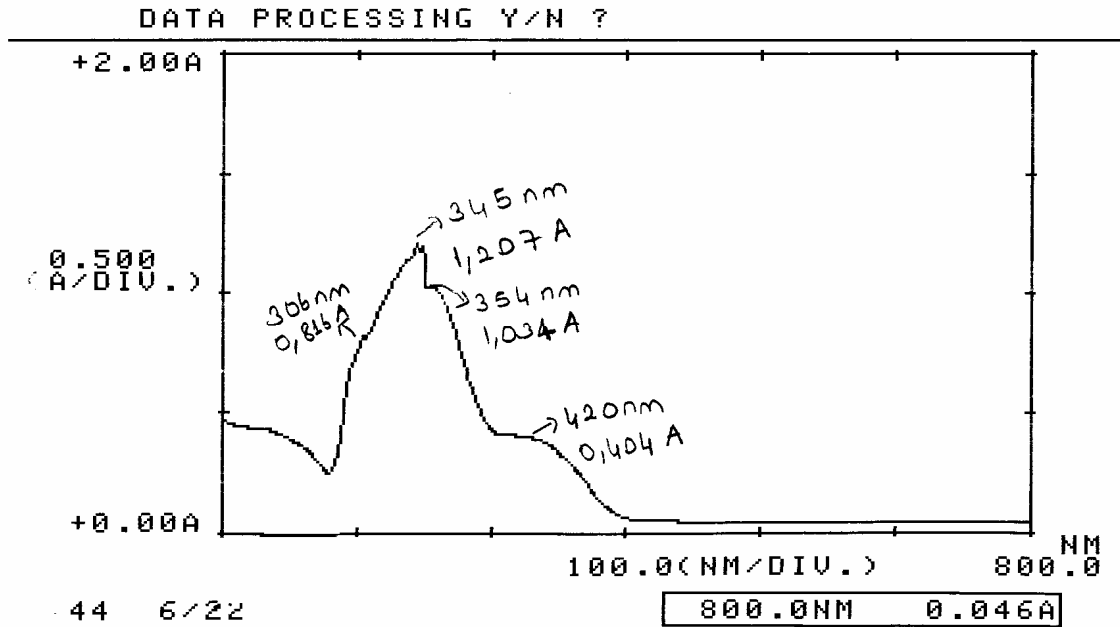
3.1.4.1. 1,4-OAS Sentezi

$\text{N,N}'$ -Bis(salisilaldehid)-1,4-bis(*o*-aminofenoksi)bütan bileşiği aşağıda verilen yöntemle sentezlenmiştir.

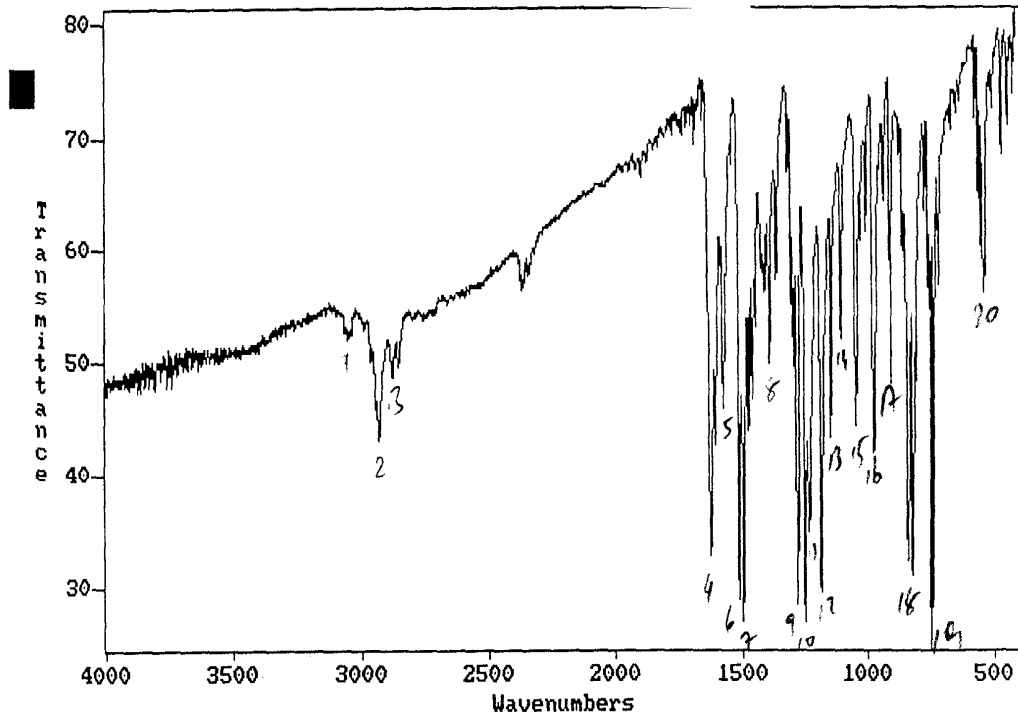
14 g. K_2CO_3 65 mL DMF de çözüldü ve 28 g *o* nitro fenol 45 mL DMF de çözdükten sonra karıştırılarak reaksiyon başlatıldı. 11.8 mL 1,4 dibromo bütan 10 mL DMF çözüldü ve damla damla diğer çözeltilere ilave edilerek reaksiyon başlatıldı ve 10 saat 150 °C de karıştırıldı. Daha sonra 250-300 mL saf su ilave edilerek difrizde soğumaya bırakıldı. Vakumda süzüldü. 225 mL etil alkol ve 75 mL DMF karışımında difrizde kristallendirildi. Vakumda soğuk alkolle yıkanarak süzüldü ve kurumaya bırakıldı. Böylece 1,4-bis(*o*-nitro fenoksi)bütan sentezlenmiş oldu. Bu maddeden 16.6 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. Süzüntü alkolden kristallendirildi. Böylece 1,4-bis (*o*-amino fenoksi)bütan sentezlendi. 2.44 g (20 mmol) salisilaldehit 250 mL’lik tek boyunlu balonda 10 mL mutlak alkolde çözüldü. 2.72 g (10 mmol) 1,4-bis(*o*-amino fenoksi)bütan 40 mL mutlak alkolde çözüldü ve salisil aldehit damla damla ilave edildi, 80 °C’de 2 saat geri soğutucu altında reflaks edildi. Süzülerek DMF’de kristallendirildi. Böylece N,N'-Bis(salisilaldehiden)-1,4-bis(*o*-aminofenoksi)bütan sentezlenmiş oldu . E.N. 165-166 °C, koyu sarı.

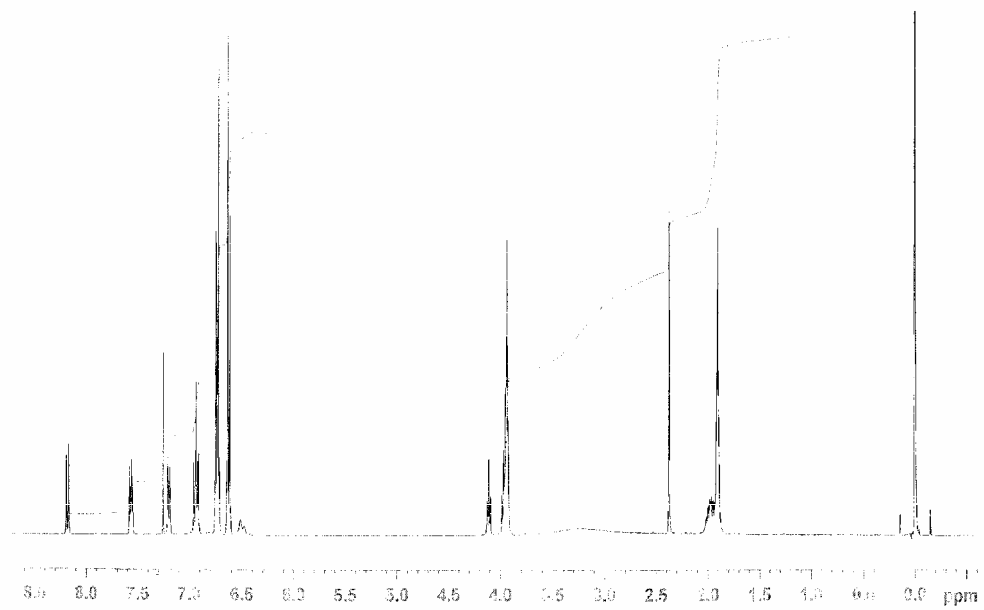
Karakteristik IR bandları (KBr cm^{-1}): 3056(arom., C-H), 2935, 2884 (alif., C-H), 1625(-C=N), 1252(fenil., C-O). Karakteristik $^1\text{H-NMR}$ spektrumları (ppm, DMSO- d_6) : $\delta = 2,00$ (p, 4H, -CH₂, J= 4 Hz), $\delta = 4,1$ (t, 4H, -OCH₂, J=4,2 Hz), $\delta = 6,6-7,2$ (m, 16H, aromatic H), $\delta = 3,95$ (s, 2H, -OH,), $\delta = 8.16$ (d, 2H, -CH=N, J=3.0 Hz) ppm Karakteristik ^{13}C NMR spektrumları (ppm, in DMSO- d_6) C1: 26.0 ppm, C2: 68,3ppm, C3: 139.9 ppm, C4: 114.4 ppm, C5: 125.5 ppm, C6: 115.7 ppm, C7: 116.4 ppm, C8: 129.5 ppm, C9: 164 ppm, C10: 115 ppm, C11: 125.9 ppm, C12: 114.9 ppm, C13: 127.3 ppm, C14: 114.9 ppm, C15: 152.2 ppm. Karakteristik UV-Vis spektrumları (λ_{max}): 304, 342, 354, 420 nm.



Şekil 3.1: N,N' -Bis(salisilaldehiden) -1,4-bis(*o*-aminofenoksi)bütanın UV Spektrumu

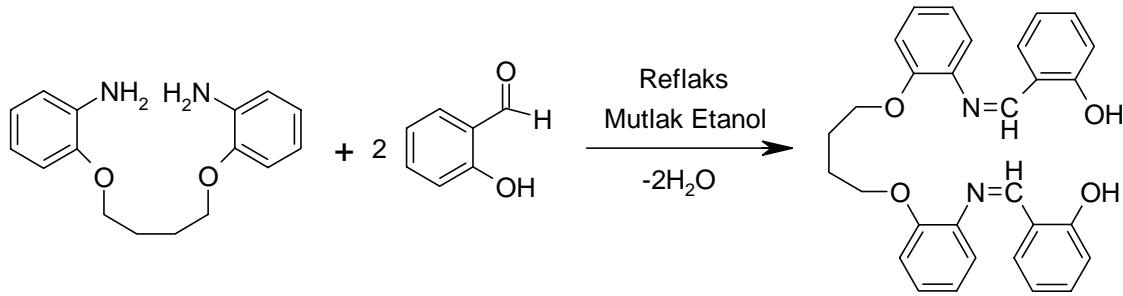


Şekil 3. 2: . N,N' -Bis(salisilaldehiden) -1,4-bis(*o*-aminofenoksi)bütannın IR Spektrumu



Şekil 3. 3: . N,N' -Bis(salisilaldehiden) -1,4-bis(*o*-aminofenoksi)bütannın ^1H NMR Spektrumu

Ligand	M.A.	E.N. (°C)	Yield (%)	Elemental Analiz		
				hesaplanan (bulunan), %		
				C	H	N
Ligand (H ₂ L) (açık sarı) C ₃₀ H ₂₈ N ₂ O ₄	480.00	165-166	78.0	75.00 (75.40)	5.83 (5.50)	5.83 (5.60)



Şekil 3.4: N,N' -Bis(salisilaldehiden) -1,4-bis(o-aminofenoksi)bütanın Eldesi

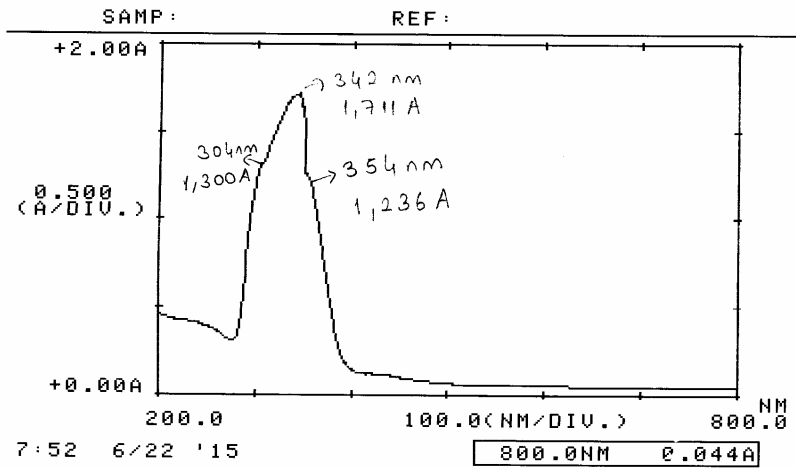
3.1.4.2. 1,4- MAS Sentezi

N,N'-Bis(salisilaldehiden)-1,4-bis(*m*-aminofenoksi)bütan bileşiği aşağıda verilen yöntemle sentezlenmiştir.

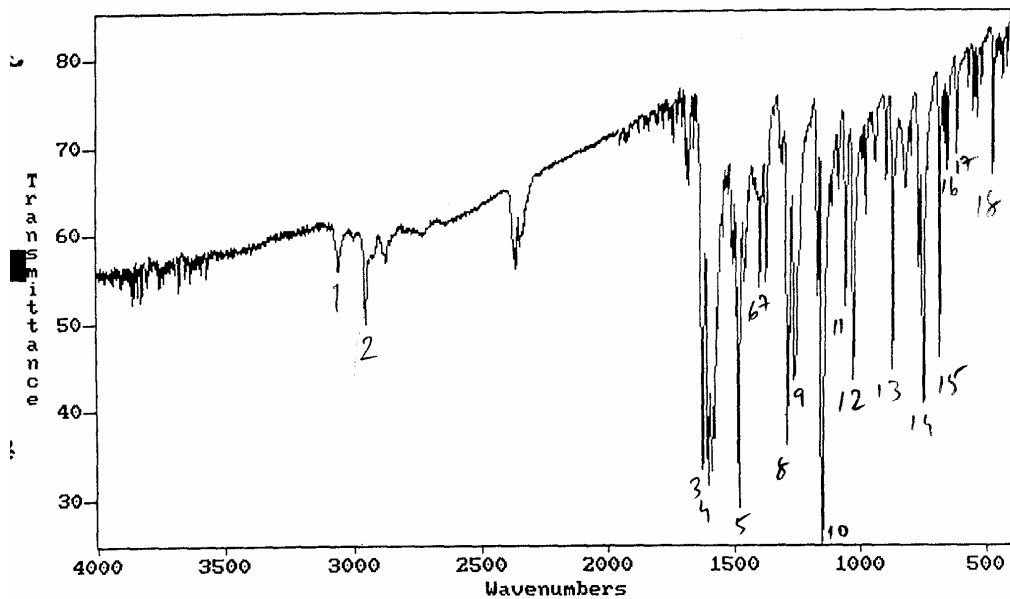
14 g. K₂CO₃ 65 mL DMF ilave edilerek çözüldü ve 28 g *m*-nitro fenol 45 mL DMF de çözünerek karıştırıldı. 11.8 mL 1,4 dibromo bütan maddesi 10 mL DMF de çözüldü ve damla damla diğer çözeltiye aktarıldı ve reaksiyon 10 saat süre ve 150 °C'de reflax edildi. Daha sonra 250-300 mL saf su ilave edilerek difrizde soğumaya bırakıldı. Vakumda süzüldü. 225 mL etil alkol ve 75 mL DMF karışımında difrizde kristallendirildi. Vakumda soğuk alkolle yıkanarak süzüldü ve kurumaya bırakıldı. Böylece 1,4-bis(*m*-nitro fenoksi)bütan sentezlenmiş oldu. Bu maddeden 16.6 g alınarak (1,4-bis(*m*-nitro fenoksi)bütan) 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. Süzüntü alkolden kristallendirildi. Böylece 1,4-bis (*m*-aminofenoksi)bütan sentezlendi. 2.44 g (20 mmol) salisilaldehit 250 mL'lik tek boyunlu balonda 10 mL mutlak alkolde çözüldü. 2.72 g (10 mmol) 1,4- bis(*m*-aminofenoksi)bütan maddesi 40 mL mutlak alkolde

çözüldü ve birbirine 80 °C’de geri soğutucu altında 2 saat reflax edildi. Süzülen katı madde DMF ‘den kristallendirildi. Böylece N,N'-Bis(salisilaldehiden)-1,4-bis(*m*-aminofenoksi)bütan sentezlenmiş oldu . E.N. 167-168 °C, açık sarı.

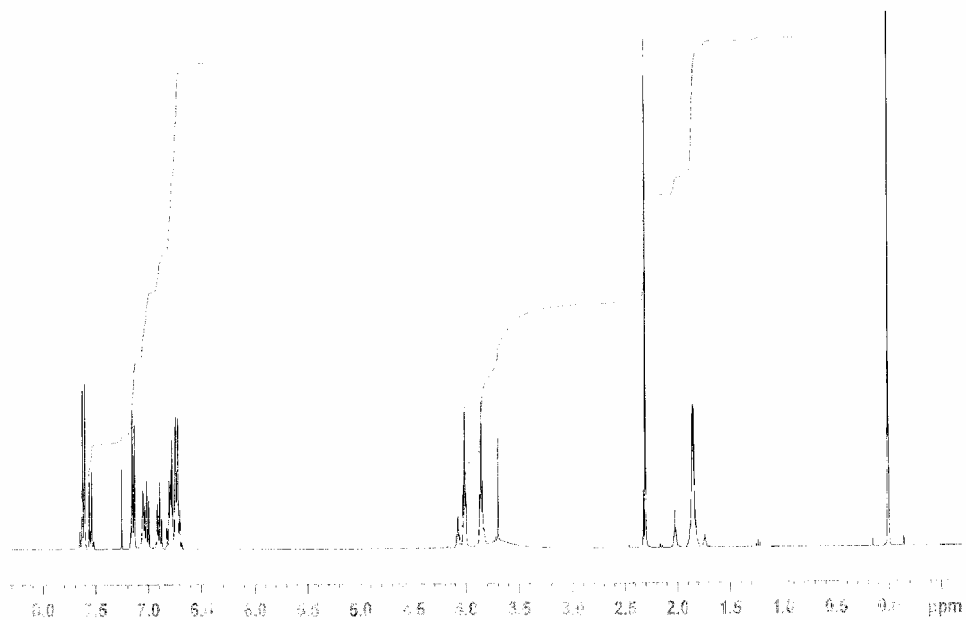
Karakteristik IR bandları (KBr cm^{-1}): 3056(arom., C-H), 2935 (alifatik., C-H), 1625 (-C=N), 1252 (fenil., C-O). Karakteristik $^1\text{H-NMR}$ spektrumları (ppm, DMSO- d_6) : δ = 1.83 (p, 4H, - CH_2 , J= 3 Hz), δ = 4.0 (t, 4H, - OCH_2 , J=6 Hz), δ = 6.5-7.6 (m, 16H, aromatic H), δ = 3.7 (s, 2H, -OH), δ = 7.7 (s, 2H, - $\text{CH}=\text{N}$) ppm. Characteristic ^{13}C NMR spectra (ppm, in DMSO- d_6) C1: 25.9 ppm, C2: 67.6 ppm, C3: 146.4 ppm, C4: 111.4 ppm, C5: 143.6 ppm, C6: 115.2 ppm, C7: 125.3 ppm, C8: 115.1 ppm, C9: 148.8 ppm, C10: 121.1 ppm, C11: 136.5 ppm, C12: 118.5 ppm, C13: 129,3 ppm, C14: 126,0 ppm, C15: 127.1 ppm, Karakteristik UV-Vis spektrumları (λ_{max}): 304, 342, 354 nm.



Şekil 3. 5: N,N' -Bis(salisilaldehiden)-1,4-bis(*m*-aminofenoksi)bütanın UV Spektrumu

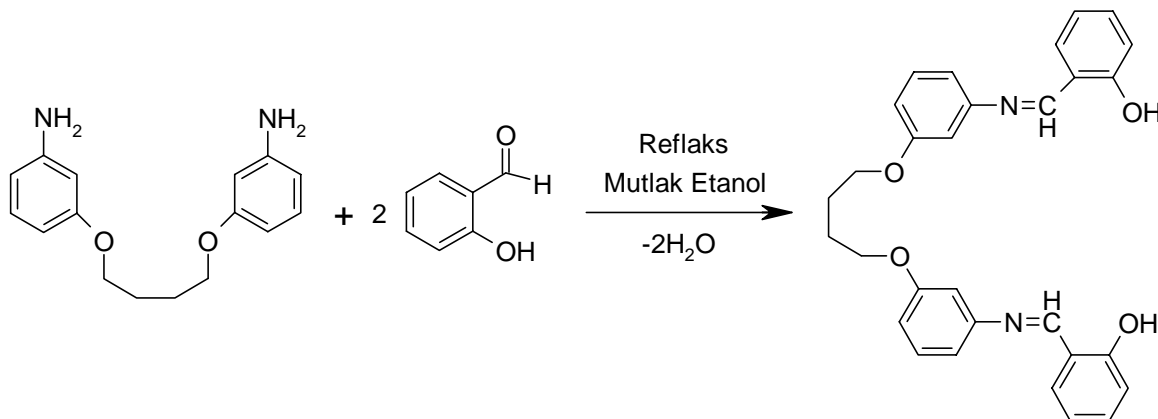


Şekil 3.6: N,N' -Bis(salisilaldehiden)-1,4-bis(*m*-aminofenoksi)bütannın IR Spektrumu



Şekil 3.7: N,N' -Bis(salisilaldehiden)-1,4-bis(*m*-aminofenoksi)bütannın NMR Spektrumu

Ligand	M.A.	E.N. (°C)	Yield (%)	Elemental Analiz		
				hesaplanan (bulunan), %		
				C	H	N
Ligand (H ₂ L) (açık sarı) C ₃₀ H ₂₈ N ₂ O ₄	480.00	167-168	80.0	75.00 (75.50)	5.83 (5.40)	5.83 (5.70)



Şekil 3.8: N,N' -Bis(salisilaldehiden)-1,4-bis(m-aminofenoksi)bütanın Eldesi

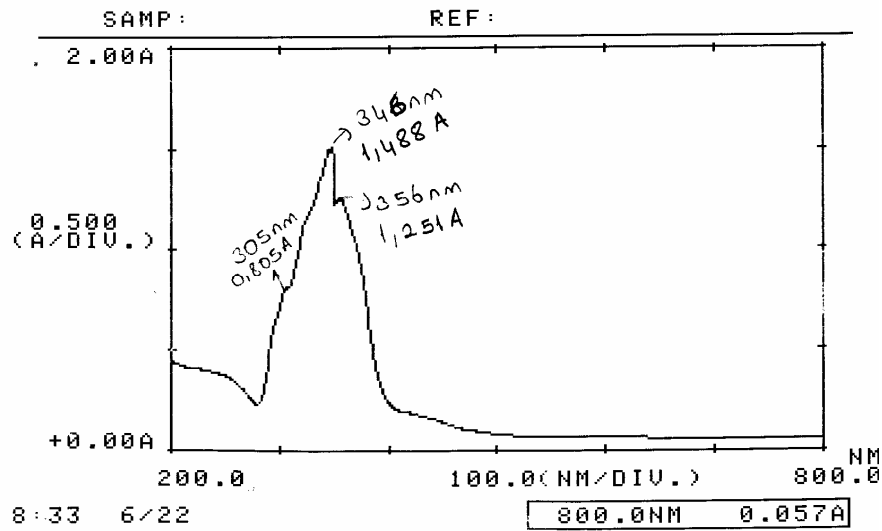
3.1.4.3. 1,4-PAS Sentezi

N,N'-Bis(salisilaldehiden)-1,4-bis(p-aminofenoksi)bütan bileşiği aşağıda verilen yöntemle sentezlenmiştir.

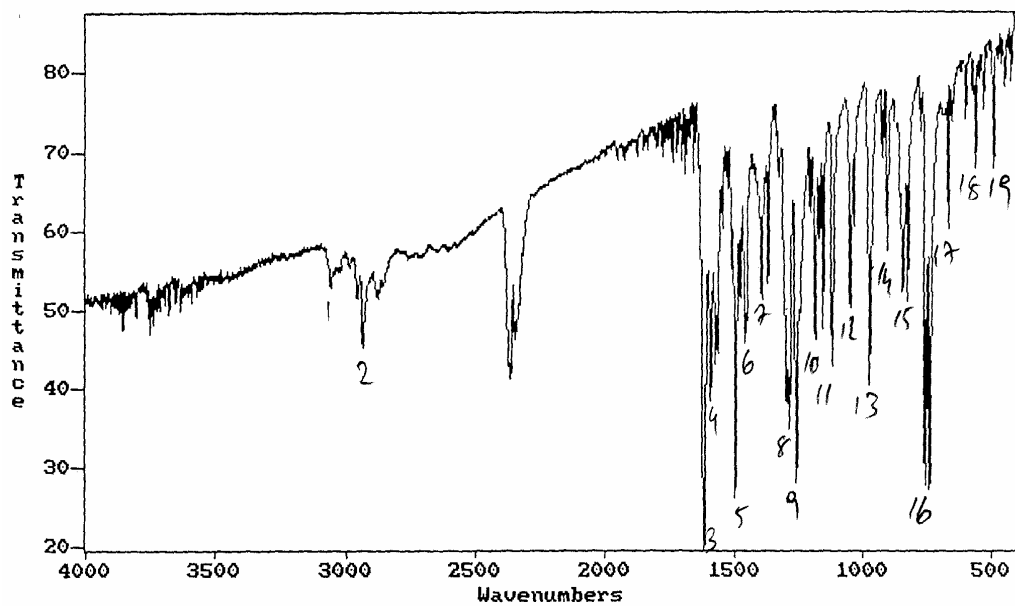
14 g K₂CO₃ 65 mL DMF de ve 28 g p nitro fenol 45 mL DMF ilave edilerek çözüldü ve birbirleri ile karıştırılarak reaksiyon başlatıldı. 11.8 mL 1,4 dibromo bütan 10 mL DMF de çözüldü ve çözeltimize damla damla ilave edildi. Bütün çözeltiler 10 saat 150°C'de karıştırıldı. Daha sonra 250-300 mL saf su ilave edilerek difrizde soğumaya bırakıldı. Vakumda süzüldü. 225 mL etil alkol ve 75 mL DMF karışımında difrizde kiristallendirildi. Vakumda soğuk alkolle yıkanarak süzüldü ve kurumaya bırakıldı. Böylece 1,4-bis(p-nitro fenoksi)bütan sentezlenmiş oldu. Bu maddeden 16.6 g. 1,4- bis(p-nitro fenoksi) bütan 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 relaks edildi ve süzüldü.

Süzüntü alkolden kristallendirildi. Böylece 1,4-bis(*p*-amino fenoksi)bütan sentezlendi. 2.44 g (20 mmol) salisilaldehit 250 mL'lik tek boyunlu balonda 10 mL mutlak alkolde çözüldü. 2.72 g (10 mmol) 1,4- bis(*p*-amino fenoksi)bütan 40 mL mutlak alkolde çözüldü ve birbirine 80 °C'de 2 saat karıştırıldı. Daha sonra geri soğutucu altında reflaks edildi. Süzülerek DMF' den kristallendirildi. Böylece N,N'-Bis(salisilaldehiden)-1,4-bis(*p*-aminofenoksi)bütan sentezlenmiş oldu . E.n. 201- 202 °C, açık sarı.

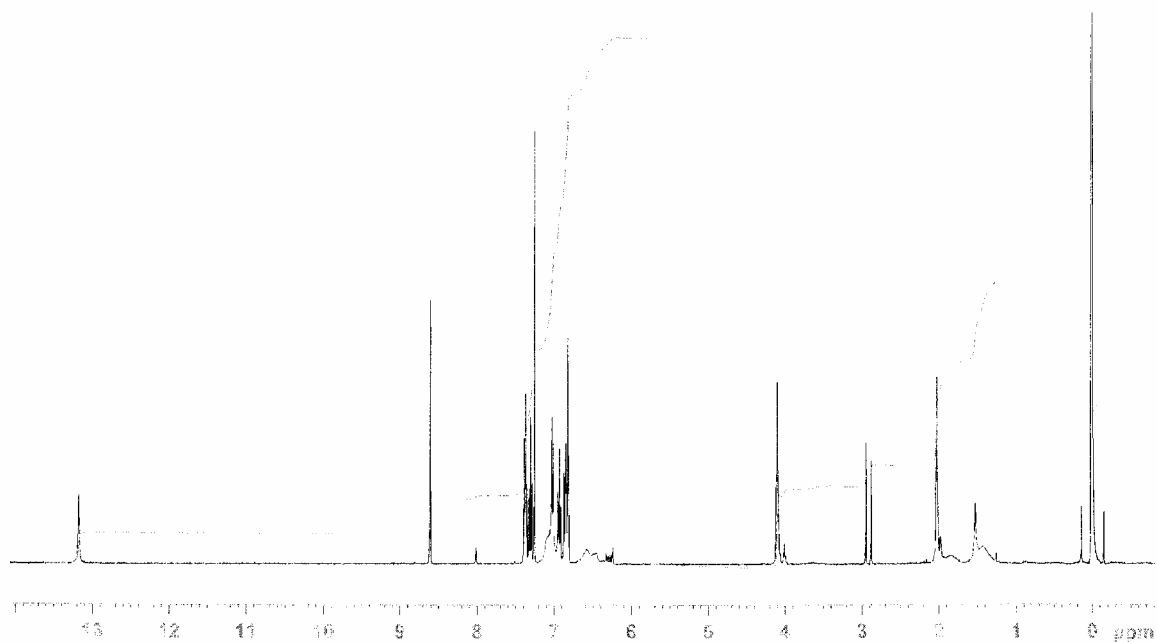
Karakteristik IR bandları (KBr cm^{-1}): 3056(arom., C-H), 2935, (alif., C-H), 1618(-C=N), 1259(fenil., C-O). karakteristik $^1\text{H-NMR}$ spektrumları (ppm, DMSO- d_6) : $\delta = 2,05$ (p, 4H, - CH_2 , J= 4.5 Hz), $\delta = 4,1$ (t, 4H, - OCH_2 , J=5.8 Hz), $\delta = 6.8\text{---}7.5$ (m, 16H, aromatic H), $\delta = 13.2$ (s, 2H, -OH), $\delta = 8.6$ (s, 2H, - $\text{CH}=\text{N}$) ppm. Karakteristik ^{13}C NMR spektrumları (ppm, DMSO- d_6) C1: 26.0 ppm, C2: 67.6 ppm, C3: 153.9 ppm, C4: 107.6 ppm, C5: 130.1 ppm, C6: 149.9 ppm, C7: 130.1 ppm, C8: 107.6 ppm, C9: 162.7 ppm, C10: 117 ppm, C11: 161.2 ppm, C12: 113 ppm, C13: 133.2 ppm, C14: 119.0 ppm, C15: 132.3 ppm. Karakteristik UV-Vis spectra (λ_{max}): 305, 346, 356 nm.



Şekil 3.9: N,N' -Bis(salisilaldehiden) -1,4-bis(*p*-aminofenoksi)bütanın UV Spektrumu

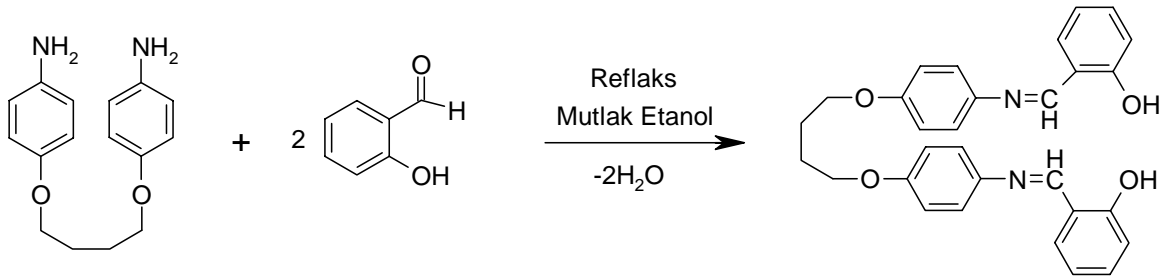


Şekil 3.10: N,N' -Bis(salisilaldehyden) -1,4-bis(*p*-aminofenoksi)bütanın IR Spektrumu



Şekil 3.11: N,N' -Bis(salisilaldehyden) -1,4-bis(*p*-aminofenoksi)bütanın NMR Spektrumu

Ligand	M.A.	E.N. (° C)	Yield (%)	Elemental Analiz hesaplanan (bulunan), %		
				C	H	N
Ligand (H ₂ L) (açık sarı) C ₃₀ H ₂₈ N ₂ O ₄	480.00	201-202	85.0	75.00 (75.40)	5.83 (5.55)	5.83 (5.65)



Şekil 3. 12: *N,N'* -Bis(salisilaldehiden) -1,4-bis(*p*-aminofenoksi)bütanın Eldesi

4. BULGULAR

4.1. Optimum Ekstraksiyon Şartlarının Belirlenmesi

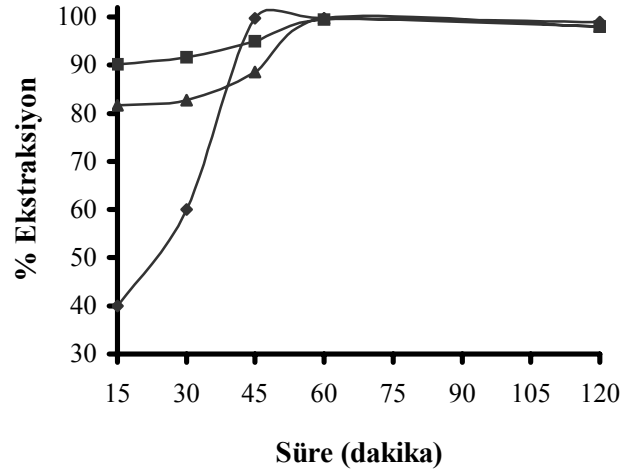
4.1.1. Sürenin Etkisi

1,4-OAS, 1,4-MAS, 1,4-PAS ligandları ile Cu(II), Co(II), Ni(II) iyonlarının ekstraksiyonu üzerine sürenin etkisi incelenerek her ligand için optimum süre tespit edildi. 15, 30, 45, 60, 120 ve 180 dakika arasında seçilen ekstraksiyon süreleri incelenmiştir.

1,4-OAS ligandı için; $[Cu^{+2}] = 10^{-4}$ M, $[Co^{+2}] = 10^{-4}$ M, $[Ni^{+2}] = 10^{-4}$ M, sıcaklık = 25 °C, L= 10^{-3} M, L/M= 4, I= 10^{-1} M KNO₃ ve sırasıyla pH= 7.4 ve 9.2 alınmıştır. Ekstraksiyon sonrası sulu fazda kalan Cu(II), Co(II), Ni(II) derişimi AAS ile ölçülmüş ve ekstrakte edilen Cu(II), Co(II), Ni(II) yüzdeleri hesaplanmıştır (Tablo 4.1, Şekil 4. 1).

Tablo 4.1. 1,4-OAS Ligandı için Cu(II), Co(II) ve Ni(II) ekstraksiyonu üzerine sürenin etkisi (n=3)

Süre(dakika)	% Ekstraksiyon Cu	% Ekstraksiyon Co	% Ekstraksiyon Ni
15	40.0	90.2	81.7
30	60.0	91.7	82.7
45	99.8	94.9	88.6
60	99.8	99.5	99.8
120	99.0	98.0	98.0

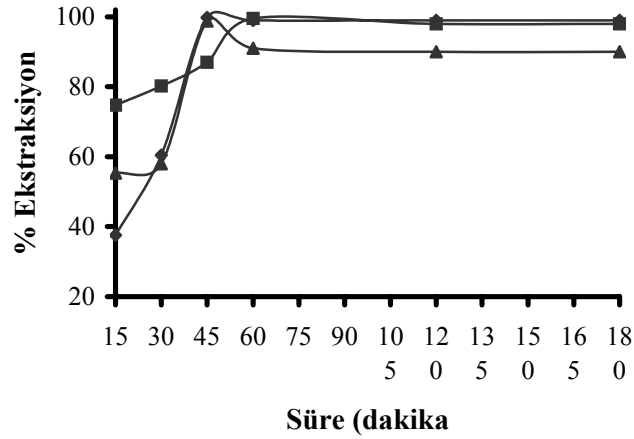


Şekil 4.1. 1,4-OAS Ligandı için Cu(II), Co(II) ve Ni(II) ekstraksiyonu üzerine sürenin etkisi (Ni:▲, Co:■, Cu:◆)

1,4-MAS ligandı için; $[Cu^{+2}] = 10^{-4}$ M, $[Co^{+2}] = 10^{-4}$ M, $[Ni^{+2}] = 10^{-4}$ M, sıcaklık = 25 °C, $L = 10^{-3}$ M, $L/M = 4$, $I = 10^{-1}$ M KNO_3 ve sırasıyla pH= 6, 0 ve 9.2 alınmıştır. Ekstraksiyon sonrası sulu fazda kalan Cu(II), Co(II), Ni(II) derişimi AAS ile ölçülmüş ve ekstrakte edilen Cu(II), Co(II), Ni(II) yüzdeleri hesaplanmıştır (Tablo 4. 2, Şekil 4.2)

Tablo 4. 2. 1,4-MAS ligandı için Cu(II), Co(II) ve Ni(II) ekstraksiyonu üzerine sürenin etkisi (n=3)

Süre(dakika)	% Ekstraksiyon Cu ⁺²	% Ekstraksiyon Co ⁺²	% Ekstraksiyon Ni ⁺²
15	37.5	74.7	55.3
30	60.4	80.2	57.6
45	99.8	87.0	98.8
60	99.0	99.5	90.0
120	99.0	98.0	90.0
180	99.0	98.0	90.0

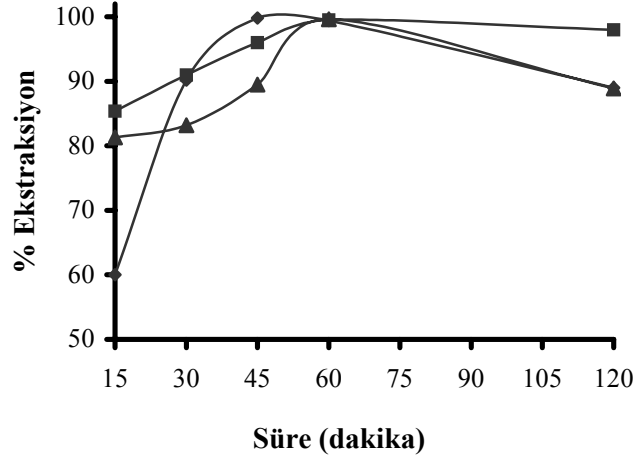


Şekil 4. 2. 1,4-MAS ligandı için Cu(II), Co(II) ve Ni(II) ekstraksiyonu üzerine sürenin etkisi (Ni:▲, Co:■, Cu:◆)

1,4-PAS ligandı için; $[Cu^{+2}] = 10^{-4}$ M, $[Co^{+2}] = 10^{-4}$ M, $[Ni^{+2}] = 10^{-4}$ M, sıcaklık = 25 °C, $L = 10^{-3}$ M, $L/M = 4$, $I = 10^{-1}$ M KNO_3 ve sırasıyla pH= 7.8 ve 9.2 alınmıştır. Ekstraksiyon sonrası sulu fazda kalan Cu(II), Co(II), Ni(II) derişimi AAS ile ölçülmüş ve ekstrakte edilen Cu(II), Co(II), Ni(II) yüzdeleri hesaplanmıştır (Tablo 4.3, Şekil 4.3).

Tablo 4.3. 1,4-PAS ligandı için Cu(II), Co(II) ve Ni(II) ekstraksiyonu üzerine sürenin etkisi (n=3)

Süre(dakika)	%Ekstraksiyon Cu	%Ekstraksiyon Co	%Ekstraksiyon Ni
15	60.0	85.4	81.3
30	90.2	91.0	83.2
45	99.8	96.0	89.5
60	99.4	99.5	99.6
120	89.0	98.0	88.9



Şekil 4.3. 1,4-PAS ligandı için Cu(II), Co(II) ve Ni(II) ekstraksiyonu üzerine sürenin etkisi (Ni:▲, Co:■, Cu:◆)

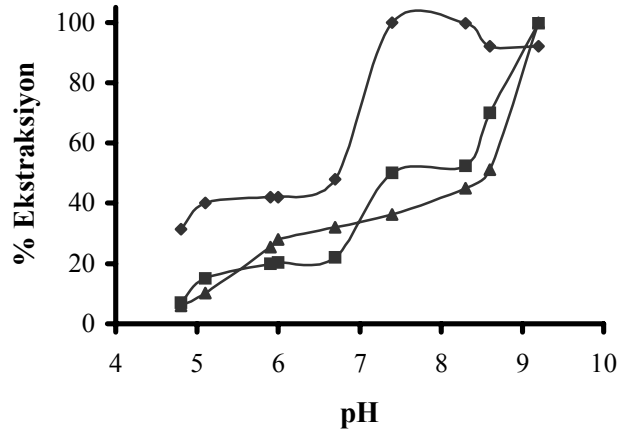
4.1.2. pH'nın Etkisi

Metal iyonlarının 1,4-OAS, 1,4-MAS, 1,4-PAS ligandları ile ekstraksiyonunda pH'nın etkisini incelemek için sulu fazın pH'ı 2-10 aralığında değiştirilmiştir. Ortamın pH'ını ekstraksiyon süresince sabit tutmak için asetik asit -sodyum asetat ve sodyum karbonat sodyum bikarbonat tampon çözeltileri kullanılmıştır.

1,4-OAS ligandı için $[Cu^{+2}] = 10^{-4}$ M, $[Co^{+2}] = 10^{-4}$ M, $[Ni^{+2}] = 10^{-4}$ M, sıcaklık = 25 °C, L= 10^{-3} M, L/M= 4, I= 10^{-1} M KNO₃ ve ekstraksiyon süresi sırasıyla 45, 60, 60 dakika alınmıştır. Ortamın pH'ını ekstraksiyon süresince sabit tutmak için tampon çözeltiler kullanılmıştır (pH 2-10). Ekstraksiyon sonrası sulu fazda kalan Cu(II), Co(II), Ni(II) derişimi AAS ile ölçülmüş ve ekstrakte edilen Cu(II), Co(II), Ni(II) yüzdeleri hesaplanmıştır (Tablo 4. 4, Şekil 4. 4).

Tablo 4.4. 1,4-OAS ligandının Cu(II), Co(II) ve Ni(II) ekstraksiyonu üzerine pH'ın etkisi (n=3)

pH	% Ekstraksiyon Cu ⁺²	% Ekstraksiyon Co ⁺²	% Ekstraksiyon Ni ⁺²
4.3	26.0	1.20	-
4.8	31.5	7.10	6.0
5.1	40.0	15.0	10.2
5.9	42.0	20.0	25.4
6.0	42.0	20.3	28.0
6.7	48.0	22.0	32.0
7.4	99.9	50.1	36.2
8.3	99.8	52.5	45.0
8.6	92.0	70.0	51.2
9.2	92.0	99.8	99.9

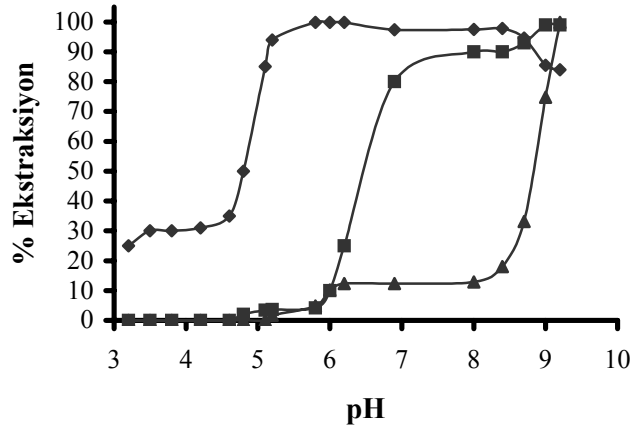


Şekil 4.4. 1,4-OAS ligandının Cu(II), Co(II) ve Ni(II) ekstraksiyonu üzerine pH'ın etkisi (Ni:▲, Co:■, Cu:◆)

1,4-MAS ligandı için $[Cu^{+2}]=10^{-4}$ M, $[Co^{+2}]=10^{-4}$ M, $[Ni^{+2}]=10^{-4}$ M, sıcaklık = 25 °C, L= 10^{-3} M, L/M= 4, I= 10^{-1} M KNO₃ ve ekstraksiyon süresi sırasıyla 60, 60, 45 dakika alınmıştır. Ortamın pH' ını ekstraksiyon süresince sabit tutmak için tampon çözeltiler kullanılmıştır (pH 2-10). Ekstraksiyon sonrası sulu fazda kalan Cu(II), Co(II), Ni(II) derişimi AAS ile ölçülmüş ve ekstrakte edilen Cu(II), Co(II), Ni(II) yüzdeleri hesaplanmıştır (Tablo 4.5, Şekil 4.5).

Tablo 4.5. 1,4-MAS Ligandının Cu(II), Co(II) ve Ni(II) ekstraksiyonu üzerine pH'ın etkisi (n=3)

pH	% Ekstraksiyon Cu ⁺²	%Ekstraksiyon Co ⁺²	%Ekstraksiyon Ni ⁺²
3.2	22.0	-	-
3.5	30.0	-	-
3.8	30.0	-	-
4.2	31.0	-	-
4.6	35.0	-	-
4.8	50.0	1.90	-
5.1	85.0	3.40	-
5.2	94.0	3.60	1.7
5.8	99.8	4.20	4.8
6.0	99.9	10.0	10.2
6.2	99.8	25.0	12.3
6.9	97.4	80.0	12.3
8.0	97.5	90.0	12.9
8.4	97.8	90.0	18.0
8.7	94.6	93.0	33.1
9.0	85.5	99.8	74.8
9.2	83.8	98.0	99.92

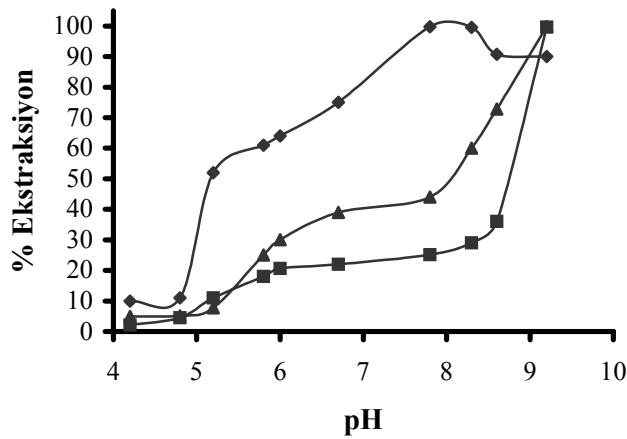


Şekil 4.5. 1,4-MAS ligandının Cu(II), Co(II) ve Ni(II) ekstraksiyonu üzerine pH'nin etkisi (Ni:▲, Co:■, Cu:◆)

1,4-PAS ligandı için $[Cu^{+2}] = 10^{-4}$ M, $[Co^{+2}] = 10^{-4}$ M, $[Ni^{+2}] = 10^{-4}$ M, sıcaklık = 25 °C, L = 10^{-3} M, L/M = 4, I = 10^{-1} M KNO₃ ve ekstraksiyon süresi sırasıyla 45, 60, 60 dakika alınmıştır. Ortamın pH'ını ekstraksiyon süresince sabit tutmak için tampon çözeltiler kullanılmıştır (pH 2-10). Ekstraksiyon sonrası sulu fazda kalan Cu(II), Co(II), Ni(II) derişimi AAS ile ölçülmüş ve ekstrakte edilen Cu(II), Co(II), Ni(II) yüzdeleri hesaplanmıştır (Tablo 4.6, Şekil 4. 6).

Tablo 4.6.1,4-PAS Ligandının Cu(II), Co(II) ve Ni(II) ekstraksiyonu üzerine pH'nin etkisi (n=3)

PH	%Ekstraksiyon Cu ⁺²	%Ekstraksiyon Co ⁺²	%Ekstraksiyon Ni ⁺²
4.2	10.0	2.10	4.90
4.8	11.2	4.50	5.10
5.2	52.1	11.0	7.80
5.8	61.0	18.0	25.2
6.0	64.0	20.6	30.1
6.7	75.0	22.0	39.0
7.8	99.8	25.1	44.0
8.3	99.6	29.0	60.0
8.6	90.7	36.0	72.8
9.2	89.9	99.7	99.9



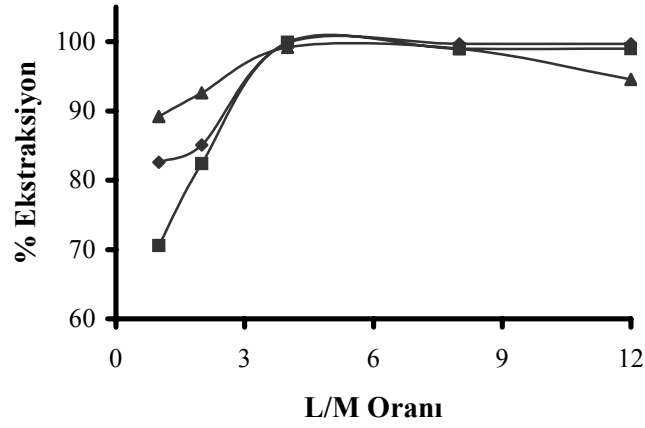
Şekil 4.6. 1,4-PAS ligandının Cu(II), Co(II) ve Ni(II) ekstraksiyonu üzerine pH'nin etkisi (Ni:▲, Co:■, Cu:◆)

4.1.3. L/M Oranının Etkisi

Her bir ligandın Cu (II), Co(II) ve Ni(II) iyonlarının ekstraksiyonu üzerine organik fazın derişiminin sulu fazın derişimine oranı incelenerek optimum L/M oranı tespit edildi. Deneyler belirlenen optimum koşullarda yapılmıştır. Ekstraksiyon sonrası sulu fazda kalan Cu(II), Co(II), Ni(II) derişimi AAS ile ölçülmüş ve ekstrakte edilen Cu(II), Co(II), Ni(II) yüzdeleri hesaplanmıştır. Veriler Tablo 4.7, 4.8, 4.9 ve Şekil 4.7, 4.8 ve 4.9'da verilmiştir.

Tablo 4.7. 1,4-OAS ligandının Cu(II), Co(II) ve Ni(II) ekstraksiyonu üzerine L/M'in etkisi (n=3)

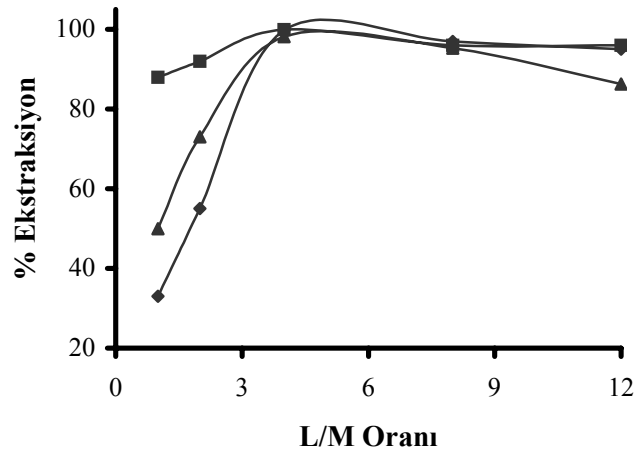
L/M	% Ekstraksiyon Cu ⁺²	% Ekstraksiyon Co ⁺²	% Ekstraksiyon Ni ⁺²
1	82.6	70.6	89.2
2	85.1	82.4	92.6
4	99.8	99.9	99.2
8	99.7	99.2	99.0
12	99.7	99.0	94.5



Şekil 4.7. 1,4-OAS Ligandının Cu(II), Co(II) ve Ni(II) ekstraksiyonu üzerine L/M'in etkisi (Ni:▲, Co:■, Cu:◆)

Tablo 4.8. 1,4-MAS Ligandının Cu(II), Co(II) ve Ni(II) ekstraksiyonu üzerine L/M'in etkisi (n=3)

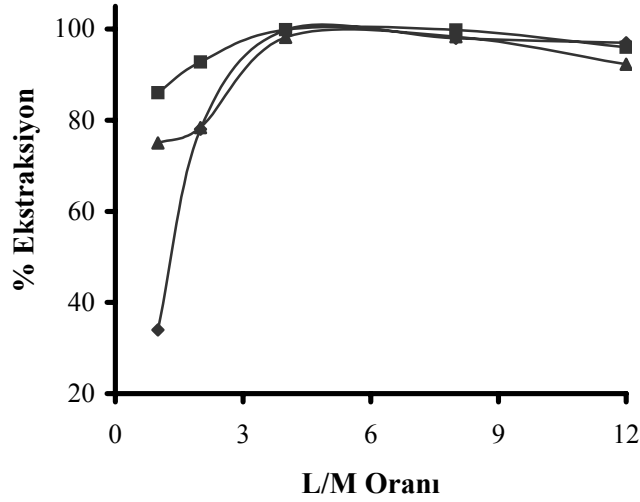
L/M	% Ekstraksiyon Cu ⁺²	% Ekstraksiyon Co ⁺²	% Ekstraksiyon Ni ⁺²
1	33.0	88.0	50.0
2	54.5	92.0	73.0
4	99.8	99.9	98.2
8	97.0	96.0	95.3
12	95.0	96.0	86.3



Şekil 4.8. 1,4-MAS ligandının Cu(II), Co(II) ve Ni(II) ekstraksiyonu üzerine L/M'in etkisi (Ni:▲, Co:■, Cu:◆)

Tablo 4.9. 1,4-PAS Ligandının Cu(II),Co(II) ve Ni(II) ekstraksiyonu üzerine L/M'in etkisi (n=3)

L/M	%Ekstraksiyon Cu ⁺²	%Ekstraksiyon Co ⁺²	%Ekstraksiyon Ni ⁺²
1	34.0	86.0	75.0
2	78.0	92.8	78.4
4	99.8	99.9	98.2
8	98.0	99.8	98.3
12	97.0	96.0	92.3



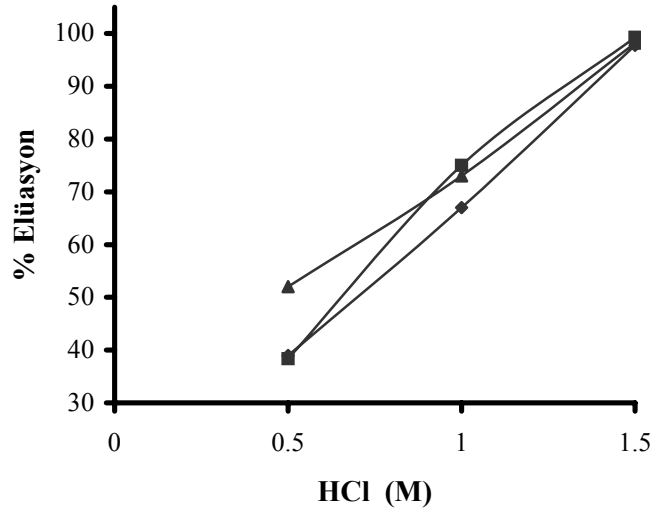
Şekil 4.9. 1,4-PAS ligandının Cu(II), Co(II) ve Ni(II) ekstraksiyonu üzerine L/M Oranının etkisi (Ni:▲, Co:■, Cu:◆)

4.1.4. Asit Derişiminin Elüasyona etkisi:

1,4-OAS ligandı için Cu (II), Co(II) ve Ni(II) iyonlarını içeren sulu fazın belirlenen optimum koşullarda organik faza ekstraksiyonundan sonra organik fazın 10 mL'lik kısmı 2 mL değişik derişimlerde HCl ile elüe edilmiştir (Tablo 4.10, Şekil 4.10). Ayrıca 0.05 M EDTA ile de Cu(II), Co(II) ve Ni(II) iyonlarının elüsyonunun tamamen yapıldığı tespit edilmiştir.

Tablo 4.10. 1,4-OAS Ligandının Cu(II), Co(II) ve Ni(II) elüasyonu üzerine asit derişiminin etkisi (n=3)

HCl (M)	% Elüasyon Cu ⁺²	% Elüasyon Co ⁺²	% Elüasyon Ni ⁺²
0.5	39.0	38.4	52.0
1	67.0	75.0	73.0
1.5	97.8	99.3	98.2

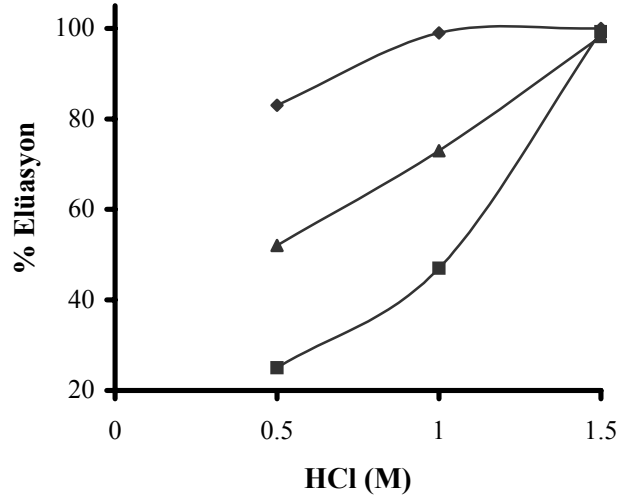


Şekil 4. 10. 1,4-OAS Ligandının Cu(II), Co(II) ve Ni(II) elüasyonu üzerine asit derişiminin etkisi (Ni:▲, Co:■, Cu:◆)

1,4-MAS Ligandı için Cu(II), Co(II) ve Ni(II) iyonlarını içeren sulu fazın belirlenen optimum koşullarda organik faza ekstraksiyonundan sonra organik fazın 10 mL'lik kısmını 2 mL değişik derişimlerde HCl ile elüe edilmiştir (Tablo 4.11, Şekil 4.11).

Tablo 4.11. 1,4-MAS Ligandının Cu(II), Co(II) ve Ni(II) elüasyonu üzerine asit derişiminin etkisi (n=3)

HCl (M)	% Elüasyon Cu ⁺²	% Elüasyon Co ⁺²	% Elüasyon Ni ⁺²
0.5	83.0	25.0	52.0
1	99	47.0	73.0
1.5	100	99.3	98.2

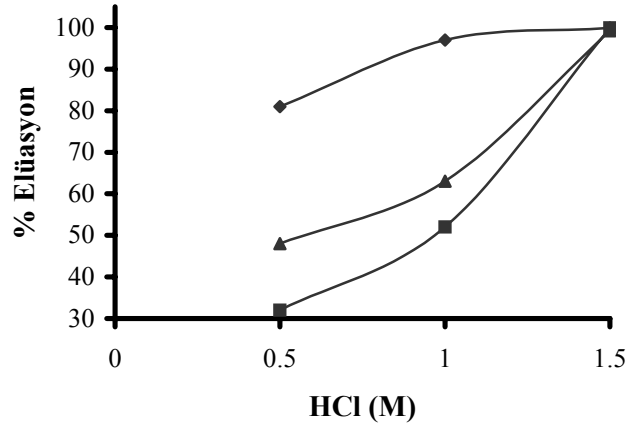


Şekil 4.11. 1,4-MAS Ligandının Cu(II), Co(II) ve Ni(II) elüasyonu üzerine asit derişiminin etkisi (Ni:▲, Co:■, Cu:◆)

1,4-PAS Ligandı için Cu (II), Co(II) ve Ni(II) iyonlarını içeren sulu fazın belirlenen optimum koşullarda organik faza ekstraksiyonundan sonra organik fazın 10 mL'lik kısmı 2 mL değişik derişimlerde HCl ile elüe edilmiştir (Tablo 4.12, Grafik 4.12). Ayrıca 0.05 M EDTA ile de Cu (II), Co(II) ve Ni(II) iyonlarının elüsyonunun tamamen yapıldığı tespit edilmiştir.

Tablo 4.12. 1,4-PAS Ligandının Cu(II), Co(II) ve Ni(II) elüasyonu üzerine asit derişiminin etkisi (n=3)

HCl (M)	%Elüasyon Cu ⁺²	%Elüasyon Co ⁺²	%Elüasyon Ni ⁺²
0.5	81.0	32.0	48.0
1	97.0	52.0	63.0
1.5	99.9	99.9	99.2



Şekil 4.12. 1,4-PAS Ligandının Cu(II), Co(II) ve Ni(II) elüasyonu üzerine asit derişiminin etkisi (Ni:▲, Co:■, Cu:◆)

4.1.5. Dağılma Oranı

1,4-OAS Ligandı için Tablo 4. 13'da görüldüğü gibi Cu^{+2} 'nin pH = 7,4'de dağılma oranının 468 ve pH = 9,2'de Ni^{+2} ve Co^{+2} 'nin dağılma oranının 488 ve 475 olduğu görülmektedir.

Tablo 4.13 . 1,4- OAS Ligandı için pH'a bağlı olarak organik ve sulu faz arasında Cu(II), Co(II) ve Ni(II)'nin dağılma oranları

pH	Dağılma Oranları (D)		
	Cu ⁺²	Co ⁺²	Ni ⁺²
4.2	0.34	0.01	-
4.8	0.46	0.07	0.06
5.2	0.67	0.19	0.11
5.8	0.78	0.24	0.34
6.0	0.90	0.24	0.40
6.7	0.91	0.27	0.46
7.4	468	1.29	0.55
8.3	467	1.31	0.81
8.6	10.0	2.40	1.01
9.2	8.0	488	475

1,4-MAS Ligandı için Tablo 4.14'de görüldüğü gibi Cu⁺²'nin pH = 6,0'da dağılma oranının 399 ve pH = 9,2'de Ni⁺² ve Co⁺²'nin dağılma oranının 369 ve 370 olduğu görülmektedir.

Tablo 4. 14 . 1,4-MAS Ligandı için pH'a bağlı olarak organik ve sulu faz arasında Cu(II), Co(II) ve Ni(II)'nin dağılma oranları

pH	Dağılma Oranları (D)		
	Cu ⁺²	Co ⁺²	Ni ⁺²
4.2	1.40	-	-
4.6	1.80	-	-
4.8	2.86	-	-
5.2	7.23	-	-
5.8	35.6	0.048	0.10
6.0	399	0.049	0.80
6.9	394	0.61	0.82
8.0	392	0.63	1.08
8.5	49.6	0.65	1.12
8.7	16.9	0.83	2.47
9.2	5.87	369	370

1,4-PAS Ligandı için Tablo 4.15’de görüldüğü gibi Cu^{+2} ,nin pH = 7,8’de dağılma oranının 469 ve pH = 9,2’de Ni^{+2} ve Co^{+2} ,nin dağılma oranının 414 ve 489 olduğu görülmektedir.

Tablo 4. 15 . 1,4-PAS Ligandı için pH’a bağlı olarak organik ve sulu faz arasında Cu(II) , Co(II) ve Ni(II) ’nin dağılma oranları

pH	Dağılma Oranları (D)		
	Cu^{+2}	Co^{+2}	Ni^{+2}
4.2	0.11	0.02	-
4.8	0.12	0.05	0.05
5.2	1.09	0.12	0.08
5.8	1.31	0.22	0.33
6.0	1.79	0.24	0.45
6.7	2.53	0.25	0.64
7.8	469	0.32	0.79
8.3	469	0.33	2.47
8.7	12.0	0.51	2.69
9.2	10.0	489	414

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

$$S_f = D_1/D_2$$

Her bir ligandın Cu(II) , Co(II) ve Ni(II) iyonları ile ekstraksiyonu sonucu hesaplanan selektivite değerleri Tablo 4.16, Tablo 4.17 ve Tablo 4.18’de verilmiştir.

Tablo 4.16. 1,4-OAS Ligandı için Cu^{+2} , nin diğer katyonlara göre organik ve sulu fazdaki dağılım oranına göre belirlenen selektivitesi

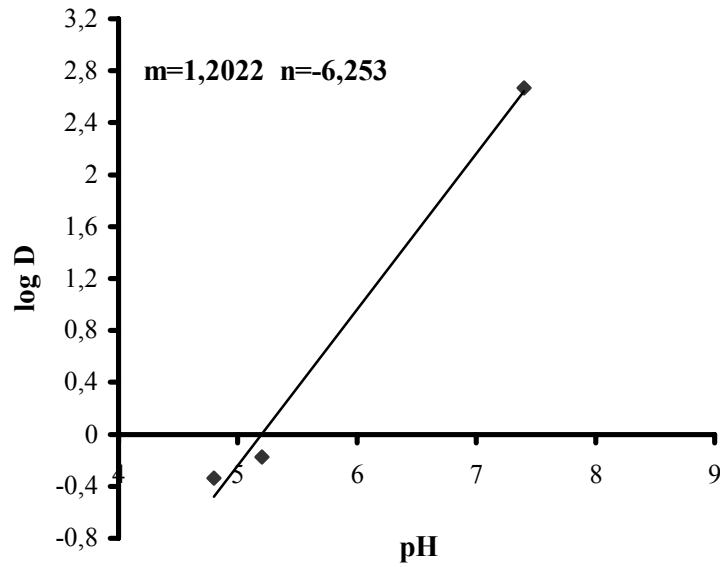
pH	Selektivite (S_f)		
	$\text{Cu}^{+2}/\text{Co}^{+2}$	$\text{Cu}^{+2}/\text{Ni}^{+2}$	$\text{Co}^{+2}/\text{Ni}^{+2}$
4.2	34.0	-	-
4.8	6.50	7.66	1.17
5.2	3.50	6.09	1.72
5.8	3.25	2.29	0.70
6.0	3.75	2.25	0.60
6.7	3.37	1.98	0.58
7.4	362.8	850.9	2.35
8.3	356.4	576.5	1.62
8.6	4.16	9.90	2.37
9.2	0.016	0.02	1.02

Tablo 4.17. 1,4-MAS Ligandı için Cu^{+2} , nin diğer katyonlara göre organik ve sulu fazdaki dağılım oranına göre belirlenen selektivitesi

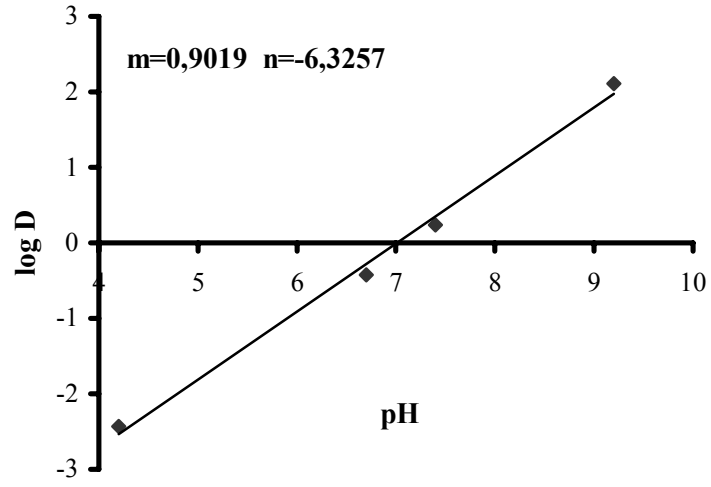
pH	Selektivite (S_f)		
	$\text{Cu}^{+2}/\text{Co}^{+2}$	$\text{Cu}^{+2}/\text{Ni}^{+2}$	$\text{Co}^{+2}/\text{Ni}^{+2}$
5.8	741	356	0.48
6.0	8142	498.8	0.06
6.9	645.9	480.4	0.74
8.0	622.2	362.9	0.58
8.5	76.3	44.28	0.58
8.7	20.36	6.84	0.34
9.2	0.016	0.016	0.99

Tablo 4.18. 1,4-PAS Ligandı için Cu^{+2} 'nin diğer katyonlara göre organik ve sulu fazdaki dağılım oranına göre belirlenen selektivitesi

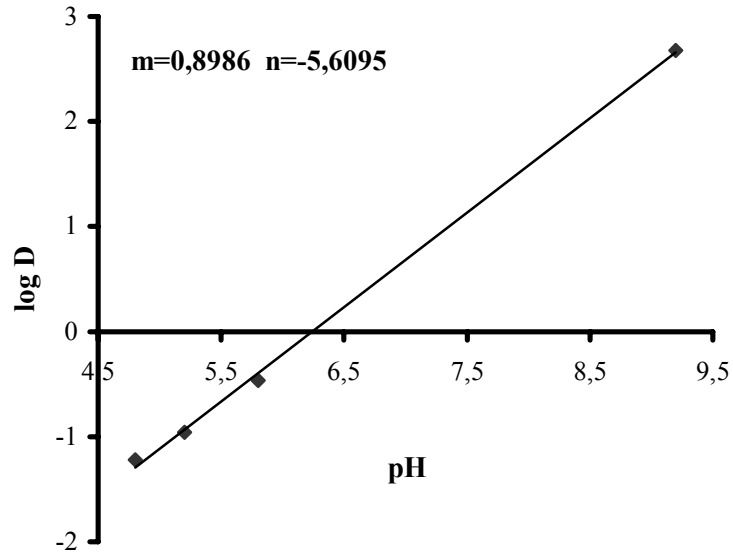
pH	Selektivite (S_f)		
	$\text{Cu}^{+2}/\text{Co}^{+2}$	$\text{Cu}^{+2}/\text{Ni}^{+2}$	$\text{Co}^{+2}/\text{Ni}^{+2}$
4.8	2.40	2.4	1
5.2	9.08	13.63	1.5
5.8	5.95	3.96	0.66
6.0	7.45	3.98	0.53
6.7	10.12	3.95	0.39
7.8	1465.6	593.6	0.40
8.3	1421.2	189.8	0.13
8.7	23.53	4.46	0.18
9.2	0.02	0.02	1.18



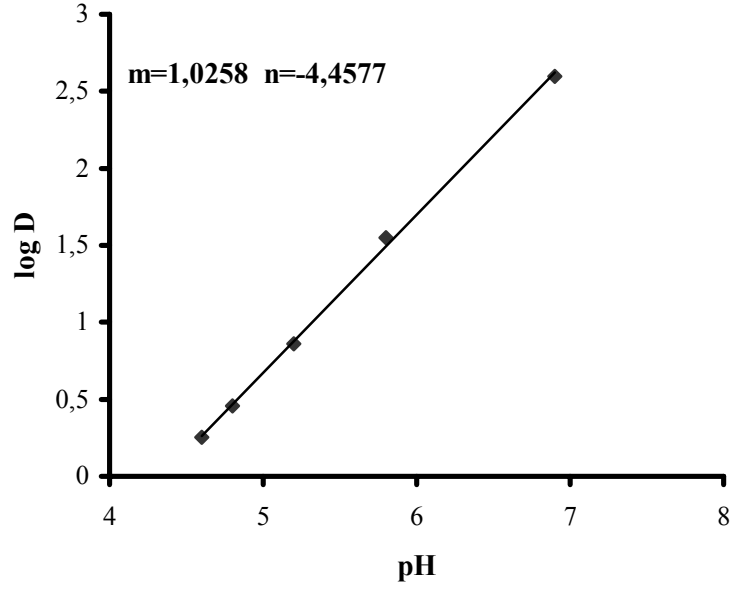
Şekil 4.13. $\text{Cu}(\text{II})$ 'nin Sulu fazın pH'ına bağlı olarak 1,4-OAS ligandının kloroform fazına Ekstraksiyonu



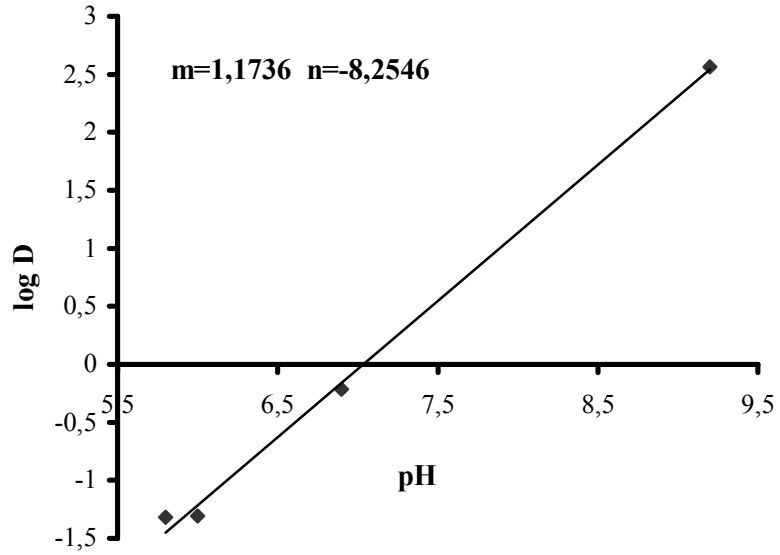
Şekil 4.14. Co(II)'nin Sulu fazın pH'ına bağlı olarak 1,4-OAS ligandının kloroform fazına Ekstraksiyonu



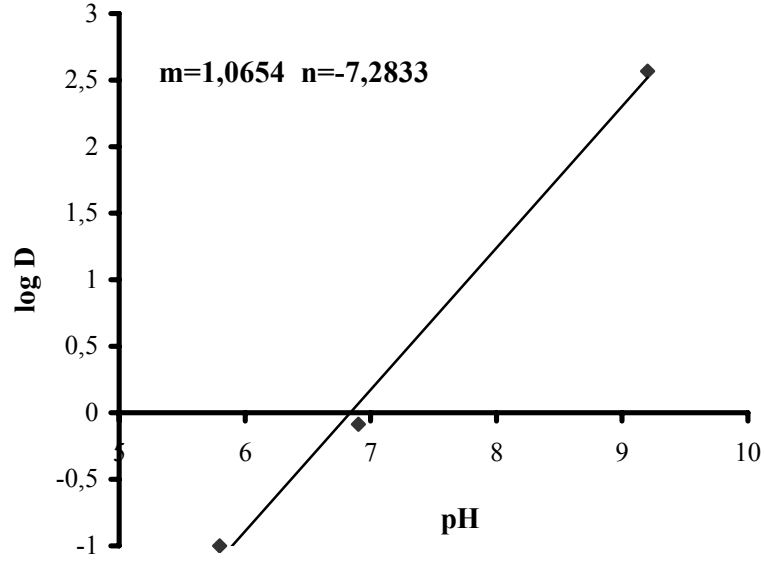
Şekil 4.15. Ni(II)'nin Sulu fazın pH'ına bağlı olarak 1,4-OAS ligandının kloroform fazına Ekstraksiyonu



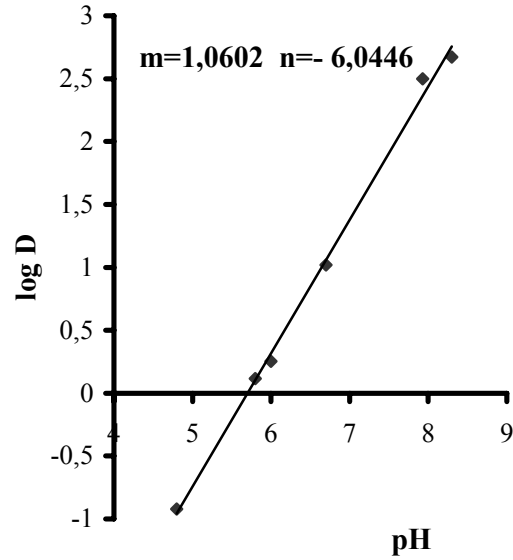
Şekil 4.16. Cu(II)'nin Sulu fazın pH'ına bağlı olarak 1,4-MAS ligandının kloroform fazına Ekstraksiyonu



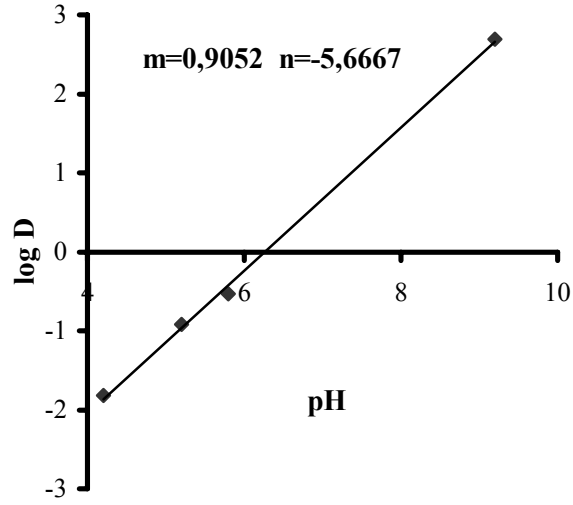
Şekil 4.17 . Co(II)'nin Sulu fazın pH'ına bağlı olarak 1,4-MAS ligandının kloroform fazına Ekstraksiyonu



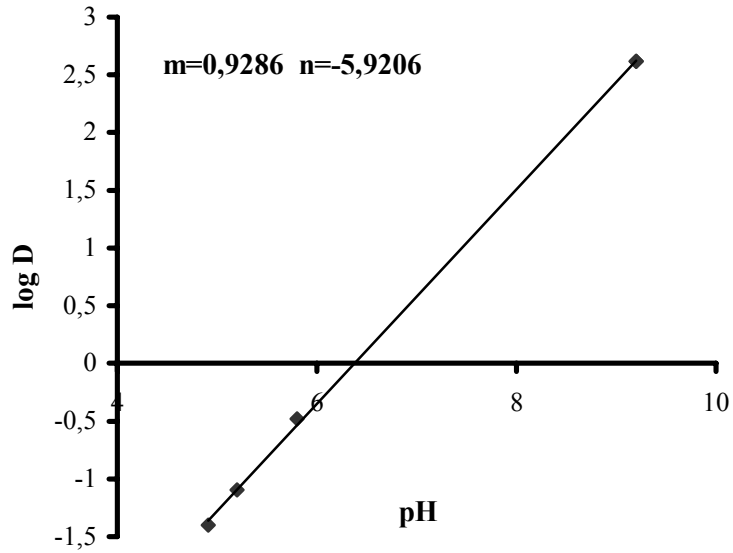
Şekil 4.18. Ni(II)'nin Sulu fazın pH'ına bağlı olarak 1,4-MAS ligandının kloroform fazına Ekstraksiyonu



Şekil 4.19. Cu(II)'nin Sulu fazın pH'ına bağlı olarak 1,4-PAS ligandının kloroform fazına Ekstraksiyonu



Şekil 4.20. Co(II)'nin Sulu fazın pH'ına bağlı olarak 1,4-PAS ligandının kloroform fazına Ekstraksiyonu



Şekil 4.21. Ni(II)'nin Sulu fazın pH'ına bağlı olarak 1,4-PAS ligandının kloroform fazına Ekstraksiyonu

Tablo 4.19. Herbir Ligand-Metal Kompleksi için K_{ex} Değerleri

Ligand-Metal Kompleksi	K_{ex} Değerleri
1,4-OAS-Cu	5,585.10 ⁻⁷
1,4-OAS-Co	4,723.10 ⁻⁷
1,4-OAS-Ni	2,457.10 ⁻⁶
1,4-MAS-Cu	3,486. 10 ⁻⁵
1,4-MAS-Co	5,564. 10 ⁻⁹
1,4-MAS-Ni	5,208.10 ⁻⁸
1,4-PAS-Cu	9,024.10 ⁻²
1,4-PAS-Co	2,154.10 ⁻⁶
1,4-PAS-Ni	1,200.10 ⁻⁶

5. SONUÇ VE TARTIŞMA

Çalışmalarda sentezlenen ligandların ekstraksiyonda kullanımı ve ekstraksiyonda metal iyonlarına karşı seçimlilikleri araştırılmıştır. Bu amaçla 3 farklı yeni Schiff Bazı kullanılmıştır. Sentezlenen Schiff Bazlarının yapısı UV-Vis, IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR gibi Spektroskopik ölçümler ile karakterize edilmiştir. Yapısı aydınlatılan Schiff Bazları N,N'-bis(salisilaldehiden)-1,4-bis(*o*-aminafenoksi)bütan, N,N'-bis(salisilaldehiden)-1,4-bis(*m*-aminafenoksi)bütan, N,N'-bis(salisilaldehiden)-1,4-bis(*p*-aminafenoksi)bütan olarak adlandırılıp çalışmalar sırasında sırasıyla 1,4-OAS, 1,4-MAS, 1,4-PAS kod adı kullanılarak kısaltılmıştır.

Çözücü ekstraksiyonu tekniği kullanılarak 3 farklı ligandın sulu fazda bulunan Cu(II), Co(II) ve Ni(II) iyonlarıyla kompleks oluşturması baz alınmıştır. Her bir ligandın metal iyonlarıyla ekstraksiyonunda sürenin etkisi incelenerek optimum süre tespit edilmiştir. Elde edilen bulgular şöyledir:

1,4-OAS ligandı ile ekstraksiyonda pH = 7,4' te 45 dakikada Cu^{+2} ' nin tümü organik faza geçerken, Ni^{+2} ve Co^{+2} ' nin pH = 9,2' de 60 dakikada organik faza alındığı belirlenmiştir.

1,4-MAS ligandı ile pH = 6' da çalışılan ekstraksiyonda Cu^{+2} ' nin 45 dakikada organik faza alındığı, buna karşın , Ni^{+2} ve Co^{+2} ' nin ise pH = 9,2' de 60 dakikada organik faza geçtiği tespit edilmiştir.

1,4-PAS ligandının ekstraksiyonunda ise pH = 7,8' de 45 dakikada Cu^{+2} ' nin tümü organik faza alınırken, Ni^{+2} ve Co^{+2} ' nin tümünün ise pH = 9,2' de 60 dakikada organik faza geçtiği görülmüştür.

Her bir ligand için Cu(II), Co(II) ve Ni(II) iyonlarının ekstraksiyonu üzerine organik fazın derişiminin sulu fazın derişimine oranı incelenerek optimum L/M oranı tespit edildi. 1,4-OAS, 1,4-MAS, 1,4-PAS ligandlarının sulu faz derişimine oranı 1/4 olarak belirlenmiştir.

Cu(II), Co(II) ve Ni(II) iyonlarını içeren sulu fazın belirlenen optimum koşullarda organik faza ekstraksiyonundan sonra organik fazdan sıyrılmaları için HCl ile elüasyon yapılmıştır. Her 3 Schiff bazı ile optimum koşullarda organik faza alınan Cu^{+2} , Co^{+2} ve Ni^{+2} iyonları 1,5 M HCl ile tamamen elüe edilmiştir.

Ekstraksiyon deneyleri sonucunda denklem (1.54)' den yararlanarak pH' a karşı LogD_M ' in grafiğe geçirilmesiyle elde edilen doğrunun eğiminden birleşme oranı ve kayma değerlerinden de log K_{ex} sabitleri elde edildi. Her bir Schiff Bazı için elde edilen pH- logD_M grafikleri aşağıda verilmiştir. Cu, Co, Ni için birleşme oranlarının 1/1 olduğu belirlendi.

K_{ex} değerlerinden görüldüğü gibi 1,4-PAS ligandının Cu^{+2} , Co^{+2} ve Ni^{+2} iyonlarını daha iyi ekstrakte ettiği belirlenmiştir.

1,4-OAS ligandı ile yapılan ekstraksiyonda Cu^{+2} ' nin pH = 7,4' de dağılma oranının **468** olduğu, pH = 9,2' de Ni^{+2} ve Co^{+2} ' nin dağılma oranlarının **488** ve **475** olduğu tespit edilmiştir.

1,4-MAS ligandı ile yapılan ekstraksiyonda Cu^{+2} ' nin pH = 6' da dağılma oranının **399** olduğu, pH = 9,2' de Ni^{+2} ve Co^{+2} ' nin dağılma oranlarının **369** ve **370** olduğu, 1,4-PAS ligandı ile yapılan ekstraksiyonda Cu^{+2} ' nin pH = 7,8' de dağılma oranının **469** olduğu, pH = 9,2' de Ni^{+2} ve Co^{+2} ' nin dağılma oranlarının **414** ve **489** olduğu tespit edilmiştir.

Her bir ligandın Cu(II), Co(II) ve Ni(II) iyonları ile ekstraksiyonu sonucu hesaplanan selektivite değerlerinden Cu(II)'nin ekstrakte edildiği pH'da, Co(II) ve Ni(II) iyonlarına karşı oldukça selektif olduğu tespit edilmiştir.

6. KAYNAKLAR

- [1] Raydberg J., Musikas C. and Chopin G. R. Principles and Practices of Solvent Extraction, Marcel Dekker Inc., (1992), p.1.
- [2] Jeffery G. H., Bassett J., Merdham T. and Denney E. C., Vogel's Testbook of Quantitativ Chemical Analysis, Longman, fifth edition, (1989), p. 161
- [3] George H. M. and Henry F., Solvent Extraction in Analytical Chemistry, John Wiley& Sons inc., (1957), p.3.
- [4] Beheir S.H.G., Aziz M. and Shakir S., "Synergistic extraction of cobalt (II) with oxine/decanoik acid solution mixtures in benzene and chloroform", J. Radioanal. Nucl.
- [5] Pazos C., Curieses J.P.S. and Coca J., "Solvent extraction equilibrium of nickel from ammoniacal solutions by LIX 64 N", Solvent Extraction and Ion Exchange, 9,4 , (1991), 569.
- [6] Gündüz T. , İnrümental Analiz, 2, Bilge Yayıncılık, Ankara, (1990).
- [7] Skoog D. A., West. D. M. and Holler F. J., Fundamentals of Analytical Chemistry, 6, Harcourt Brace College Publisher, (1994), p.583
- [8] Rajadhyaksha M. and Turel Z. R., "A study of solvent extraction of Cu(II) with 2-mercaptop benzothiazole into chloroform", J. Radioanal Nucl. Chem. Letters, 93, 3, (1985), 163.
- [9] Latinen H. A., Chemical Analysis, An Advensed Text and Reference, Mc Grav Book Company Inc., New York, (1960), p. 483
- [10] Jeffery G. H., Bassett J., Mendham J. and Denney R. C., Vogel's Textbook of Quantitative Chemical Analysis, John Wiley & Sons, Ne York, (1991), p. 162.

- [11] Gandhi M. N., N. V Deopkar. and Khopkar S. M., “Solvent extraction separation of cobalt(II) from nickel and other metals with cyanex 272 “ , *Talanta*, 40, 10 (1993), 1535.
- [12] Argekar, A. P. and Shetly A. K., “Extraction of manganese (II) with bis(2,4,4-trimethylpentyl) monothiophosphinic acid and its spectrophotometric determination with formaldoxime”, *Analytical Sciences*, (1997), 13.
- [13] Apak R., 1. Ege Analitik Kimya Günleri, Ege Üniversitesi Basımevi, (1998), 245.
- [14] Dreisinger D. B. and Copper W. C., “The solvent extraction separation of cobalt and nickel using 2-ethylhexylphosphinic acid mono-2-ethylhexyl ester” , *Hydrometallurgy*, 12, (1984), 1.
- [15] Komosawa I., Otake T. and Hattori I., “Separation of cobalt and nickel using solvent extraction with acidic organophosphorus compounds “ , *J. Of Chemical Engineering of Japan*, 16, 5, (1983), 384
- [16] Katsuta S. and Suzuki N ., “Selectivity improvement in the solvent extraction of iron(III) and copper(II) with 8-quinolinol by the addition of halophenols “ , *Analytical Letters*, 26, 5, (1993), 947.
- [17] Abe S., Sone T., Fujii K. and Endo M., “Liquid extraction of transition metal ions with macrocyclic schiff bases containing phenol or thiophene subunits”, *Analytica Chimica Acta*, 274, (1993), 141.
- [18] Shetkar P. B., Gaudh J. S. and Shinde V. M., “Extraction of gold(III) with triphenylphosphine sulfide and subsequent spectrophotometric determination”, *Separation Science and technology*, 32, 11, (1997), 1937.
- [19] Sandbihigraha A. and Bhaskara Sarma P. V. R., “Co-extraction and selective stripping of copper and nickel using LIX 87 QN”, *Hydrometallurgy*, 45, (1997), 211.
- [20] Mahlman H.A., Leddicotte G. W. and Moore F.L., “Separation of cobalt and zinc by liquid extraction”, *Analytical Chemistry*, 26, 12, (1954), 1939.

[21] Logeat M., Mankowski G., Molinier J. and Lenzi M., "Complete separation of copper from cobalt by solvent extraction with triisooctylamine", *Hydrometallurgy*, 9, (1982), 105.

[22] Wassink B., Dreisinger D. and Howard J., "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, (2000), 235.

[23] Owusu G., "Selective ekstraktions of Zn, Cd from Zn-Cd-Co-Ni sulphate solution using di-2-ethylhexyl phosphoric acid extractant", *Hydrometallurgy*, 47, (1998), 205.

[24] Devi N.B., Nathsarma K.C. and Chakravorty V., "Extraction and separation of Mn(II) and Zn(II) from sulphate solutions by sodium salt of Cyanex 272", *Hydrometallurgy*, 45, (1997), 167.

[25] Ogwuegbu M.O.C. and Oforka N.C., "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, (1994), 359.

[26] Senapati D., Chaudhury G.R. and Bhaskara Sarma P. V. R. , "Purification of nickel sulphate solutions containing iron, copper, cobalt, zinc and manganese", *J. Chem. Tech. Biotechnol.* , 59, (1994), 335.

[27] Tanaka M., "Modelling of solvent extraction equilibria of Cu(II) from nitric acid and hydrochloric acid solutions with β -hydroxyoxime", 24, (1990), 317.

[28] Kazaharu Y., Arita H., Baba Y. and Inoue K., "Equilibria of solvent extraction of copper(II) with 5-dodecylsalicylaldoxime", *Hydrometallurgy*, 23, (1990), 247.

[29] Richmond W., Tondre C., Krzyzanowska E., and Szymanowski J., "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, (1995), 657.

[30] Saito K., Taninaka I. and Murakami S., "Extraction behaviour of copper(II) and silver(I) with a thiacycrown ether carboxylic acid 2-(3,6,10,13-tetra-thiacyclotetradec-1-oxy) hexanoic acid", *Talanta* 46, (1998), 1187.

[31] Baba Y. and Inoue K., "Solvent extraction equilibria of copper(II) by carboxylic acids with High Acid dissociation constants", *Hydrometallurgy*, 21, (1988), 203.

[32] El-Naggar H. A., Someda H. and Abdel-Gawad A., "Synergistic solvent extraction of cobalt(II) by acetylaceton mixed with alcohol, ketone ether and tributyl phosphata from acetate buffer solutions", *J. Of Radioanalytical and Nuclear Chem. Articles*, 157, 1, (1992), 159.

[33] Zhou T. and Pesic B., "A pyridine based chelating solvent extraction system for selective extraction of nickel and cobalt", *Hydrometallurgy*, 46, (1997), 37.

[34] Sarangi K., Reddy B. R. and Das R. P. "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, (1999), 251.

[35] Rane A. T. and Nepali D. R., "Solvent extraction study of cobalt(II) with 8-mercaptoquinoline", *Journal of Radional. and Nuclear Chem.* 90-1, (1985), 39.

[36] Preston J. S. and Du Perez A. C., "Synergistic effects in the solvent extraction of some divalent metals by mixtures of versatic 10 acid and pyridincarboxylat esters", *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 61, (1994), 159.

[37] Kihara T., Miyazaki S., Umetani S., Kihara S. and Matsui M., "Solvent extraction of zinc with 1-(2-chloro-phenyl)-3-methyl-4-aroyl-5-pyrazolones", *Analytica Chimica Acta*, (1989), 187.

[38] Nambia D. C., Patil N. N. and Shinde V. M., "Distribution studies of zinc and copper salicylates with Tris (2-ethylhexyl)phosphate", *Separation science and Technology*, 31-15, (1996), 2131.

[39] Kim Duag N. T. and Noro J., "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, (1994), 432.

[40] Inoue K. and Tsunomachi H., "Solvent extraction of copper and nickel with SME 529", *Hydrometallurgy*, 13, (1984), 73.

[41] Chadwick, McDowell W. J. and Baes C. f. Jr., "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, (1988), 1311.

[42] Moyer B. A., Delmau L. H., Lumetta G. J. and baes C. F. Jr. "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, (1993), 889.

[43] Honjo B. T., "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, (1997), 61.

[44] Karadjova I., Arpadjan S., Mandjukov P. and Deligeorgiev T., Solvent extraction of cadmium, cobalt, copper, iron, manganese, nickel, and zinc into methyl ketone with 2-(2-benzoxoyazolyl) malonaldehyde and 2-(2-benzoxoyazolyl) cyano acetaldehyde. Extraction Atomic absorption spectrophotometric determination of trace amounts of the metals in molybdates", 115, *Analyst*, (1990), 1539.

[45] Saran R., Basu Baul T. S., Sirinivas P. and Khathing D. T., "Simultaneous determination of trace heavy metals in waters by atomic absorption spectrometry after preconcentration by solvent extraction", *Analytical Letters*, 25, 8, (1992), 1545.

[46] Ralph G., Smith Jr, and Herbert L. W. , "A solvent extraction technique for determining nanogram per liter concentrations of cadmium, copper, nickel and zinc in sea water", *Analytica Chimica Acta*, 113, (1980), 39.

[47] Tao S., Shijo Y., Wu L., "Preconcentration of trace amounts of silver and cadmium by ion exchange and microextraction from water for flame atomic absorption spectrometry", *Analyst*, 119, (1994), 1455.

[48] Khalid N., Chaudhri S. A., Saeed M. M. and Ahmed J., "Separation and preconcentration of lead and cadmium with 4-(4-chlorophenyl)-2-phenyl-5-thiazoleacetic acid and its application in soil and seawater", *SerARATION Science and Technology*, 31, 3, (1996), 229.

[49] Marcelo S. C., Fraga I. C. S., Neto K. C. M., Euclides Q. and Filho S., "Selective determination of cobalt using polyurethane foam and 2-(2-benzothiazolylazo)-2-p-cresol as a spectrophotometric reagent", *Talanta*, 43, (1996), 1675.

[50] Braun T. and Abbas M. N., "Spectrophotometric determination of traces of cobalt in water after preconcentration on reagent-loaded polyurethane foams", *Analytica Chimica Acta*, 119, (1980), 113.

[51] Garg B. S., Sharma R. K., Bist J. S., Bhojak N. and Mittal S., "Seperation and preconcentration of metal ions and their estimation in vitamin, steel and milk samples using o-vanilin-immobilized silica gel", *Talanta*, 48, 1, (1999), 49.

[52] Samara C. and Kouimtzis Th. A., "Preconcentration of trace metals in natural waters with 2,2-dipyridyl-4-amino-3-hydrazino-5-merkapto-1,2,4-triazolehydrazone supported on silicajel", *Analytica Chimica Acta*, 174, (1985), 305.

[53] Tong A., Akama Y. and Tanaka S., "Preconcentration of copper, cobalt and nickel with 3-methyl-1-phenyl-4-stearoyl-5-pyrazolone loaded on silica", *Analyst*, (1990), 115.

[54] Gonzalez M. M., Gallego M. and Valcarcel M., "Continous sorbent preconcentration for the electrothermal atomic absorption spektrometric determination of ultratrace amounts of cobalt in milled wheat fractions", *J. of Agricultural and Food Chemistry*, 48, 10, (2000), 4514.

- [55] Dadfarnia S. and Jafarzadeh M. H. "Online trace enrichment and determination of cobalt ion as an anionic by flow injection atomic absorption spectrometry", *Microchemical Journal*, 63, 2, (1999), 226.
- [56] Moreira J. C. and Coughikem Y., "Preconcentration of metal ions on silica gel modified with 3-(1-imidazolyl)propyl groups", *Analytica Chimica Acta*, 176, (1985), 263.
- [57] Apak R., Tütem E., Hügül M. and Hızal J., "Heavy metal cation retention by unconventional sorbents (red muds and fly ashes)", *Water Research*, 32, 2, (1998), 430.
- [58] Cox A. G. and McLoad C. W., "Preconcentration and determination of trace chromium(III) by flow injection/inductively coupled plasma/atomic emission spectrometry", *Analytica Chimica Acta*, 179, (1986), 487.
- [59] Atanassova D., Stefanova V. and Russeva E., "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, (1998), 1237.
- [60] Bankowsky Y. A., Vircaws M. V., Veveris O. E., Pelne A. R. and Vircava D. K., "Preconcentration of microamunts of elements in natural waters with 8-mercaptoquinoline and bis(8-quinolyl) disulphide for their atomic absorption determination", *Talanta*, 34, 1, (1987), 19.
- [61] Bem H. and Ryan D. E., "Determination of seven trace elements in natural waters by neutron activation anaysis after preconcentration with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol", *Analytica Chimica Acta*, 66, (1984), 189.
- [62] Smith C. L., Motooka J. M. and Wilson W. R., "Analysis of trace metals in water by inductively coupled plasma emission spectrometry using sodium dibenzylidithiocarbamate for preconcentration", *Analytical Letters, Part A, Chemical Analysis*, 17, 15, (1984), 1715.
- [63] Nakashima S. and Yagi M., "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, (1984), 1693.

[64] N. Hirayama, J. Taga, S. Oshima, T. Honjo, "Sulfonamide-type di-Schiff base ligands as chelate extraction reagents for divalent metal cations", *Analytical Chimica Acta*, 466 (2002),

7. TABLO LİSTESİ

1. Tablo 3.1. Analizlerde kullanılan metal tuzları
2. Tablo 4.1. 1,4-OAS Ligandı için Cu(II) , Co(II) ve Ni(II) ekstraksiyonu üzerine sürenin etkisi
3. Tablo 4.2. 1,4-MAS Ligandı için Cu(II) , Co(II) ve Ni(II) ekstraksiyonu üzerine sürenin etkisi
4. Tablo 4.3. 1,4-PAS Ligandı için Cu(II) , Co(II) ve Ni(II) ekstraksiyonu üzerine sürenin etkisi
5. Tablo 4.4. 1,4-OAS Ligandının Cu(II), Co(II) ve Ni(II) ekstraksiyonu üzerine pH'ın etkisi
6. Tablo 4.5. 1,4-MAS Ligandının Cu(II), Co(II) ve Ni(II) ekstraksiyonu üzerine pH'ın etkisi
7. Tablo 4.6. 1,4-PAS Ligandının Cu(II), Co(II) ve Ni(II) ekstraksiyonu üzerine pH'ın etkisi
8. Tablo 4.7. 1,4-OAS Ligandının Cu(II), Co(II) ve Ni(II) ekstraksiyonu üzerine L/M'nin etkisi
9. Tablo 4.8. 1,4-MAS Ligandının Cu(II), Co(II) ve Ni(II) ekstraksiyonu üzerine L/M'nin etkisi
10. Tablo 4.9. 1,4-PAS Ligandının Cu(II), Co(II) ve Ni(II) ekstraksiyonu üzerine L/M'nin etkisi
11. Tablo 4.10. 1,4-OAS Ligandının Cu(II), Co(II) ve Ni(II) elüasyonu üzerine asit derişiminin etkisi
12. Tablo 4.11. 1,4-MAS Ligandının Cu(II), Co(II) ve Ni(II) elüasyonu üzerine asit derişiminin etkisi
13. Tablo 4.12. 1,4-PAS Ligandının Cu(II), Co(II) ve Ni(II) elüasyonu üzerine asit derişiminin etkisi
14. Tablo 4.13. 1,4-OAS Ligandı için pH' a bağılı olarak organik ve sulu faz arasında Cu(II), Co(II) ve Ni(II)'nin dağılma oranları
15. Tablo 4.14. 1,4-MAS Ligandı için pH' a bağılı olarak organik ve sulu faz arasında Cu(II), Co(II) ve Ni(II)'nin dağılma oranları
16. Tablo 4.15. 1,4-PAS Ligandı için pH' a bağılı olarak organik ve sulu faz arasında Cu(II), Co(II) ve Ni(II)'nin dağılma oranları

17. Tablo 4.16. 1,4-OAS Ligandı için Cu^{+2} 'nin diğer katyonlara göre organik ve sulu fazdaki dağılma oranına göre belirlenen selektivitesi
18. Tablo 4.17. 1,4-MAS Ligandı için Cu^{+2} 'nin diğer katyonlara göre organik ve sulu fazdaki dağılma oranına göre belirlenen selektivitesi
19. Tablo 4.18. 1,4-PAS Ligandı için Cu^{+2} 'nin diğer katyonlara göre organik ve sulu fazdaki dağılma oranına göre belirlenen selektivitesi
20. Tablo 4.19. Her bir ligand-metal kompleksi için K_{ex} değerleri.

8. ŞEKİL LİSTESİ

1. Şekil 3.1. N,N'-bis(Salisilaldehiden)-1,4-bis(*o*-aminofenoksi)bütanın UV Spektrumu
2. Şekil 3.2. N,N'-bis(Salisilaldehiden)-1,4-bis(*o*-aminofenoksi)bütanın IR Spektrumu
3. Şekil 3.3. N,N'-bis(Salisilaldehiden)-1,4-bis(*o*-aminofenoksi)bütanın ¹H NMR Spektrumu
4. Şekil 3.4. N,N'-bis(Salisilaldehiden)-1,4-bis(*o*-aminofenoksi)bütanın Eldesi
5. Şekil 3.5. N,N'-bis(Salisilaldehiden)-1,4-bis(*m*-aminofenoksi)bütanın UV Spektrumu
6. Şekil 3.6. N,N'-bis(Salisilaldehiden)-1,4-bis(*m*-aminofenoksi)bütanın IR Spektrumu
7. Şekil 3.7. N,N'-bis(Salisilaldehiden)-1,4-bis(*m*-aminofenoksi)bütanın ¹H NMR Spektrumu
8. Şekil 3.8. N,N'-bis(Salisilaldehiden)-1,4-bis(*m*-aminofenoksi)bütanın Eldesi
9. Şekil 3.9. N,N'-bis(Salisilaldehiden)-1,4-bis(*p*-aminofenoksi)bütanın UV Spektrumu
10. Şekil 3.10. N,N'-bis(Salisilaldehiden)-1,4-bis(*p*-aminofenoksi)bütanın IR Spektrumu
11. Şekil 3.11. N,N'-bis(Salisilaldehiden)-1,4-bis(*p*-aminofenoksi)bütanın ¹H NMR Spektrumu
12. Şekil 3.12. N,N'-bis(Salisilaldehiden)-1,4-bis(*m*-aminofenoksi)bütanın Eldesi
13. Şekil 4.1. 1,4-OAS Ligandı için Cu(II), Co(II) ve Ni(II) ekstraksiyonu üzerine sürenin etkisi
14. Şekil 4.2. 1,4-MAS Ligandı için Cu(II), Co(II) ve Ni(II) ekstraksiyonu üzerine sürenin etkisi
15. Şekil 4.3. 1,4-PAS Ligandı için Cu(II), Co(II) ve Ni(II) ekstraksiyonu üzerine sürenin etkisi
16. Şekil 4.4. 1,4-OAS Ligandı için Cu(II), Co(II) ve Ni(II) ekstraksiyonu üzerine pH'nın etkisi
17. Şekil 4.5 1,4-MAS Ligandı için Cu(II), Co(II) ve Ni(II) ekstraksiyonu üzerine pH'nın etkisi

18. Şekil 4.6. 1,4-PAS Ligandı için Cu(II), Co(II) ve Ni(II) ekstraksiyonu üzerine pH'nın etkisi
19. Şekil 4.7. 1,4-OAS Ligandının Cu(II), Co(II) ve Ni(II) ekstraksiyonu üzerine L/M'in etkisi
20. Şekil 4.8. 1,4-MAS Ligandının Cu(II), Co(II) ve Ni(II) ekstraksiyonu üzerine L/M'in etkisi
21. Şekil 4.9. 1,4-PAS Ligandının Cu(II), Co(II) ve Ni(II) ekstraksiyonu üzerine L/M'in etkisi
22. Şekil 4.10. 1,4-OAS Ligandının Cu(II), Co(II) ve Ni(II) elüasyonu üzerine asit derişiminin etkisi
23. Şekil 4.11. 1,4-MAS Ligandının Cu(II), Co(II) ve Ni(II) elüasyonu üzerine asit derişiminin etkisi
24. Şekil 4.12. 1,4-PAS Ligandının Cu(II), Co(II) ve Ni(II) elüasyonu üzerine asit derişiminin etkisi
25. Şekil 4.13. Cu(II)'nin, Sulu fazın pH'ına bağlı olarak 1,4-OAS Ligandının Kloroform fazına ekstraksiyonu
26. Şekil 4.14. Co(II)'nin, Sulu fazın pH'ına bağlı olarak 1,4-OAS Ligandının Kloroform fazına ekstraksiyonu
27. Şekil 4.15. Ni(II)'nin Sulu fazın pH'ına bağlı olarak 1,4-OAS Ligandının Kloroform fazına ekstraksiyonu
28. Şekil 4.16. Cu(II)'nin, Sulu fazın pH'ına bağlı olarak 1,4-MAS Ligandının Kloroform fazına ekstraksiyonu
29. Şekil 4. 17. Co(II)'nin, Sulu fazın pH'ına bağlı olarak 1,4-MAS Ligandının Kloroform fazına ekstraksiyonu
30. Şekil 4. 18. Ni(II)'nin, Sulu fazın pH'ına bağlı olarak 1,4-MAS Ligandının Kloroform fazına ekstraksiyonu
31. Şekil 4. 19. Cu(II)'nin, Sulu fazın pH'ına bağlı olarak 1,4-PAS Ligandının Kloroform fazına ekstraksiyonu
32. Şekil 4. 20. Co(II)'nin, Sulu fazın pH'ına bağlı olarak 1,4-PAS Ligandının Kloroform fazına ekstraksiyonu
33. Şekil 4. 21. Ni(II)'nin, Sulu fazın pH'ına bağlı olarak 1,4-PAS Ligandının Kloroform fazına ekstraksiyonu

9. ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : Deniz CEVİZİÇİ

Doğum Tarihi : 07 / 02 / 1979

Doğum Yeri : Diyarbakır

Adres : Dicle Üniversitesi Fen – Edebiyat Fakültesi

Kimya Bölümü 21280 Diyarbakır

EĞİTİM

İlkokul Öğrenimimi Yenişehir İlkokulunda, ortaokul öğrenimimi Ali Emiri Ortaokulunda ve lise öğrenimimi Ziya Gökalp Lisesinde tamamladım. 1998 – 2002 tarihleri arasında Dicle Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünü bitirdim.