

DOKUZ EYLÜL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BAZI METAL İYONLARININ ORGANOFOSFOR
BİLEŞİKLERİ İLE
SIVI-SIVI EKSTRAKSİYONU

Elif ANT

Temmuz, 2005

İZMİR

**BAZI METAL İYONLARININ ORGANOFOSFOR
BİLEŞİKLERİ İLE
SIVI-SIVI EKSTRAKSİYONU**

**Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Yüksek Lisans Tezi
Kimya Anabilim Dalı**

Elif ANT

**Temmuz, 2005
İZMİR**

YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

Elif ANT tarafından **Doç. Dr. Mürüvvet YURDAKOÇ** yönetiminde hazırlanan “**BAZI METAL İYONLARININ ORGANOFOSFOR BİLEŞİKLERİ İLE SIVI-SIVI EKSTRAKSİYONU**” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

.....

Yönetici

.....

Jüri Üyesi

.....

Jüri Üyesi

Prof.Dr. Cahit HELVACI
Müdür
Fen Bilimleri Enstitüsü

TEŐEKKÖRLER

Yüksek lisans öğrenimim boyunca ilgisini ve desteğini benden esirgemeyen danışmanım Sayın Doç. Dr. Mürüvvet Yurdakoç'a, bugünlere gelmemde büyük emekleri geçen sevgili öğretmenlerime, manevi desteklerini her zaman hissettiğim arkadaşlarıma ve her koşulda yanımda olduklarını bilmekten gurur ve mutluluk duyduğum aileme sonsuz teşekkür ederim.

Elif ANT

BAZI METAL İYONLARININ ORGANOFOSFOR BİLEŞİKLERİ İLE SIVI-SIVI EKSTRAKSİYONU

ÖZ

Bu çalışmada, Y^{3+} , La^{3+} , Ce^{3+} , Th^{4+} ve U^{6+} iyonlarının; n-heptan, kloroform ve n-amil alkol çözücüsündeki bis (2- etilhekzil) fosfat (DEHPA), difenil fosfat (DPP) ve difenilfosfinik asit (DPPA) bileşikleri ile pH'ya bağlı ekstraksiyonunu gerçekleştirmek için uygun şartlar araştırılmıştır.

298 K' de yapılan çalışmalarda; organik ve sulu fazın derişiminin sırasıyla, 1.10^{-2} M ve 1.10^{-4} M, ekstraksiyon süresinin ise üç dakika olması gerektiği belirlenmiştir. Ayrıca metal iyonlarının hidrolizini önlemek için ortama eklenen sodyum tartaratın ekstraksiyonu olumlu yönde etkilediği görülmüştür. Ekstraksiyona, çözücü ve ekstraktantın etkisi incelenmiş ve eğim analizi yöntemiyle komplekslerin stokiyometrisi belirlenmeye çalışılmıştır.

DPP ve DPPA, n-heptanda çözünmediği için bu bileşiklerde kloroformun, DEHPA için ise n-heptan ve kloroformun, ekstraksiyon için n-amil alkolden daha uygun çözücüler olduğu görülmüştür.

Tüm metal iyonları, organofosfor bileşikleriyle, farklı denge pH değerlerinde %80–%100 verim ile çok kısa sürede ekstrakte edilmişlerdir.

Sıyırma çalışmaları sonucunda, tüm metal iyonları için 1 M NaOH ile, ayrıca bazı metal iyonları için farklı derişimlerdeki HCl ile yüksek verimde sıyırma (%75-%100) sağlanmıştır.

Anahtar Sözcükler: bis(2-etilhekzil) fosfat, organofosfor bileşikleri, ekstraksiyon, nadir toprak elementleri.

LIQUID-LIQUID EXTRACTION OF SOME METAL IONS WITH ORGANOPHOSPHOROUS COMPOUNDS

ABSTRACT

In this study, appropriate conditions for performing pH-dependent extraction of Y^{3+} , La^{3+} , Ce^{3+} , Th^{4+} and U^{6+} ions with bis (2-ethylhexyl) phosphate (DEHPA), diphenyl phosphate (DPP) and diphenyl phosphinic acid (DPPA) in n-heptane, chloroform and n-amyl alcohol were investigated.

In experiments at 298 K, it was found that concentration of organic and aqueous phases should be 1.10^{-2} M and 1.10^{-4} M respectively and that extraction time should be three minutes. Moreover, it has been observed that addition of sodium tartrate in aqueous media for preventing hydrolysis of metal ions, affects extraction positively. The effect of solvent and extractant on extraction was studied and the stoichiometry of metal complexes was determined by slope analysis method.

It was observed that chloroform and n-heptane were more suitable solvents than n-amyl alcohol for DEHPA, whereas chloroform was more suitable for DPPA and DPP which were not soluble in n-heptane.

All metal ions were extracted in a short period of time with 80-100% yield in different equilibrium pH values with organophosphorous compounds.

In stripping studies, high yield of stripping (75-100%) has been obtained with 1 M NaOH for all metal ions and with HCl of different concentrations for some metal ions.

Keywords: bis(2-ethylhexyl) phosphate, organophosphorous compounds, extraction, rare earth metals.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU	ii
TEŞEKKÜRLER	iii
ÖZ	iv
ABSTRACT	v

BÖLÜM BİR – GİRİŞ

1. Lantanit ve Aktinitler	1
1.1 Lantanitler	1
1.1.1 Nadir Toprak Elementlerinin Elde Edilmeleri	3
1.1.2 Nadir Toprak Elementlerinin Kullanım Alanları	3
1.2 Aktinitler	5
1.2.1 Aktinitlerin Kullanım Alanları	6

BÖLÜM İKİ-LANTANİT ve AKTİNİTLERİ BELİRLEME YÖNTEMLERİ...8

2. Lantanit ve Aktinitlerin Belirlenmesinde Kullanılan Yöntemler	8
2.1 Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi	8
2.2 İndüktif Eşleşmiş Plazma – Atomik Emisyon Spektroskopisi	9
2.3 Kompleks Oluşum Titrasyonları	9
2.4 Ultraviyole-Görünür Alan Spektroskopisi (UV-VIS)	9

BÖLÜM ÜÇ - NADİR TOPRAK ELEMENTLERİNİN EKSTRAKSİYONU..12

3. Nadir Toprak Elementlerinin Ekstraksiyonu	12
3.1 Ekstraksiyonda Kullanılan Bileşikler	12
3.2 Organofosfor Bileşikleri	13

BÖLÜM DÖRT - SIVI-SIVI EKSTRAKSİYONU	18
4. Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonu.....	18
BÖLÜM BEŞ - MATERYAL ve YÖNTEM	22
5. Materyal ve Yöntem	22
5.1 Reaktif ve Çözeltiler	23
5.1.1 Metallerin Stok Çözeltileri	23
5.1.2 Ekstraktant Çözeltileri	23
5.1.3 Arsenazo III Çözeltisi	23
5.1.4 KCl-HCl Tampon Çözeltisi	24
5.1.5 Çalışma Çözeltileri	24
5.2 Çalışma Eğrisi	24
5.3 Deneysel Çalışma	25
BÖLÜM ALTI – SONUÇLAR	26
6. Sonuçlar	26
6.1 Ekstraktant Etkisi	26
6.2 Çözücü Etkisi.....	33
6.3 pH _{0,5} Değerleri.....	39
6.4 Sıyırma Sonuçları.....	41
6.5 Eğim Analizi Yöntemi ile Kompleks Stokiyometrisinin Belirlenmesi	43
BÖLÜM YEDİ – TARTIŞMA	46
7. Tartışma.....	46
KAYNAKLAR	50

BÖLÜM BİR

GİRİŞ

1. Lantanit ve Aktinitler

Periyodik sistemin III B grubunda bulunan skandiyum (Sc), itriyum (Y), lantan (La) ve aktinyum (Ac) elementlerinden lantanı takip eden ve atom numarası 58 ile 71 arasında olan, benzer özelliklere sahip 14 f blok elementine lantanitler denir.

Aktinyum ve onu izleyen 14 element ise aktinitler olarak bilinir. Atom numaraları 90 ile 103 arasında değişen bu f blok elementlerinin tümü radyoaktiftir (Shriver, Atkins ve Langford, 1994).

1.1 Lantanitler

Lantan elementi ile başlayan ve periyodik tablonun en alt ikinci yatay sırasını oluşturan elementlerdir (Candaş, 2005).

Atom numarası 57 olan lantan ile 71 olan lutesyuma kadar 15 elementten oluşan lantanitler, bu grupta kimyasal olarak benzerlik gösteren, 21 atom numaralı skandiyum ve 39 atom numaralı itriyum ile birlikte nadir toprak elementleri olarak bilinirler. Bunlar hafif nadir toprak elementleri veya seryum grubu (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu) ile ağır nadir toprak elementleri veya itriyum grubu (Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y, Sc) olmak üzere iki gruba ayrılırlar. Nadir toprak elementleri doğada serbest halde bulunmazlar (Helmenstine, 2005).

Yer kabuğunda düşük konsantrasyonlarda geniş bir alana yayılmış durumdadırlar. Yüzden fazla mineral oluşturan nadir toprak elementlerinin günümüzde ekonomik öneme sahip yatak oluşturan mineralleri; bastnazit, monazit, ksenotim, serit, fergusonittir. Dünya nadir toprak elementi üretiminin %95'i bastnazit, monazit ve ksenotim minerallerinden sağlanmaktadır. Bastnazit, [(Ce,La)CO₃]F; %66-67 arasında nadir toprak oksitleri içeren bir flor karbonat mineralidir. Monazit, (Ce, La,

$\text{Nd, Th})\text{PO}_4$; nadir toprak elementleri içeren ağır bir fosfat minereli olup %20' ye varan ThO_2 içerir. Ksenotim, YPO_4 ; bir itriyum fosfat mineralidir. İtiryumla birlikte ağır nadir toprak elementlerini içerir (T.C. Başbakanlık Devlet Planlama Teşkilatı [DPT], 1995).

Lantanitler oldukça reaktif ve elektropozitifler. En önemli ortak özellikleri, elektron değişiminin yalnızca 4f orbitaline elektron katılımıyla gerçekleşmesidir (Candaş, 2005).

Bu elementler için ortak yükseltgenme basamağı +3 tür. Bunun yanısıra +4 oksidasyon basamağına yükseltgenebilen Ce ve +2 oksidasyon basamağına indirgenebilen Eu bu özellikleri ile lantanitlerden kimyasal olarak ayrılabilirler (Shriver, Atkins ve Langford, 1994).

Nadir toprak elementleri, özellikle +3 değerlikli hallerinde birbirlerine çok benzeyen kimyasal özellikler gösterirler. Termodinamik olarak sert lewis asitleri şeklinde tanımlanırlar ve aminoasitler ile diğer hücresel yapıların oksijen içeren merkezlerine yüksek ilgi gösterirler.

Lantanitlerin çoğu; dövülebilir, biçimlendirilebilir ve genellikle yumuşak, parlak, gümüş-gri renkli metallerdir. Hava ile temas ettiklerinde oksitlenerek kararlılar (Merian, 1991).

Oldukça yüksek erime ve kaynama noktasına sahip olan bu metaller kuvvetli indirgen ajanlardır ve genellikle güçlü paramagnetik özellik gösteren, koordinasyon sayısı yüksek iyonik yapılu bileşikler oluştururlar. Birçok nadir toprak elementi bileşikleri UV ışık altında güçlü floresan ışık yayarlar. Lantanit iyonlarının çoğu zayıf, dar ve yasaklı f-f optik geçişleri sonucunda renksizdirler (Helmenstine, 2005).

1.1.1 Nadir Toprak Elementlerinin Elde Edilmeleri

Nadir toprak elementleri birbirlerine çok benzeyen özellikler gösterdikleri ve minerallerinde genellikle beraber buldukları için bu elementlerden birisini saf halde elde etmek oldukça güçtür.

Bu elementlerin üretimi sırasında önce cevherdeki nadir toprak mineralleri fiziksel işlemlerle zenginleştirilerek konsantreler elde edilir. Zengin konsantreden asidik veya bazik özütleme ile sağlanan nadir toprak klorürlerinin, susuz olarak ergitilmiş halde elektrolizi ile tüm nadir toprak metallerinin bir karışımı olan ‘‘karışık metal (Mischmetal)’’ elde edilir.

Nadir toprak elementlerinin ayrı ayrı saf olarak üretimlerinde ise; nadir toprak oksitleri iyon değiştiricilerle veya kademeli ekstraksiyonla birbirlerinden ayrılır.

Çözeltideki bu elementleri birbirinden ayırmak için kısmi kristalizasyon, kısmi çöktürme, seçimli oksidasyon veya redükleme, iyon değiştirme gibi yöntemler uygulanmaktadır. Bunların yanı sıra son zamanlarda ayırma işlemi büyük ölçüde, oldukça etkili bir yöntem olan çözücü ekstraksiyonu ile gerçekleştirilmektedir. Nadir toprak elementlerinin çok sayıda olması ve özelliklerinin son derece birbirine yakın olması nedeniyle ayırım oldukça zor olup ancak çok aşamalı bir çözücü ekstraksiyonu ile mümkün olmaktadır. Ayırma işleminden sonra nadir toprak elementleri organik fazdan hidroksit, karbonat veya okzalat şeklinde çöktürülerek ayrılmaktadır. Çöktürülen bileşiklerden nadir toprak elementlerinin element şeklinde elde edilmeleri için indirgeme işlemi uygulanmaktadır (DPT, 1995).

1.1.2 Nadir Toprak Elementlerinin Kullanım Alanları

Nadir toprak elementleri günümüzde ileri teknoloji gerektiren birçok endüstriyel ürünün yapısına girmekte ve kullanım alanları her geçen gün artmaktadır. Bu elementlerin çeşitli şekillerde (metal, oksit, tuz) tüketildiği alanlar başlıca dört grupta toplanabilir;

1. Seramik ve cam sanayi
2. Metalurji sanayi

3. Petrol katalizörü ve çeşitli katalitik uygulamalar
4. Diğerleri (Fosforesans madde, nükleer kullanım, mücevher, tıp, güneş enerjisi, mikrodalga cihazlar, kimyasal lazer, soğutucular, tekstil, mikroskop camı)

Nadir toprak elementleri, metalurji sanayisinde çelik dayanımı ve ısı kararlılığı arttırmada ve seramik sanayisinde yüksek sıcaklığa dayanıklı malzemelerin üretiminde önemli bir yere sahiptirler (DPT, 1995).

Doymamış 4f elektronik yapıları bu metallere luminesans, magnetiklik ve elektronikte bazı ayrıcalıklı özellikler kazandırdığından, bunlar genellikle yüksek performans katalizörleri olarak kullanılırlar. Bunun yanı sıra; süperiletkenlik, lazer uygulamaları, magnetik özellikli malzemeler ve hidrojen depolama materyallerindeki avantajları sayesinde günümüzde artan bir ilgi görmektedirler (Jiang, Shibayama, Liu, ve Fujita, 2005).

Ayrıca, çeliğin mekanik özelliklerinin iyileştirilmesinde özellikle dayanıklılık ve korozyona karşı direnç sağlamakta kullanılmaktadırlar.

Proteinler, enzimler ve biyolojik membran taşıyıcılarındaki kalsiyum bağlanma bölgeleri gibi çeşitli biyokimyasal özelliklerin tayininde kullanılabilen lantanitler kendilerini güçlü problemler yapan basit spektroskopik ve kimyasal özelliklere sahiptirler.

Karışık metal olarak bilinen, La, Ce ve Pr gibi elementleri içeren çabuk yanmaya uygun alaşım, sigaralarda yakıcı madde olarak kullanılır (Merian, 1991).

Lantanitlerin ilk üyesi olan lantanın, karbon esaslı aydınlatmada özellikle sinema endüstrisinde, stüdyo aydınlatmaları ve projeksiyonlarda, özel optik camların yapımında, kamera merceklerinde ve çakmaktarda çakmaktaşı olarak kullanıldığı bilinmektedir (Candaş, 2005).

Nadir toprak elementlerinden yerkürede en bol bulunan seryumun, Pt-Ce ile Ni-Ce alaşımlarının ve seryum oksit bileşiğinin oksijen depolama kapasitelerinin yüksek olması nedeniyle bu bileşiklerden, otomobil egzoz katalizör özelliklerinin artırılmasında yararlanılmaktadır (Merian, 1991).

Lantanitlere kimyasal olarak çok benzeyen itriyum elementi; krom, molibden, zirkonyum ve titanyum gibi elementlerde tane boyutunun küçültülmesinde, kamera merceklerinde ve lazer sistemlerinde, öropyum elementi ile birlikte renkli televizyonlarda kırmızı renk eldesinde, itriyum oksit olarak son derece etkili mikrodalga filtreleri olan itriyum-demir bileşimli lal taşlarının oluşturulmasında, itriyum-alüminyum granit taşı ise yapay elmas olarak kuyumculukta geniş ölçüde kullanılmaktadır (Candaş, 2005).

1.2 Aktinitler

Aktinyum elementiyle başlayan ve periyodik tablonun en alt yatay sırasını oluşturan elementlerdir. Bu elementlerin en önemli ortak özelliği elektron katılımının 5f orbitaline gerçekleşmesidir (Candaş, 2005).

Atom numarası 89 olan aktinyum ile 103 olan lavransiyuma kadar 15 elementten oluşan aktinitlerin tümü radyoaktiftir. Yer kabuğunda çok nadir bulunurlar.

Bu elementlerden Ac, Th, Pa ve U yer kürede doğal olarak bulunur. Ancak Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No ve Lr sentetik elementlerdir.

Toryum, birçok mineralde nadir toprak elementleri ile birleşmiş halde bulunur ve bu metale çoğunlukla uranyum ile beraber rastlanır. Toryumun elde edilmesinde en ekonomik mineral ThO_2 içeriği %1 ile %20 arasında değişen monazittir.

Uranyum ise doğada çok dağılmış olarak, genellikle uranit, piçblend, autinit ve karnotit minerallerinde yer alır (Shriver, Atkins ve Langford, 1994).

Uranyum ve toryum, yer kabuğunun yüksek tabakalarında kararsız, radyoaktif izotoplar şeklinde bulunurlar ve kurşunun kararlı izotopları ile sonlanan uzun bir radyoaktif bozunma zincirine maruz kalırlar. (Merian, 1991).

Uranyum doğada, U-238, U-235 ve U-234 izotopları şeklinde görülür. U-238 doğal uranyum radyoaktif bozunma zincirinin ana elementidir. Ayrıca uranyumun sentetik olarak elde edilen 227, 228, 229, 230, 231, 232, 233, 236, 237, 239 ve 240 kütleli izotopları da bulunmaktadır.

Doğal olarak bulunan toryumun büyük çoğunluğu ise, Th-232, Th-230 ve Th-228 izotopları şeklindedir. Ayrıca toryumun nükleer reaksiyonların yan ürünleri şeklinde veya radyoaktif çekirdeklerin bozunmalarıyla elde edilebilen ondan fazla izotopu mevcuttur.

Toryum saf halde gümüş-gri renkli bir metaldir ve kesilmiş yüzeyi beyazdır. Havada oksitlenerek siyah renk alır. Ağır bir metaldir ve bileşiklerinde +4 değerlikli halde bulunur. Bu oksidasyon basamağı oldukça kararlıdır.

Aktinit serisinin dördüncü elementi olan uranyum ise gümüş-beyaz renkli ağır bir metaldir. +2 ile +6 arasında değişebilen yükseltgenme basamağına sahip olan bu metalin sulu çözeltilerindeki en kararlı formu, oksijen içeren UO_6^{2+} , uranil katyonudur.

Aktinitlerin hepsi radyoaktif ve oldukça fazla elektropozitifler, havada kararlılar. Diğerlerinden farklı yapıları ile yoğun metallerdir ve sayısız allotropları vardır. Bu metaller birçok ametal ile doğrudan birleşirler (Merian, 1991).

Lantanitler ile renk, parlaklık, iletkenlik, çözünürlük, kompleks oluşturma açısından pekçok benzerlik gösteren aktinitlerin birinci yarısındaki elementler çok çeşitli değerlikler kazanmaları ile lantanitlerden ve diğer aktinitlerden ayrılırlar (Shriver, Atkins ve Langford, 1994).

1.2.1 Aktinitlerin Kullanım Alanları

Aktinitler, aynı lantanitler gibi çok çeşitli kullanım alanlarına sahiptirler.

Uranyum metali; seramik endüstrisinde ve fotoğrafçılıkta kimyasal reaksiyonlarda katalizör olarak kullanılabilenekte ise de bu metalin en yaygın ve en önemli kullanım alanı nükleer enerji üretimidir. Uranyumdan ayrıca yakıt olarak fizyon bombalarında veya hidrojen bombalarının ateşlenmesinde yararlanılmaktadır (Merian, 1991).

Toryum metali; ultraviyole fotoelektrik hücrelerde, ısıya dayanıklı seramik yapımında, kamera ve teleskop merceklerinde, taşınabilir gaz lambalarının filtrelerinin hazırlanmasında, güçlü alaşımların yapımında, tıpta, petrol endüstrisinde

yakıt olarak nükleer reaktörlerde ve katalizör olarak uranyum ile beraber kullanılmaktadır (Greenwood ve Earnshaw, 2002)

Bunların dışında bazı aktinit alaşımlarının elektriksel süper iletkenlerde esas eleman olarak kullanıldığı da bilinmektedir.

BÖLÜM İKİ

LANTANİT VE AKTİNİTLERİ BELİRLEME YÖNTEMLERİ

2. Lantanit ve Aktinidlerin Belirlenmesinde Kullanılan Yöntemler

Nadir toprak metalleri; metalurji, seramik, elektronik gibi pekçok teknolojik endüstri alanında yaygın biçimde kullanılmaktadır (Jiang ve ark., 2005).

Bu metallere fazla gereksinim duyulması, özellikle eser miktarlarının belirlenmesi için gelişmiş yöntemlerin ortaya çıkarılmasını gerektirmiştir.

Metallerin belirlenmesinde yararlanılacak ideal bir yöntem; yüksek seçicilik ve duyarlık, yüksek doğruluk ve kesinlik ve düşük maliyet özelliklerini içermelidir.

Lantanitlerin belirlenmesinde; nötron aktivasyon, kütle spektrometrisi (MS), X-ray floresans spektrometrisi (X-Ray), atomik absorpsiyon spektrometrisi (AAS), indüktif eşleşmiş plazma spektrometrisi - atomik emisyon spektrometrisi (ICP-AES) veya kütle spektrometrisi (ICP-MS) gibi atomik spektroskopik yöntemler, floresans ve ultraviyole-görünür bölge spektroskopisi (UV-VIS) gibi moleküler spektroskopik yöntemler ile kompleks oluşum titrasyonu gibi analitik yöntemler kullanılmaktadır (Georges, 1991).

Bu yöntemlerden en çok tercih edilenler; AAS, ICP-AES, UV-VIS spektroskopisi ve kompleksleşme titrasyonudur.

2.1 Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS)

Bu yöntem, yüksek sıcaklıkta gaz halinde bulunan element atomlarının elektromagnetik ışınları absorplaması üzerine kurulmuştur. Absorplanan bu ışınlar, genellikle UV ve görünür alan ışınlarıdır.

Bu yöntemde, analizi yapılacak element önce nötral, sonra buhar haline getirilerek bir kaynaktan gelen elektromagnetik ışın demetinin yoluna dağıtılır (Price, 1983).

2.2 İndüktif Eşleşmiş Plazma – Atomik Emisyon Spektroskopisi (ICP-AES)

Atom ya da iyonlarda uyarmanın elektriksel boşalım veya plazma gibi bir enerji kaynağı ile yapıldığı yönteme atomik emisyon spektroskopisi denir.

Yöntemde analiz için seçilen dalgaboyu genellikle analizlenecek elementin en şiddetli emisyon hattıdır. ICP-AES nicel analizlerde kullanılan üstün bir yöntemdir. Plazma sıcaklığında çok kararlı bileşikler bile atomlarına ayrışır (Skoog, Holler ve Nieman, 1998).

2.3 Kompleks Oluşum Titrasyonları

Kompleks oluşumuna dayanan titrimetrik metodlarda çoğunlukla, metal iyonları ile çoklu kovalent bağ oluşturacak birkaç elektron sunan (donör) gruplar içeren organik bileşikler kullanılır. Nitrilotriasetik asit (NTA) ve etilendiamintetraasetik asit (EDTA) titrimetrik analizlerde en çok tercih edilen çok dişli bileşiklerdir. Bu bileşikler ile metal tayininde erikrom siyahı-T, kalmagit, xylenol orange gibi indikatörler kullanılır.

Kompleks oluşum titrasyonları, alkali metal iyonları hariç neredeyse bütün metal kationlarının belirlenmesinde uygulanmaktadır. Bu analitik metodun seçiciliği, atomik ve moleküler spektroskopik yöntemlere göre daha azdır. Ortamdaki bozucu etkilerin bir ölçüde kontrolünü sağlamak için pH' ın ayarlanması ve ortama maskeleyici bir reaktif eklenmesi yöntemin seçiciliğini arttırabilir (Skoog, West, ve Holler, 1996).

2.4 Ultraviyole-Görünür Alan Spektroskopisi (UV-VIS)

Yaygın atomik spektroskopik yöntemlerin çok duyarlı olmaması, nötron aktivasyon analizlerinin radyoizotoplar gerektirmesi, EDTA ile kompleks oluşum titrasyonlarında seçiciliğin diğer yöntemlere göre daha düşük olması, ICP-AES gibi üstün yöntemlerin çoğunun pahalı olması ve laboratuvardaki rutin analizler için uygun olmaması sebebiyle lantanitlerin belirlenmesinde daha çok UV-VIS spektroskopisi tercih edilmektedir (Georges, 1991).

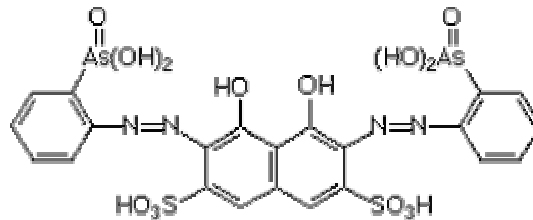
UV-VIS spektroskopisi, moleküllerin elektronik kuantum düzeyleri arasındaki geçişleri inceler.

Hem organik hem de anorganik maddeler UV ve görünür alanda absorpsiyon yaparlar. Her iki grup maddede de elektron geçişlerinin temeli aynıdır. Ancak organik maddelerin absorplamaları molekül orbital teoriye göre açıklanırken anorganik maddeler için kristal alan teoriden yararlanılır. Çözeltideki anorganik maddelerin spektrumları organik maddelerinkine benzer bir takım geniş absorpsiyon bantları içerir. Çözeltideki anorganik maddeler arasında sadece lantanit ve aktinit kationlarının spektrumları bir ayrıcalık gösterir. Bunlar, keskin ve düzgün şekilli absorpsiyon pikleri verirler (Skoog, Holler ve Nieman, 1998).

Nadir toprak elementlerinin +III oksidasyon halleri zayıf kromofor özelliği gösterdiği için, hassas spektrofotometrik metodlar; Arsenazo I, Xylenol Orange, PAN (1-(2-piridil-azo)-2-naftol) ve Arsenazo III gibi renkli organik reaktiflerden yararlanırlar (Marczenko, 1986).

Bu reaktiflerin hiçbiri nadir toprak elementleri için spesifik değildir ve seçicilikleri düşüktür. Yüksek duyarlılık ve bir miktar seçimlilik kombinasyonu en iyi Arsenazo III bileşiği ile sağlanır (Jeffery, 1970).

Arsenazo III değişik koşullar altında çeşitli metal iyonlarının tayininde kullanılan, bisazo kromofor grubu içeren bir reaktiftir ve zayıf asidik çözeltide viyole renk verir (Hosten ve Rohwer, 1997).



ŞEKİL 2.1 Arsenazo III Bileşiği

Düşük pH' daki toryum, uranyum, zirkonyum, yüksek pH daki nadir toprak metalleri, itriyum, demir ve daha birçok element ile kompleks oluşturabilir (Jeffery, 1970).

Klorür, sülfat ve fosfat anyonları, metallerin Arsenazo III ile belirlenmesine girişim etkisi yapmaz. Ti, Al, Fe, Bi, Cu gibi metallerin girişim etkileri ise EDTA ile maskelenmelidir. Ayrıca, nadir toprak elementlerinin hidroklorik asit ortamındaki di-(2-etilhekzil) fosforik asit (DEHPA) ve kerosen içerisindeki tribütilfosfat (TBP) ile ekstraksiyonu bu metallerin girişim yapan birçok metalden ayrılmasını sağlar (Marczenko, 1986).

Arsenazo III yöntemi ile Lantanit ve aktinitlerin belirlenmesinde ortamın pH değeri KCl-HCl tampon çözeltisi ile 1,8-2,0 arasında tutulur. Metallerin Arsenazo III ile oluşturduğu kompleksler, maksimum absorpsiyonun 660 nm civarında gerçekleştiği benzer absorpsiyon spektrumları verirler (Jeffery, 1970).

BÖLÜM ÜÇ

NADİR TOPRAK ELEMENTLERİNİN EKSTRAKSİYONU

3. Nadir Toprak Elementlerinin Ekstraksiyonu

Nadir toprak elementlerinin birbirlerinden ve aktinitlerden ayrılmaları nükleer atıkların işleme proseslerinde çoğunlukla gerekmektedir. Özellikle minerallerde nadir toprak elementleri ile birlikte bulunan toryumun bu metallere uzaklaştırılması gerekmektedir (Grüttner, Böhmer, Casnati, Dozol, Reinhoudt, Garcia ve diğer., 2005)

Metal iyonlarının birbirlerinden sıvı-sıvı ekstraksiyonu ile ayrılmalarında çok çeşitli ekstraktantlar kullanılmaktadır.

3.1 Ekstraksiyonda Kullanılan Bileşikler

Lantanitlerin sulu ortamdan N-alkilkarbonil bağlı N-fenilhidroksilaminler (R-PHA) ile ekstraksiyonu üzerine araştırmalar yapan Haraguchi ve arkadaşları, özellikle hidrometalurjik ayırmalardaki etkili kullanımları sebebiyle uzun zincirli alkil grupları içeren şelatlayıcı bileşiklerin son zamanlarda dikkat çektiklerini belirtmişlerdir. Bu bileşikler apolar çözücülerde yüksek, suda ise düşük çözünürlüğe sahiptirler ve metal iyonları ile kompleksleşmeleri karbonil ve hidroksil oksijenleri üzerinden gerçekleşmektedir (Haraguchi, Yamazaki, Saitoh, Kamidate, ve Watanabe, 1990).

Metal iyonlarının kompleksleşme ve ekstraksiyonunda taç eterlerin iyon büyüklüğü konusundaki seçiciliği oldukça fazla çalışılmıştır. Bazı taç eterlerin lantanitlere karşı iyi seçimliliğe sahip olması bunların birbirlerinden ayrılmasına olanak sağlamaktadır (Saleh, Bari, ve Saad, 2002).

Hasegawa ve arkadaşları lantanit pikratların 15-Crown-5 (15C5), 18-Crown-6 (18C6) ve dibenzo-18-crown-6 (DB18C6) gibi taç eterlerle ekstraksiyonunu çalışmışlardır.

Ekstraksiyon katsayılarının lantanit serisi boyunca azaldığını ve bu iyonların taç eterlerin boşluklarına yerleşemediklerini görmüşlerdir (Zamani ve Yaftian, 2004).

Agrawal ve arkadaşları, seryum, toryum ve lantanitleri içeren kompleks bir matristen uranyumun ekstraksiyonunun oldukça seçimli ve duyarlı bir şekilde hidrosamik fonksiyonel grup içeren bir kromojenik taç eter kullanarak gerçekleştirmişlerdir (Agrawal, Shrivastav, ve Menon, 2000). Agrawal, Menon ve Sudhakar ile gerçekleştirdiği bir başka çalışmada ise dibenzo-18, crown-6 bileşiği ile itriyumun ekstraksiyonu ve önderiştirilmesini araştırmıştır (Agrawal, Menon, ve Sudhakar, 2001). Ancak metallerin sıvı-sıvı ekstraksiyonunda taç eterlerin kullanılması konusundaki ticari araştırmalar bu reaktiflerin yüksek maliyetleri nedeniyle çok fazla ilgi çekmemektedir.

Tenoiltrifloroaseton (HTTA) ve yüksek molekül ağırlıklı aminler veya kuarterner amonyum tuzları lantanitlerin ekstraksiyonunda yaygın biçimde kullanılan bileşiklerdir. Dukov ve Atanassova HTTA ile klorür veya perklorat formundaki kuarterner amonyum tuzu Aliquat 336 karışımını lantanitlerin ekstraksiyonunda kullanmışlardır (Dukov ve Atanassova, 2003).

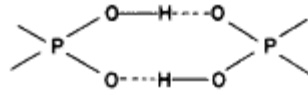
Ekstraksiyonda geniş uygulama alanı olan bir başka bileşik ise tri-n-oktil amin (TOA) dir. Čomor ve Petković; uranil nitrat, klorür ve sülfatın TOA ile sulu çözülden ekstraksiyonunu çalışmışlar, bu ekstraktantın bozunma ürünlerinin sulu fazda çözünür olduklarını ve ekstraksiyon reaksiyonlarını etkilemediklerini belirtmişlerdir (Čomor ve Petković, 2001).

3.2 Organofosfor Bileşikleri

Nadir toprak elementlerinin ekstraksiyon davranışları uzun yıllardan beri araştırılmaktadır. Bu elementlerin DEHPA ve EHEHPA gibi fosforik, fosfonik ve fosfinik asitler, tri-n-bütil fosfat (TBP) ve tri-n-oktilfosfin oksit (TOPO) gibi nötral fosfatlar, karboksilik asit türevleri, aminler ve ketonlar gibi farklı ekstraktantlar ile değişik ortamlarda ayrılmaları konusunda çok sayıda çalışma bulunmaktadır (Morais ve Ciminelli, 2004).

Metal iyonlarının birbirlerinden ayrılmalarında kullanılan çok çeşitli ekstraktantlar olmasına rağmen dialkil fosforik, fosfonik ve fosfinik asit gibi asidik organofosfor bileşikleri bu ayırmalarda daha yaygın biçimde kullanılan oldukça etkili bileşiklerdir (Nagaosa ve Binghua, 1997b).

$(X_1)(X_2)PO(OH)$ genel yapısındaki fosfor bazlı bu ekstraktantlar alkoller içerisinde monomer, benzen gibi nonpolar çözücülerde dimerler halinde bulunurlar. Bu dimerler güçlü hidrojen bağlı sekiz üyeli halkalar şeklindedir (Solka, Reis, Mason, Lewey ve Peppard, 1978).



ŞEKİL 3.1 Fosfor Bazlı Ekstraktantların Genel Yapısı

Çözücü ekstraksiyonunda oldukça sık karşılaşılan organofosfor bileşiklerinden bazıları; di-2-metilnonil fosforik asit (DMNPA), bis (2-etilhekzil) fosforik asit (DEHPA), bis(2,4,4-trimetilpentil) fosfinik asit (Cyanex-272), 2-etilhekzilfosfonik asit mono-2-etilhekzil ester (EHEHPA), bis(2-etilhekzil)fosfinik asit (PIA-8) dir.

Peppard ve yardımcıları nadir toprak elementlerinin, çözücü ekstraksiyonu ile asidik organofosfor bileşikleri kullanılarak ayrılmaları konusunda çalışmalar yapan ilk araştırmacılar arasındadırlar. Bu ekstraksiyonun dağılma oranının, nadir toprak elementlerinin iyonik çapının lineer bir fonksiyonu olduğunu bulmuşlardır. Atom numarasının artmasıyla iyonik çapın azalmasına bağlı olarak dağılma oranının arttığını ve aynı zamanda sulu fazdaki düşük asit derişimleri ile bu oranın elverişli hale geldiğini gözlemlemişlerdir (Miranda ve ark., 2002).

Marcus ve Kertes ile Ritcey ve Ashbrook ekstraksiyon işlemlerinin, gerçekleşen kimyasal reaksiyona veya kullanılan ekstraktantın türüne göre ayrılacaklarını ve ekstraksiyonun; çözücü katılımı ile ekstraksiyon, bileşik oluşumu ile ekstraksiyon ve iyon çifti oluşumu ile ekstraksiyon olmak üzere sınıflandırılabilceğini belirtmişlerdir.

Bileşik oluşturma sınıfında yer alan organofosfor asitler içerisinde en önemlisi, Peppard ile arkadaşlarının çalışmalarında öncülüğünü yaptıkları ve o zamandan beri geniş ölçüde uygulama alanı bulan bis (2-etilhekzil) fosforik asit (DEHPA) tir (Miranda ve Zinner, 1997).

DEHPA nadir toprak elementlerinin ayrılmasında ilk ve daha çok incelenen ekstraktanttır. Bu bileşik, hidroksil grubundaki hidrojen iyonu ile ekstrakte edilen metalin yer değiştirdiği sıvı bir katyon değiştiricidir ve hidrojen bağları üzerinden dimerler oluşturmaya eğilimlidir. Endüstriyel işlemlerde gerekli olan derişik çözeltilerde genellikle $(HX)_2$ veya H_2X_2 ile gösterilen dimerik formu tercih eder. Seyreltik çözeltilerde ise, çözücünün polaritesinin azalması ile dimerleşme artar (Morais ve Ciminelli, 2004).

Sato, nadir toprak elementlerinin DEHPA ile çözücü ekstraksiyonuna ilişkin daha ayrıntılı bilgi edinebilmek ve ekstraksiyonun mekanizmasını aydınlatabilmek için, bu elementlerin DEHPA ve karşılaştırma amacıyla EHEHPA ile ekstraksiyonunu değişik koşullar altında incelemiştir.

Sonuç olarak DEHPA ve EHEHPA ile nadir toprak metallerinin ekstraksiyonunun düşük asitlikteki sulu ortamda katyon değişim reaksiyonuna ve yüksek asitlikteki ortamda çözücü katılımı reaksiyonuna bağlı olarak gerçekleştiğini gözlemlemiştir (Sato, 1989).

Li ve arkadaşları ise, bastnazit mineralinin sülfirik asit ile fosforik asit çözeltilerinden toryum (IV)' ün ayrılması ve nadir toprak elementlerinin sıvı-sıvı ekstraksiyonu yöntemi ile ekstrakte edilmesi konusundaki çalışmalarında toryumu primer bir amin ile ortamdaki uzaklaştırdıktan sonra, nadir toprak elementlerini EHEHPA ile ekstrakte etmişlerdir (Li, Zuo ve Meng, 2004).

Nadir toprak elementlerinin, triisoamil fosfat (TiAP) ile ekstraksiyonu konusunda da bazı çalışmalar vardır. Dai ve arkadaşları bazı nadir toprak elementlerinin TiAP ve DEHPA-TiAP karışımı ile triklorasetik asit ve nitrik asit çözeltilerinden ekstraksiyonunun çeşitli faktörler ile değişimini incelemiştir (Dai, Minh, ve Hai, 2000).

Dreisinger ve Cooper; Cyanex-272 ile metal iyonlarının ekstraksiyonunu incelediklerinde ekstraksiyon hızının, DEHPA bileşimine göre oldukça düşük olduğunu görmüşlerdir (Nagaosa ve Binghua, 1997a).

Nagaosa ve Binghua yaptıkları bir çalışmada nadir toprak metallerinin çeşitli fosfinik asitler ile ekstraksiyonunu incelemişler ve metallerin karşılıklı ayrılmasında diğer fosfinik asitler içerisinde en seçici olan bileşiğin PIA-8 olduğunu bulmuşlardır (Nagaosa ve Binghua, 1997b).

Son zamanlarda DMNPA, daha düşük asidik ayrışma katsayısı ve DEHPA' ya göre yüksek molekül ağırlığına sahip olması nedeniyle metal iyonlarının ayrılmasında dikkati çekmektedir. DMNPA yüksek molekül ağırlığına bağlı olarak tamamen çözünürdür ve apolar organik çözücülerde dimerler halinde bulunmaktadır (Wang ve Nagaosa, 2002).

Kolařík ve Pánková; di-n-bütül-fosforik asit (DBPA), di-n-amil fosforik asit (DAPA), di-n-oktilfosforik asit (DOPA), diisoamil fosforik asit (DİAPA) ve DEHPA ile gerçekleştirdikleri ekstraksiyon çalışmalarında lantanitlerin ayrılmasında dialkilfosforik asitlerin ayırma etkinliğinin, alkil grubunun yapısına veya büyüklüğüne bağlı olmadığını görmüşlerdir. Alkil grubunun dallandırılması ile ekstraksiyon etkinliğinin bir hayli düşürüldüğü ve aynı yapıdaki bileşiklerde alkil grubundaki karbon atomlarının sayısının artmasıyla etkinliğin önemli ölçüde etkilenmediği sonucuna varmışlardır (Kolařík ve Pánková, 1966).

Asidik ekstraktantların, basit molekül yapılarına rağmen lantanitler arasındaki yüksek ayırma faktörlerine bağlı olarak yaygın biçimde kullanılmaları nedeniyle Wakui ve arkadaşları, monofonksiyonel ekstraktantların dimer modeli olan ve çift asidik organofosfor grubu içeren 1,3-benzendimetil-bis(fenilfosfinik asit) (XPPA) bileşimini sentezleyerek, kloroform içerisindeki XPPA ile asidik sulu çözeltiler arasındaki lantanitlerin dağılma oranlarını ayrıntılı olarak incelemişlerdir (Wakui, Yokoyama ve Akiba, 1998).

Sıvı-sıvı ekstraksiyonu ile itriyumun lantanitlerden ayrılması ve saflaştırılması bu metallerin benzer kimyasal özellikleri nedeniyle oldukça güç olduğundan ekstraksiyon verimini arttırmak amacıyla son dönemlerde katılımcı-arttırımlı (:sinerjistik) ekstraksiyon çalışmaları yapılmaktadır.

Sun ve arkadaşları bir çalışmalarında, itriyumun ağır nadir toprak elementlerinden sec-oktilfenoksi asetik asit (CA-12) ve Cyanex-272 karışımı ile ekstraksiyonunu incelemişlerdir (Sun, Zhao, Meng ve Li, 2005).

Benzer biçimde Singh ve arkadaşları, kısmen nötrleştirilmiş ve seyreltik fosforik asitten, DEHPA ve tri-n-alkilfosfin oksit (TAPO) organofosfor çözücü karışımını kullanarak uranyumun ekstraksiyonunu araştırmışlardır (Singh, Mishra, Anitha, Giriyaiker, Vijayalakshmi ve Kotekar, 2003).

Ticari olarak kullanılan pek çok fosfat kayacı küçük miktarlarda uranyum, lantanitler ve itriyum gibi metalleri bir arada içerdiği için Krea ve Khalof bu metallerin fosforik asitten di-(oktilfenil) fosforik asit (DOPPA) ve tri-n-oktilfosfin oksit (TOPO) karışımı ile sıvı-sıvı ekstraksiyonunu ayrıntılı olarak incelemişler ve bu ekstraksiyonun bileşik oluşumunu veya metal iyonunun çözücü molekülleri ile sarılmasını gerektiren iki farklı mekanizma üzerinden yürüdüğünü belirtmişlerdir (Krea ve Khalaf, 2000).

BÖLÜM DÖRT

SIVI-SIVI EKSTRAKSİYONU

4. Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonu

Sıvı-sıvı ekstraksiyonu oldukça etkili bir ayırma yöntemi olup metal iyonlarının ayrılması ve deriştirilmesi gibi temel analitik kimyada ve endüstride sıklıkla kullanılmaktadır (Yurdakoç ve Hoşgören, 1998).

Sıvı-sıvı ekstraksiyonu birbiriyle karışmayan iki çözücü arasında çözünenlerin dağılımına dayanan heterojen bir kimyasal denge reaksiyonudur. Maddenin ve birbirleriyle karışmayan iki sıvının özelliklerine bağlıdır.



Ekstraksiyon denge sabiti (K_{ex}) bu ekstraksiyonun denge sabitidir ve ekstraksiyon sırasında oluşan bütün dengeleri içerir.

$$K_{ex} = \frac{[MA_n]_o [H^+]_a^n}{[M^{n+}]_a [HA]_o^n} \quad (2)$$

Uygun pH aralığında çalışıldığında sulu fazda ara basamaklarda oluşan kompleks birleşme ve ayrışma gibi reaksiyonlar ihmal edilebilir. O halde, $\frac{[MA_n]_o}{[M^{n+}]_a}$ oranı dağılıma oranına (D) eşit alınabilir.

$$K_{ex} = D \cdot \frac{[H^+]_a^n}{[HA]_o^n} \Rightarrow D = K_{ex} \cdot \frac{[HA]_o^n}{[H^+]_a^n} \quad (3)$$

$$\log D = \log K_{ex} + n\text{pH} + n\log [HA]_o \quad (4)$$

Eşitlik (4) den görüldüğü gibi reaktifin denge konsantrasyonu sabit tutulduğunda, ekstraksiyon sulu fazdaki pH'ya bağlı olarak değişmektedir.

Pratikte, dağılma oranı, ekstraksiyon derecesine (yüzdesi, verimi-R) bağlı olarak bulunur.

$$D = \frac{R}{100 - R} \cdot \frac{V_a}{V_o} \quad (5)$$

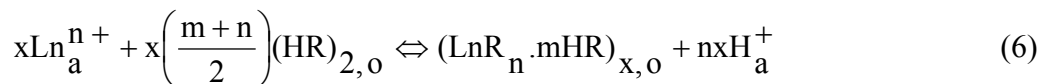
Eşitlikte V_a ve V_o sırasıyla sulu faz ve organik fazın hacimleridir.

Bir ekstraksiyon işleminde ekstraksiyon derecesi, ekstrakte edilen maddenin seçilen çözücüdeki dağılma oranının büyük olmasına, organik fazın niteliğine, hacmine ve ortamın pH'ına bağlıdır. Çözücü seçilirken, ekstrakte edilen maddenin organik fazdan geri kazanılmasındaki kolaylık ve ekstraksiyondan sonra yapılacak işlemler mutlaka dikkate alınmalıdır. Ayrıca çözücü, yeteri derecede saf olmalı, çabuk bozunmamalı, düşük kaynama noktasına sahip olmalı, su ile kararlı emüsyonlar yapmamalı ve yoğunluğu sudan yeterli miktarda farklı olmalıdır. İstenilen bu özellikler bazen organik çözücüler karıştırılarak da elde edilebilir.

Sıvı-sıvı ekstraksiyonu endüstriyel açıdan nadir toprak metallerini de içeren metal bileşenlerin geri kazanılmasında, saflaştırılmasında ve ayrılmasında kullanılan neredeyse en temel yöntemdir (Nishihama, Hirai ve Komasa, 2003).

Nadir toprak metallerinin organofosfor bileşikleriyle ekstraksiyon işleminde; ekstraktanın hidrojen iyonlarının, sulu fazdaki nadir toprak elementi iyonları ile yer değiştirdiği bir kation-değişim reaksiyonu meydana gelir (Miranda ve ark., 2002).

Lantanitlerin, sulu fazdan organik faza dimer formundaki bir ekstraktant ((HR)₂) ile oligomerleşmiş türler halinde ekstrakte olduğu kabul edilirse, ekstraksiyon için genel reaksiyon aşağıdaki gibi yazılabilir;



O halde; Ln ve HR' nin nadir toprak elementi ile monomer ekstraktantı gösterdiği ekstraksiyon denge sabiti (K_{ex}) (7) eşitliği ile gösterilebilir.

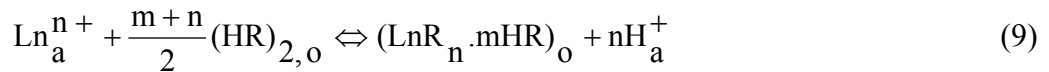
$$K_{ex} = \frac{[(LnR_n \cdot mHR)_x]_o [H^+]_a^{nx}}{[Ln^{n+}]_a^x [(HR)_2]_o^{x(m+n)/2}} \quad (7)$$

Kütle denklığı ve ekstrakte edilen türlerin organik fazda sadece $(LnR_n \cdot mHR)_x$ şeklinde bulunduğu düşünüldüğünde, nadir toprak elementinin organik fazdaki toplam konsantrasyonu için (8) eşitliğine ulaşılır;

$$\log C_{Ln,o} = x(\log [Ln^{n+}]_a - n \log [H^+]_a) + \log \sum_{m=1}^x K_{ex} [(HR)_2]_o^{x(m+n)/2} \quad (8)$$

Sabit ekstraktant derişiminde $\log C_{Ln,o}$ değerlerinin $(\log [Ln^{n+}]_a - n \log [H^+]_a)$ ile değişimini gösteren grafiğin eğimi organik faza ekstrakte edilen türlerin oligomerleşme derecesini (x) verir. Eęimin bir olması, $x=1$ olduğunu ve ekstrakte edilen kompleksin monomer halde bulunduğunu, iki olması ise $x=2$ olduğunu ve kompleksin dimer şeklinde bulunduğunu gösterir (Nagaosa ve Binghua, 1997b). Eęer organik faza her iki tür birlikte ekstrakte olduysa elde edilen grafik bir eğridir (Wang ve Nagaosa, 2002).

Nadir toprak metallerinin monomerler halinde ekstrakte olduğu durumda ekstraksiyon için reaksiyon aşağıdaki gibi ifade edilebilir;



Nadir toprak elementinin, sulu ve organik fazda sırasıyla yalnız Ln^{n+} ve $(LnR_n \cdot mHR)$ türlerinde bulunduğu kabul edilirse, dağılma oranı (D) için (10) eşitliği yazılabilir.

$$D = \frac{C_{Ln,o}}{C_{Ln,a}} = \frac{[LnR_n \cdot mHR]_o}{[Ln^{n+}]_a} = K_{ex} \frac{[(HR)_2]_o^{(m+n)/2}}{[H^+]_a^n} \quad (10)$$

Ekstraksiyon dengeye ulaştığı anda (C_{HR}) serbest ekstraktant derişimi (11) eşitliği ile verilir.

$$C_{HR} = C_t - (m+n)/2 C_{Ln,o} \quad (11)$$

C_t ve $C_{Ln,o}$ sırasıyla ekstraktantın başlangıç derişimini ve organik fazdaki nadir toprak elementi derişimini göstermektedir. O halde (10) nolu eşitlikten aşağıdaki eşitlik türetilebilir.

$$\log D = \log K_{ex} + (m+n)/2 \log C_{HR} + npH \quad (12)$$

pH - log D grafiğı çizildiğinde eğimi n olan bir doğru elde edilir. Bir değerli katyonlar için eğim bir, iki değerli katyonlar için eğim iki, üç değerli katyonlar için üç ... v.b. olmalıdır.

Tervalent nadir toprak elementleri için n=3 olması metal iyonunun ekstraksiyonuna üç hidrojen iyonunun katıldığını gösterir. Bu durumda; m' nin beklenen değerleri anlamlı iken $\log C_{HR} - (\log D - 3pH)$ grafiğı sabit pH da eğimi (m+n)/2 olan bir doğru verir. Buradan m değerleri hesaplanabilir. m= 3, 4, 5, 6 ... değerlerini alabilir.

Aynı ekstraksiyonun denge sabiti (K_{ex}) ise; $\log C_{HR} - (\log D - 3pH)$ grafiğı ile $pH - (\log D - (m+3)/2 \log C_{HR})$ grafiğinin kayma değerlerinden bulunabilir (Nagaosa ve Binghua, 1997b).

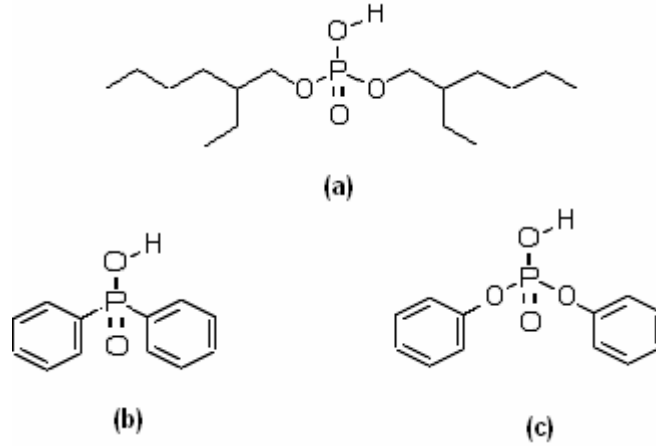
BÖLÜM BEŞ

MATERYAL VE YÖNTEM

5. Materyal ve Yöntem

Bu çalışmada Y^{3+} , La^{3+} , Ce^{3+} , Th^{4+} ve U^{6+} iyonlarının; n-heptan, kloroform ve n-amil alkol çözücülerindeki, bis (2- etilhekzil) fosfat (DEHPA), difenil fosfat (DPP) ve difenilfosfınik asit (DPPA) bileşikleri ile pH'ya bağlı ekstraksiyonunun gerçekleştirilmesi, bu ekstraksiyona çözücü ile ekstraktant etkisinin incelenmesi ve eğim analizi yöntemiyle kompleks stokiyo metrisinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

Çalışmada kullanılan organofosfor yapısındaki; DEHPA (Fluka 14500), DPP (Aldrich 850608) ve DPPA (Fluka 43153) analitik saflıkta olup ayrıca bir saflaştırma işlemi yapılmamıştır.



ŞEKİL 5.1 DEHPA (a), DPPA (b) ve DPP (c) Bileşikleri

Organik çözücü olarak n-heptan (Riedel-deHaën-15677), kloroform (Riedel-deHaën-24216) ve n-amil alkol (Merck-8.07500) kullanılmıştır.

Metallerin stok çözeltilerinin hazırlanmasında kullanılan metal tuzları, iyon şiddetinin ayarlanmasında kullanılan sodyum nitrat (Merck-1.06546), hidrolizi önlemek için kullanılan sodyum tartarat (Riedel-deHaën-32323), spektrofotometrik ölçümlerde kullanılan Arsenazo III (Aldrich-A 9.277-5) ve kullanılan diğer bütün reaktifler Merck, Aldrich ve Riedel-deHaën marka olup analitik saflıktadır.

Çalışmada Heidolph MR 3001 model magnetik karıştırıcı ve Inolab WTW model pH metre kullanılmıştır.

Sulu fazdaki metal derişimleri; Shimadzu UV-1601 model UV-VIS spektrofotometresi ile spektrofotometrik olarak Y^{3+} , La^{3+} , Ce^{3+} , U^{6+} için 654 nm' de ve Th^{4+} için 668 nm' de Arsenazo III reaktifi (Jeffery, 1970) kullanılarak belirlenmiştir.

5.1 Reaktif ve Çözeltiler

5.1.1 Metallerin Stok Çözeltileri

Y^{3+} , La^{3+} , Ce^{3+} ve Th^{4+} stok çözeltileri bu metallerin nitrat tuzları kullanılarak, U^{6+} stok çözeltisi ise uranil asetat tuzu kullanılarak nitrik asit ortamında hazırlanmıştır.

$1.10^{-4}M$ (15 ppm) metal tuzu çözeltileri, iyon şiddetini sabit tutmak için 0,1 M sodyum nitrat ($NaNO_3$) ve hidrolizi önlemek için $1.10^{-2} M$ sodyum tartarat ($C_4H_4Na_2O_6.2H_2O$) kullanılarak $1.10^{-3} M HNO_3$ ' te hazırlanmıştır.

5.1.2 Ekstraktant Çözeltileri

$1.10^{-2} M$ DEHPA, DPPA ve DPP bileşikleri n-heptan, kloroform ve n-amil alkolde çözülmüştür.

5.1.3 Arsenazo III Çözeltisi

%0,1'lik (w/V) Arsenazo III çözeltisi: 50 mg Arsenazo III, 50 mL 0,01 M HCl içerisinde çözülmüştür.

5.1.4 KCl-HCl Tampon Çözeltisi

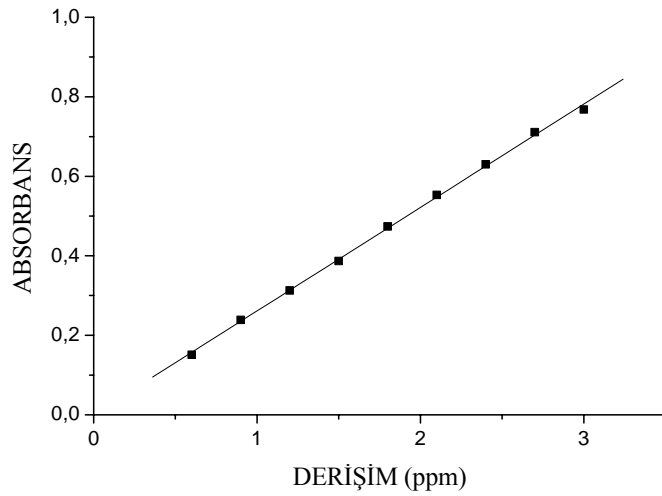
8 mL 0,2 M HCl ve 25 mL 0,2 M KCl karıştırılıp 100mL'ye saf su ile tamamlanarak KCl-HCl tamponu (pH=2) hazırlanmıştır.

5.1.5 Çalışma Çözeltileri

Stok çözeltilerden hazırlanan uygun derişimdeki metal çözeltileri üzerine 0,4 mL Arsenazo III ve 1 mL KCl-HCl tampon çözeltisi ilave edilmiş ve 10 mL'ye 0,01 M HCl ile seyreltilmiştir.

5.2 Çalışma Eğrisi

Y^{3+} , La^{3+} , Ce^{3+} , Th^{4+} ve U^{6+} iyonları için ayrı ayrı hazırlanan çalışma çözeltilerinin absorbans değerleri, maksimum absorpsiyonun gerçekleştiği dalga boyunda ölçülerek her metal için farklı çalışma eğrileri elde edilmiştir.



Şekil 5.2 Ce^{3+} metalinin $\lambda=654$ nm'deki çalışma eğrisi

5.3 Deneysel Çalışma

Çalışmada, ekstraksiyon için en uygun şartlar belirlenmeye çalışılmıştır. 298 K’de organik ve sulu fazın derişimlerinin sırasıyla; $1 \cdot 10^{-2}$ M ve $1 \cdot 10^{-4}$ M, ekstraksiyon süresinin ise üç dakika olduğu belirlenmiştir. Ayrıca metallerin hidrolizini önlemek amacıyla kullanılan sodyum tartaratın ekstraksiyon sonuçlarını olumlu yönde etkilediği gözlenmiştir. Ekstraksiyon çalışmalarının tamamı bu şartlarda gerçekleştirilmiştir. Sulu fazın pH değerleri seyreltik NaOH ve HCl ile ayarlanmıştır.

298 K ‘de 1:1 oranında sulu ve organik faz üç dakika magnetik karıştırıcıda 1000 rpm’de karıştırılmıştır. Ekstraksiyondan sonra fazların ayrılması için on dakika beklenmiştir. Sulu fazın denge pH değeri ölçülmüş ve içerdiği metal iyonu derişimi spektrofotometrik olarak belirlenmiştir. Ekstraksiyondan önceki ve sonraki metal derişimleri arasındaki fark alınarak ekstrakte edilen metalin organik fazdaki derişimi ve eşitlik (13) yardımıyla da ekstraksiyon yüzdesi (%R) hesaplanmıştır.

$$\%R = \frac{[M]_b - [M]_d}{[M]_b} \times 100 \quad (13)$$

Eşitlikte; $[M]_b$ ve $[M]_d$ sırasıyla metalin sulu fazdaki başlangıç ve denge derişimini göstermektedir.

Çalışmada ayrıca, 298 K’ de ekstraksiyonun en yüksek verimle gerçekleştiği pH’ taki organik faz ile farklı pH’lardaki HCl ve NaOH çözeltileri 1:1 oranında kullanılarak sıyırma çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

$$\%R_s = \frac{V_a \cdot [M]_a}{V_o \cdot [M]_o} \quad (14)$$

Bu eşitlikte; V_a ve V_o sırasıyla sıyırmada kullanılan sulu faz ve organik fazın hacmini, $[M]_a$ ve $[M]_o$ ise sıyırma sonrası sulu fazdaki metal derişimi ve sıyırma öncesi organik fazdaki metal derişimini göstermektedir.

BÖLÜM ALTI

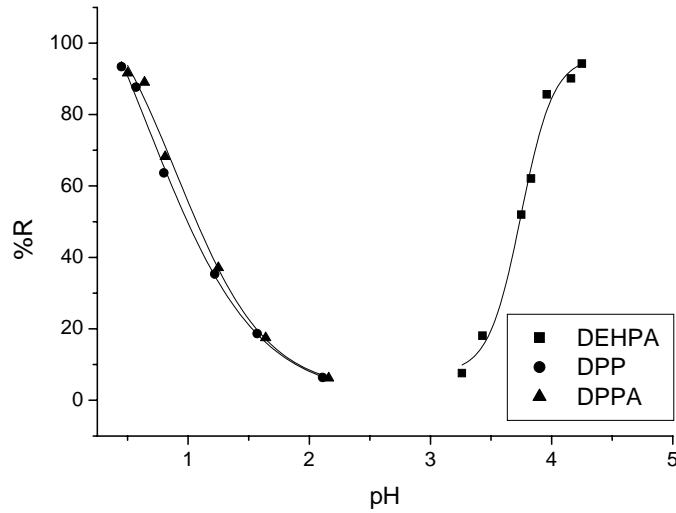
SONUÇLAR

Y^{3+} , La^{3+} , Ce^{3+} , Th^{4+} ve U^{6+} iyonlarının; n-heptan, kloroform ve n-amil alkolde DEHPA, DPP ve DPPA bileşikleri ile pH'ya bağlı ekstraksiyonuna çözücü ile ekstraktant etkisi, eğim analiziyle kompleks stokiyometrisinin belirlenmesi ve sıyırma ile ilgili denel sonuçlar aşağıda verilmiştir.

6.1 Ekstraktant Etkisi

Ekstraksiyona; DEHPA, DPP ve DPPA bileşiklerinin etkisi incelenirken, DPP ve DPPA bileşikleri heptanda tam çözünmediğinden her üç bileşiğin çözündüğü kloroform ve n-amil alkolde ekstraksiyon sonuçları üzerinden değerlendirme yapılmıştır.

Y^{3+} iyonunun, n-amil alkoldeki DEHPA, DPP ve DPPA ile ekstraksiyonunda pH-%R grafiği Şekil 6.1de verilmiştir.

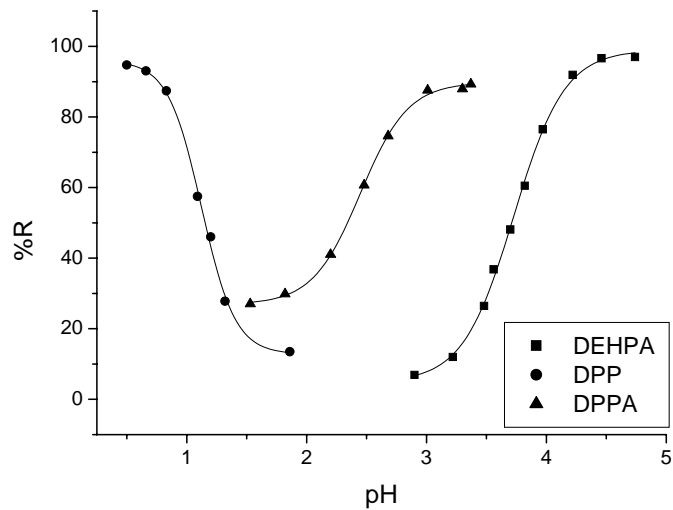


Şekil 6.1 Y^{3+} iyonunun n-amil alkolde DEHPA, DPP ve DPPA ile ekstraksiyonu

Şekil 6.1 de, pH'ın artmasıyla ekstraksiyon veriminin, DEHPA bileşiğinde arttığı, DPP ve DPPA bileşiklerinde ise azaldığı görülmektedir. Y^{3+} iyonunun n-amil alkolde DEHPA, DPP ve DPPA ile ekstraksiyonu sırasıyla %94,2; %93,4 ve %91,6 verimle gerçekleşirken denge pH değerleri sırasıyla 4,25; 0,45 ve 0,50 olarak ölçülmüştür.

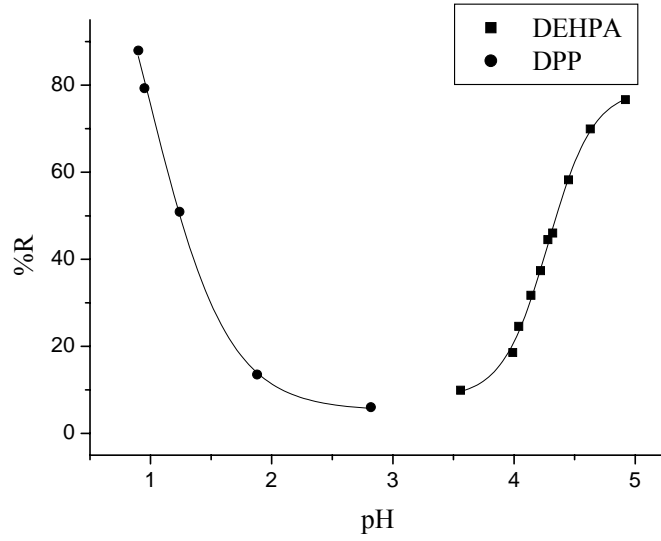
Bu iyonun kloroformda DPP ve DPPA bileşikleriyle ekstraksiyonu pH=1,01 ve 0,37 değerlerinde her iki bileşik için çok yüksek verimle (%95,6) gerçekleşmiş ancak pH'a bağlı bir grafik çizilememiştir. Kloroformda DEHPA ile Y^{3+} ekstraksiyonu ise 1,63-2,80 pH aralığında %25,6 - %96,4 verimle gerçekleşmiştir (Şekil 6.11).

Şekil 6.2 ve Şekil 6.3, La^{3+} iyonunun sırasıyla kloroform ve n-amil alkolde DEHPA, DPP ve DPPA ile ekstraksiyonunu göstermektedir.



Şekil 6.2 La^{3+} iyonunun kloroformda DEHPA, DPP ve DPPA ile ekstraksiyonu

La^{3+} iyonunun kloroformda DEHPA ve DPPA ile ekstraksiyon verimi benzer biçimde pH'ın artmasıyla artarken DPP bileşiğinde pH'ın azalması ile artmaktadır. Bu iyon için DEHPA, DPP ve DPPA bileşikleriyle en yüksek ekstraksiyon veriminin sırasıyla; %97,1; %94,7 ve %89,3 olduğu ve denge pH değerlerinin sırasıyla; 4,74; 0,50 ve 3,37 olarak değiştiği görülmüştür.

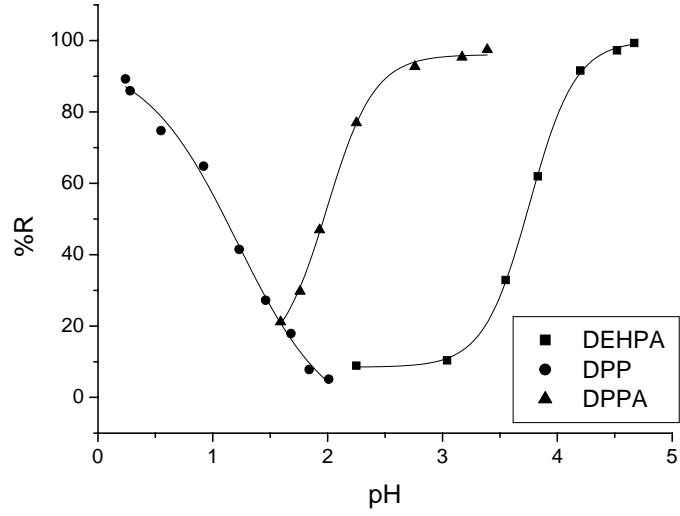


Şekil 6.3 La^{3+} iyonunun n-amil alkolde DEHPA ve DPP ile ekstraksiyonu

n-Amil alkolde, DEHPA ve DPP için ekstraksiyonun pH'a bağlılığı kloroform çözücüsündekine benzerlik göstermiş ve pH'ın artmasıyla ekstraksiyon verimi DEHPA için artarken DPP için azalmıştır. DPPA ile La^{3+} ekstraksiyonunda verimin pH=3,80 de %10,7 değerinden yüksek çıkmaması nedeni ile grafik çizilememiştir. DEHPA ve DPP bileşikleri için ekstraksiyon verimi, denge pH=4,92 ve pH=0,90 değerlerinde %76,7 ve %87,9 olarak bulunmuştur.

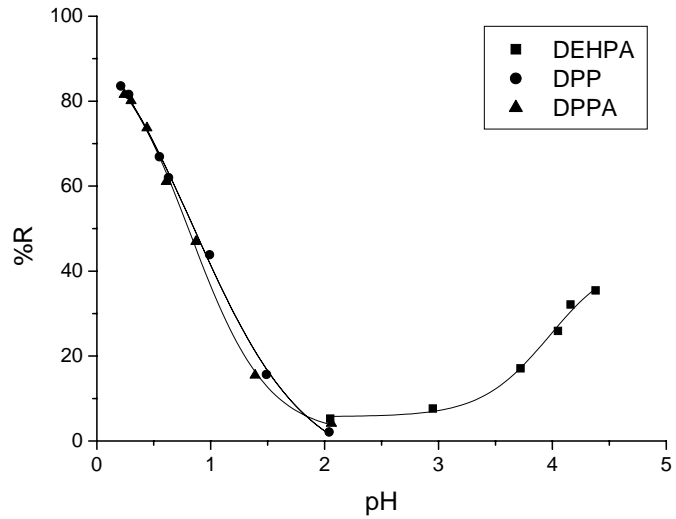
Ce^{3+} iyonunun, DEHPA, DPP ve DPPA bileşikleri ile kloroform ve n-amil alkoldeki ekstraksiyonu Şekil 6.4 ve Şekil 6.5 de gösterilmektedir.

Kloroformda DEHPA, DPP ve DPPA bileşikleri ile Ce^{3+} iyonunun ekstraksiyonu, aynı çözücüdeki La^{3+} iyonunun ekstraksiyonuyla benzerlik göstermektedir. DEHPA ile DPPA bileşiklerinde pH'nın artması ile ekstraksiyon verimi artarken, DPP bileşiğinde azalmaktadır.



Şekil 6.4 Ce^{3+} iyonunun kloroformda DEHPA, DPP ve DPPA ile ekstraksiyonu

Ce^{3+} iyonunun n-amil alkoldeki ekstraksiyonunda, DPP ve DPPA bileşikleri birbirleri ile uyum göstermektedir. Bu bileşiklerde pH'ın azalması ile ekstraksiyon verimi artarken, DEHPA bileşiğinde ise pH'ın azalması ile verim azalmaktadır.



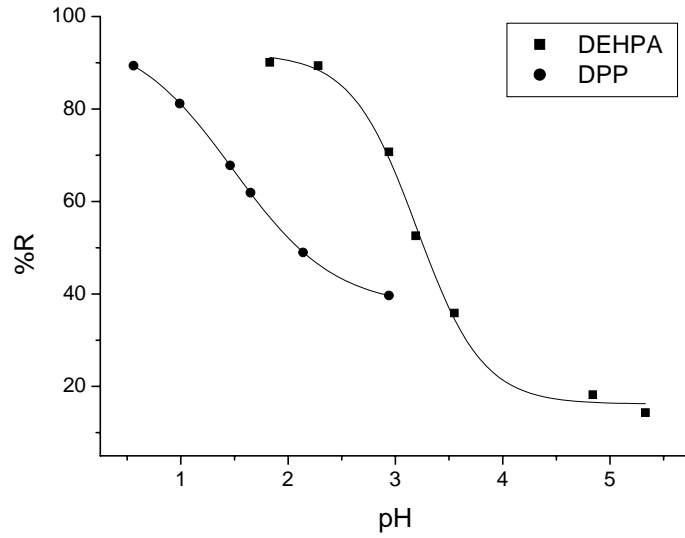
Şekil 6.5 Ce^{3+} iyonunun n-amil alkolde DEHPA, DPP ve DPPA ile ekstraksiyonu

Ce^{3+} iyonunun, DEHPA, DPP ve DPPA bileşikleri ile ekstraksiyonu için; kloroformda ekstraksiyon veriminin en yüksek olduğu pH değerleri 4,67; 0,24 ve

3,39; ekstraksiyon verimleri ise sırasıyla %99,3; %89,2 ve %97,5' dir. n-Amil alkolde ise bu değerler sırasıyla 4,38; 0,21; 0,24 ile %35,4; %83,6 ve %81,6 olarak bulunmuştur.

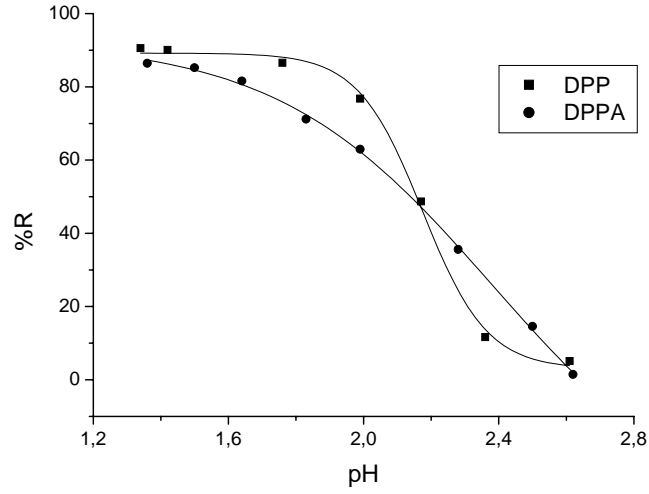
Th^{4+} iyonunun, kloroform ve n-amil alkolde DEHPA, DPP ve DPPA bileşikleriyle ekstraksiyonu Şekil 6.6 ve Şekil 6.7 de gösterilmektedir.

Th^{4+} iyonunun; kloroformda DPPA ile ekstraksiyonunda, ekstraksiyon pH' a bağlı olmadan yüksek verimle (%85-%93) gerçekleşmiştir. n-amil alkolde DEHPA bileşiğiyle ekstraksiyon gerçekleşmediği için (%4,5' den küçük) bu ekstraksiyonlara ait grafikler çizilememiştir.



Şekil 6.6 Th^{4+} iyonunun kloroformda DEHPA ve DPP ile ekstraksiyonu

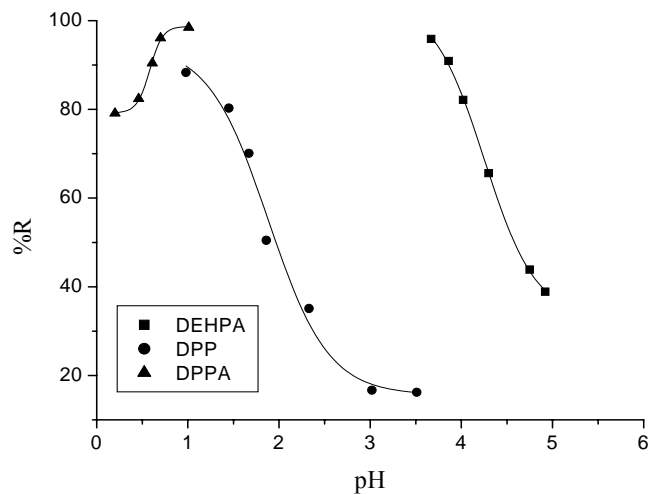
Kloroformda DEHPA ve DPP, ayrıca n-amil alkolde DPP ve DPPA bileşikleriyle ekstraksiyonda verimlerin pH' ın artması ile azaldığı gözlenmiştir.



Şekil 6.7 Th^{4+} iyonunun n-amil alkolde DPP ve DPPA ile ekstraksiyonu

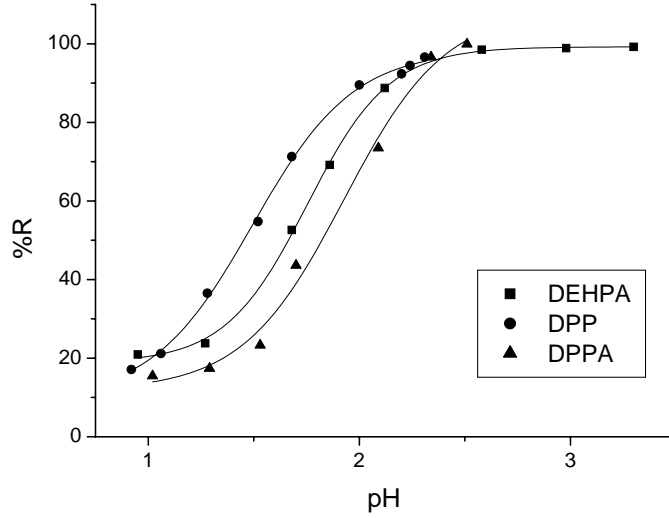
DEHPA ve DPP ile kloroformda gerçekleştirilen ekstraksiyonlarda sırasıyla 1,83 ve 0,56 denge pH değerleri için %90,1 ve %89,4 ekstraksiyon verimleri elde edilmiştir. n-Amil alkolde DPP ve DPPA bileşikleri için ise bu değerler sırasıyla; 1,34 ile 1,36 ve %90,6 ile %86,4 olarak bulunmuştur.

U^{6+} iyonunun ekstraksiyonu Şekil 6.8 ve Şekil 6.9 da verilmiştir. Bu şekiller sırasıyla kloroform ve n-amil alkolde DEHPA, DPP ve DPPA bileşiklerine aittir.



Şekil 6.8 U^{6+} iyonunun kloroformda DEHPA, DPP ve DPPA ile ekstraksiyonu

Şekil 6.8 incelendiği zaman U^{6+} iyonunun kloroformda DEHPA ve DPP bileşikleri ile ekstraksiyon veriminin pH değerlerinin azalmasıyla arttığı görülmektedir. DEHPA ve DPP için sırasıyla 3,67 ve 0,98 denge pH değerlerinde %95,9 ve %88,3 ekstraksiyon verimi elde edilmiştir. DPPA bileşiği ile U^{6+} iyonunun ekstraksiyonunda ise 0,20-1,01 pH aralığında %79,1-%98,5 gibi yüksek verim ile ekstraksiyon gerçekleşmekte ve pH arttıkça ekstraksiyon yüzdesi de artmaktadır.



Şekil 6.9 U^{6+} iyonunun n-amil alkolde DEHPA, DPP ve DPPA ile ekstraksiyonu

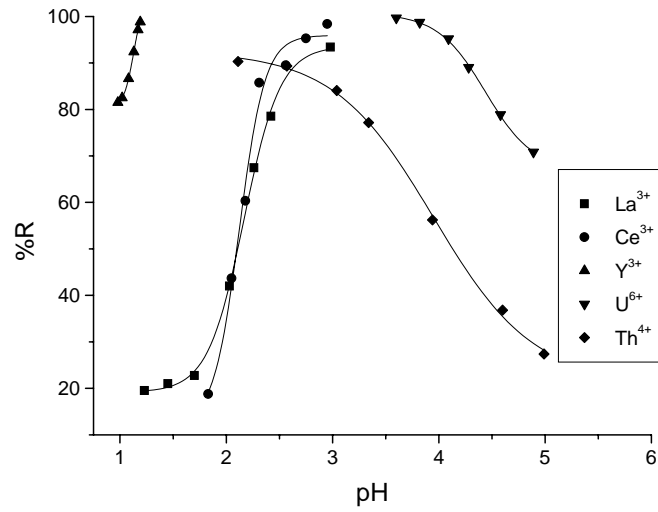
U^{6+} iyonunun DEHPA, DPP ve DPPA bileşikleri ile n-amil alkolde ekstraksiyon verimleri incelendiğinde her üç bileşiğin birbirine benzer grafikler verdiği ve pH değerlerinin artmasıyla ekstraksiyon verimlerinin arttığı gözlenmektedir.

Bu ekstraksiyona ait denge pH değerleri DEHPA, DPP ve DPPA bileşikleri için sırasıyla; 3,30, 2,31 ve 2,51 iken ekstraksiyon verimlerinin %99,2; %96,6 ve %99,9 olduğu görülmüştür.

6.2 Çözücü Etkisi

Çalışılan beş farklı iyonun DEHPA, DPP ve DPPA bileşikleriyle ekstraksiyonuna; n-heptan, kloroform ve n-amil alkol'ün etkisi incelenmiştir.

Şekil 6.10 DEHPA bileşiği ile Y^{3+} , La^{3+} , Ce^{3+} , Th^{4+} ve U^{6+} iyonlarının ekstraksiyonuna n-heptan çözücüsünün etkisini göstermektedir.

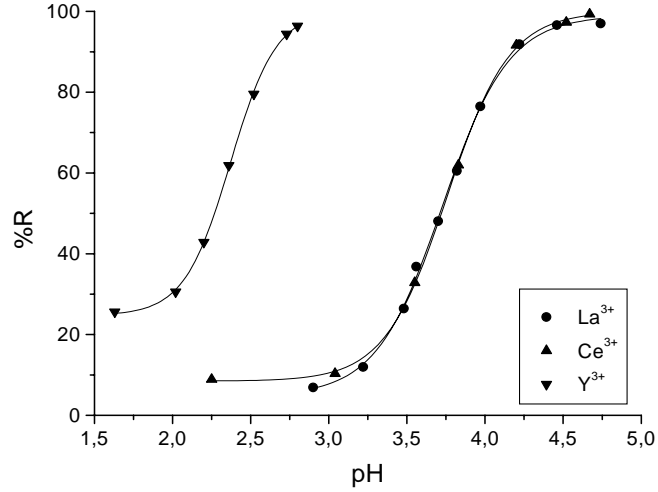


Şekil 6.10 Y^{3+} , La^{3+} , Ce^{3+} , Th^{4+} ve U^{6+} iyonlarının n-heptan çözücüsündeki DEHPA ile ekstraksiyonu

DEHPA bileşiğinde n-heptan çözücüsü ile çalışıldığında La^{3+} , Ce^{3+} iyonlarının birbirine yakın, Th^{4+} ve U^{6+} iyonlarının benzer sonuçlar verdiği görülmektedir. Y^{3+} ise diğer iyonlardan farklı olarak dar bir pH aralığında (0,98-1,19) oldukça yüksek verimle (%81,5-%98,8) ekstrakte edilmiştir.

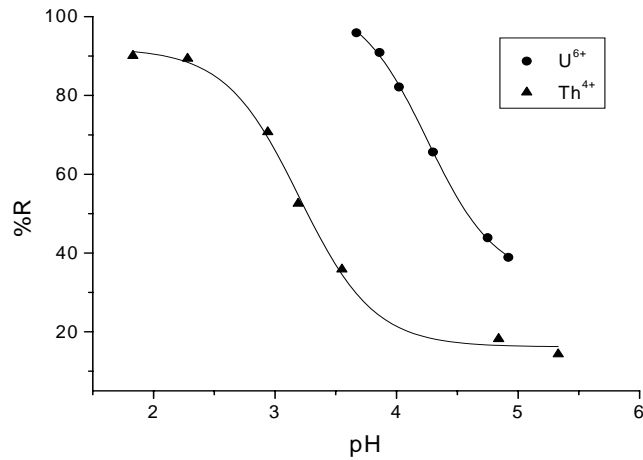
Y^{3+} , La^{3+} ve Ce^{3+} iyonlarının ekstraksiyonunda pH'ın artmasıyla ekstraksiyon verimi artarken, Th^{4+} ve U^{6+} iyonlarında azalmaktadır. Ekstraksiyon veriminin en yüksek olduğu denge pH değerleri La^{3+} , Ce^{3+} , Th^{4+} ve U^{6+} iyonları için sırasıyla 2,98; 2,95; 2,11 ve 3,60 iken ekstraksiyon verimi; %93,4; %98,4; %90,3 ve %99,7 olarak bulunmuştur.

DEHPA bileşiği ile ekstraksiyonda kloroform kullanıldığında ekstraksiyonun değişimi Şekil 6.11 ve Şekil 6.12 de görülmektedir.



Şekil 6.11 Y³⁺, La³⁺ ve Ce³⁺ iyonlarının kloroform çözücüsündeki DEHPA ile ekstraksiyonu

Y³⁺, La³⁺ ve Ce³⁺ iyonlarının kloroformda DEHPA ile ekstraksiyonunun pH' a bağıllığı birbiriyle benzer özellik göstermiştir. Şekil 6.11 de görüldüğü gibi La³⁺ ve Ce³⁺ iyonları hemen hemen aynı sonuçları verirken ekstraksiyonun gerçekleştiği pH aralığı n-heptanda gözlenenden biraz daha yüksek ve geniş bir bölgeye yayılmıştır. Y³⁺ iyonunda, ekstraksiyon n-heptanda olduğundan farklı olarak daha az asidik bölgede gerçekleşmiş ve ekstraksiyon verimi bir miktar düşürülebilmektedir.



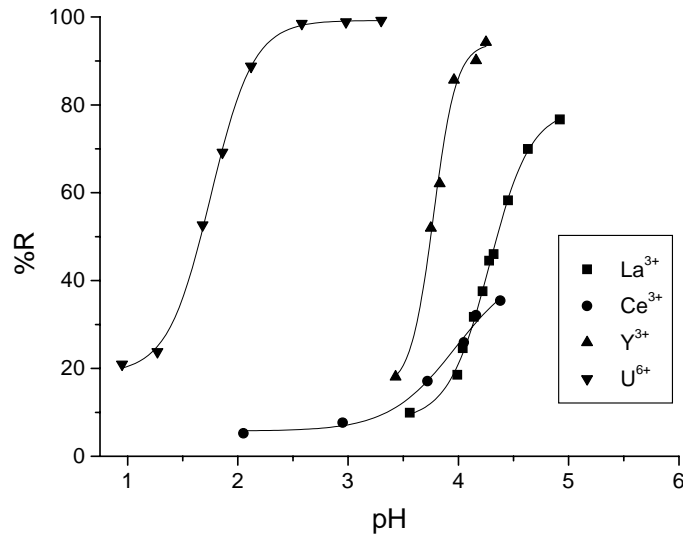
Şekil 6.12 Th⁴⁺ ve U⁶⁺ iyonlarının kloroform çözücüsündeki DEHPA ile ekstraksiyonu

Th^{4+} ve U^{6+} iyonlarının ekstraksiyonu n-heptandakine benzer pH aralığında gerçekleşmiş ve ekstraksiyon veriminin n-heptanda olduğu gibi pH azaldıkça arttığı gözlenmiştir.

Y^{3+} , La^{3+} , Ce^{3+} ve U^{6+} iyonlarının DEHPA ile ekstraksiyonuna n-amil alkol çözücüsünün etkisi Şekil 6.13 de verilmiştir. Bu çözücüde Th^{4+} iyonunun ekstraksiyonu gerçekleşmemiştir.

U^{6+} iyonunun n-amil alkoldeki DEHPA ile ekstraksiyonunda, n-heptan ve kloroformdan farklı olarak, ekstraksiyonun gerçekleştiği pH aralığı daha asidik bölgeye kaymış ve ekstraksiyon veriminin Y^{3+} , La^{3+} ve Ce^{3+} iyonlarında olduğu gibi pH'ın artması ile arttığı gözlenmiştir.

Y^{3+} iyonunun ekstraksiyonu kloroforma göre daha yüksek pH aralığında gerçekleşirken, La^{3+} , Ce^{3+} iyonlarının çalışma aralığı n-heptan ve kloroformdan çok farklılık göstermemiştir. Ancak Ce^{3+} iyonunda ekstraksiyon verimi diğer çözücülere göre bir miktar düşmüş % 35,43 (pH:4,38) değerinin üzerine çıkamamıştır.

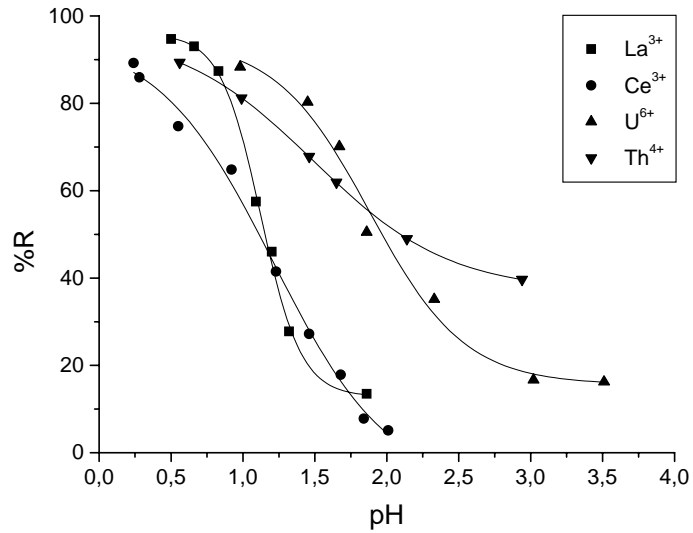


Şekil 6.13 Y^{3+} , La^{3+} , Ce^{3+} ve U^{6+} iyonlarının n-amil alkol çözücüsündeki DEHPA ile ekstraksiyonu

La^{3+} , Ce^{3+} , Th^{4+} ve U^{6+} iyonlarının kloroform ve n-amil alkoldeki DPP bileşiği ile ekstraksiyonu Şekil 6.14 ve Şekil 6.15 de verilmiştir.

Y^{3+} iyonu, kloroformda DPP ile pH:0,37' de %95,6 verimle ekstrakte edilmiş ancak ekstraksiyon çok dar bir pH aralığında gerçekleştiği için ekstraksiyonun pH ile değişim grafiği çizilememiştir.

La^{3+} , Ce^{3+} , Th^{4+} ve U^{6+} iyonlarının DPP bileşiği ile kloroformdaki ekstraksiyonu birbirlerine benzer biçimde gerçekleşmiş ve pH' ın azalması ile ekstraksiyon verimi artmıştır.

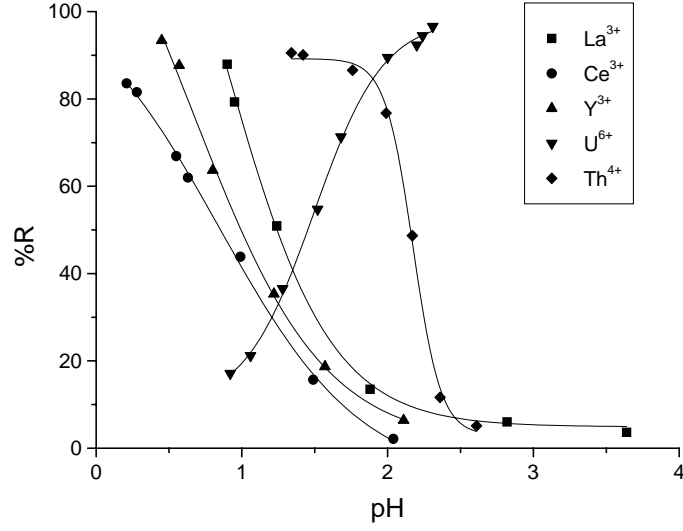


Şekil 6.14 La^{3+} , Ce^{3+} , Th^{4+} ve U^{6+} iyonlarının kloroform çözütüsündeki DPP ile ekstraksiyonu

Y^{3+} , La^{3+} , Ce^{3+} , Th^{4+} ve U^{6+} iyonlarının n-amil alkoldeki DPP ile ekstraksiyonu incelendiğinde; U^{6+} iyonunun ekstraksiyonunun, kloroformdan farklı olarak pH' ın artması ile artış gösterdiği ancak ekstraksiyonun gerçekleştiği pH aralığının çok fazla değişmediği gözlenmiştir.

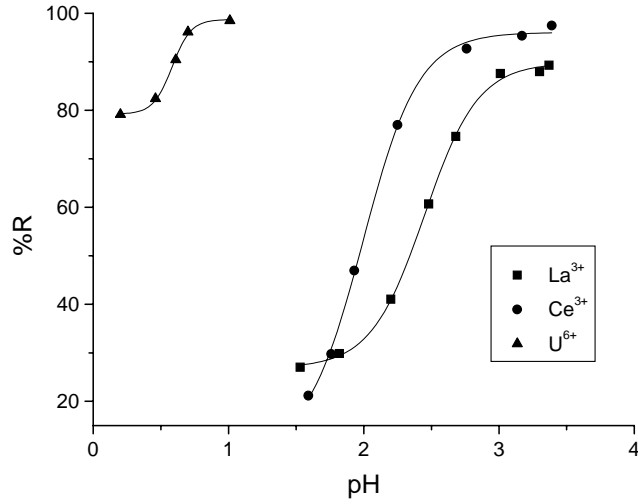
Y^{3+} , La^{3+} , Ce^{3+} ve Th^{4+} iyonlarının ise ekstraksiyon verimi U^{6+} 'nın tersine pH'ın azalması ile artmıştır. La^{3+} iyonunun n-amil alkoldeki ekstraksiyonu kloroformdan daha geniş bir pH aralığına yayılırken, Th^{4+} ekstraksiyonunun gerçekleştiği pH

aralığı biraz daralmıştır. Ce^{3+} iyonunun ekstraksiyonu ise bu iki çözücüde çok farklılık göstermemiştir.



Şekil 6.15 Y^{3+} , La^{3+} , Ce^{3+} , Th^{4+} ve U^{6+} iyonlarının n-amil alkol çözücüsündeki DPP ile ekstraksiyonu

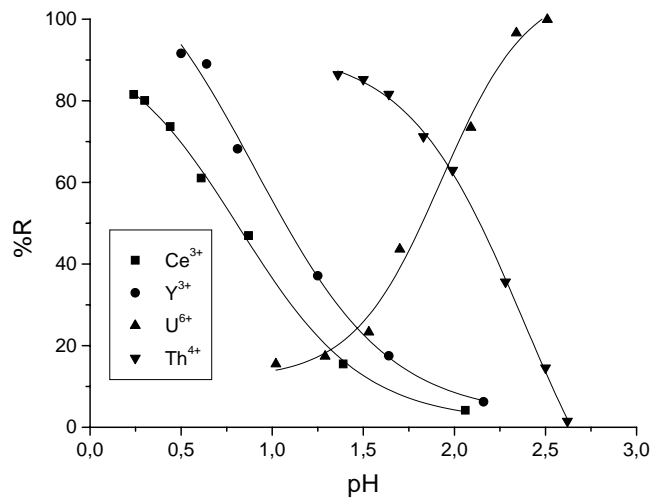
Şekil 6.16 ve Şekil 6.17 de kloroform ve n-amil alkoldeki DPPA bileşiği ile gerçekleştirilen ekstraksiyonlar verilmiştir.



Şekil 6.16 La^{3+} , Ce^{3+} ve U^{6+} iyonlarının kloroform çözücüsündeki DPPA ile ekstraksiyonu

Kloroform çözücüsü ile gerçekleştirilen denemelerde ekstraksiyon yüksek verim ile; Y^{3+} için çok dar bir pH aralığında, Th^{4+} iyonunda ise pH' a bağlı olmadan gerçekleştiğinden bu iyonlar için grafik çizilememiştir.

La^{3+} , Ce^{3+} ve U^{6+} iyonlarının kloroform çözücüsündeki DPPA ile ekstraksiyon verimleri birbirlerine benzer şekilde pH'ın yükselmesi ile artış göstermiş, U^{6+} iyonu, La^{3+} , Ce^{3+} iyonlarına göre daha asidik bölgede oldukça yüksek verimle ekstrakte edilmiştir.



Şekil 6.17 Y^{3+} , Ce^{3+} , Th^{4+} ve U^{6+} iyonlarının n-amil alkol çözücüsündeki DPPA ile ekstraksiyonu

Çözücü olarak n-amil alkol ile çalışıldığında; La^{3+} ekstraksiyonunun verimi %10,67 (pH:3,80) değerinin üzerine çıkamadığından bu iyon için grafik çizilememiştir.

U^{6+} iyonunun n-amil alkoldeki DPPA ile ekstraksiyonunda çalışma aralığı kloroformdaki değerlerden daha yüksek pH aralığına kaymış ancak ekstraksiyonun pH ile değişiminde bir değişiklik olmamış ve ekstraksiyon verimi pH'ın yükselmesi ile artmıştır.

Ce^{3+} iyonunda, kloroformdan farklı olarak ekstraksiyon pH'ın artması ile azalma göstermiş ve ekstraksiyon daha asidik bölgeye kaymıştır. Y^{3+} ve Th^{4+} iyonlarının

n-amil alkoldeki DPPA bileşiği ile ekstraksiyonu Ce^{3+} iyonuna benzerlik göstermiştir.

6.3 $pH_{0,5}$ Değerleri

Y^{3+} , La^{3+} , Ce^{3+} , Th^{4+} ve U^{6+} iyonlarının DEHPA, DPP ve DPPA bileşikleri ile üç farklı çözücüdeki ekstraksiyonuna ilişkin çizilen tüm grafiklerden elde edilen $pH_{0,5}$ değerleri Çizelge 6.1 de verilmiştir.

Çizelge 6.1 DEHPA, DPP ve DPPA bileşikleri için $pH_{0,5}$ değerleri

		Y^{3+}	La^{3+}	Ce^{3+}	Th^{4+}	U^{6+}
$pH_{0,5}$ (DEHPA)	n-Heptan	*	2,10	2,11	4,14	*
	Kloroform	2,28	3,72	3,72	3,26	4,56
	n-Amil alkol	3,73	4,35	†	---	1,67
$pH_{0,5}$ (DPP)	Kloroform	*	1,15	1,11	2,09	1,96
	n-Amil alkol	1,01	1,23	0,85	2,16	1,47
$pH_{0,5}$ (DPPA)	Kloroform	*	2,34	1,96	*	*
	n-Amil alkol	1,07	---	0,80	2,13	1,83

* Ekstraksiyon yüzdesi yüksek (> %70)

† Ekstraksiyon yüzdesi düşük (< %40)

--- Ekstraksiyon gerçekleşmedi

DEHPA bileşiği için $pH_{0,5}$ değerleri incelendiğinde; La^{3+} ve Ce^{3+} iyonlarının n-heptan ve kloroform çözücülerinde yaklaşık aynı sonuçları verdiği, Th^{4+} ve U^{6+} 'nın bu iyonlara göre daha yüksek pH'da, Y^{3+} iyonunun ise daha düşük pH'da ekstrakte edildikleri görülmektedir. n-amil alkol çözücüsünde ekstraksiyonun yarısının gerçekleştiği pH değerleri, kloroform çözücüsüne göre Y^{3+} ve La^{3+} iyonları için daha yüksek bölgeye kayarken, U^{6+} da ekstraksiyon daha düşük pH'larda gerçekleşmiştir.

DPP bileşiğinde; tüm metaller için ekstraksiyonun yarısı, hem kloroform hem de n-amil alkolde düşük pH' da gerçekleşmiş, kloroformda La^{3+} ile Ce^{3+} ve Th^{4+} ile U^{6+} iyonları birbirlerine yakın sonuçlar vermişlerdir.

DPPA bileşiğinde çözücü olarak n-amil alkol kullanıldığında; Y^{3+} , Ce^{3+} , Th^{4+} ve U^{6+} iyonları için $pH_{0,5}$ değerlerinin düşük olduğu ve en asidik bölgede Ce^{3+} nin ekstrakte edildiği görülmektedir. Kloroformda Ce^{3+} için bu değer çok az yükselmiştir.

Y^{3+} , La^{3+} , Ce^{3+} , Th^{4+} ve U^{6+} iyonlarının kloroformda DEHPA, DPP ve DPPA bileşikleri ile ekstraksiyonu için Çizelge 6.1' de verilen $pH_{0,5}$ değerlerinin Y^{3+} hariç tüm iyonlarda $DPP < DPPA < DEHPA$ sırasında, n-amil alkolde ise $DPP \cong DPPA < DEHPA$ sırasında arttığı görülmektedir.

La^{3+} ve Ce^{3+} iyonlarının kloroform çözücüsündeki DEHPA, DPP ve DPPA bileşikleri ile ekstraksiyonundan elde edilen $\Delta pH_{0,5}$ değerleri DEHPA ve DPP bileşiklerinde 0,01 ve 0,04 iken, DPPA bileşiğinde 0,38 olarak bulunmuştur.

Aynı çözücü ile çalışıldığı göz önünde tutulduğunda $pH_{0,5}$ değerlerinin aynı iyon için ekstraktant değiştikçe farklılık göstermesi ekstraksiyonun ekstraktantın yapısına bağlı olduğunu göstermiştir.

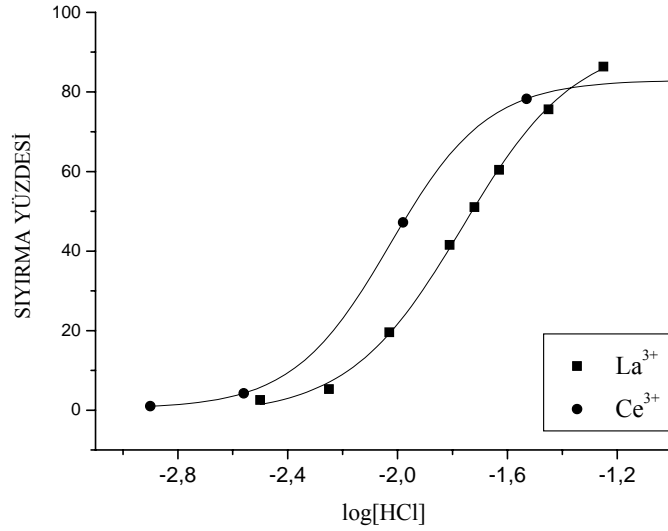
Şekil 5.1 de açık yapıları verilen bileşiklerden DEHPA ve DPP fosfat yapısında, DPPA ise fosfinik asit yapısındadır. Ayrıca DEHPA bileşiğinde iki tane düz, uzun zincirli hidrokarbon yer alırken, DPP ve DPPA bileşiklerinin yapısında aromatik benzen halkalarının bulunduğu görülmektedir. O halde kloroform çözücüsünde La^{3+} ve Ce^{3+} iyonlarının $\Delta pH_{0,5}$ değerlerinin DEHPA ve DPP bileşikleri için benzer, DPPA bileşiği için farklı bulunmasının bileşikte yer alan R gruplarına değil, bileşiğin fosfat veya fosfinik asit yapısında olmasına bağlı olduğu sonucu çıkarılabilir.

6.4 Sıyırma Sonuçları

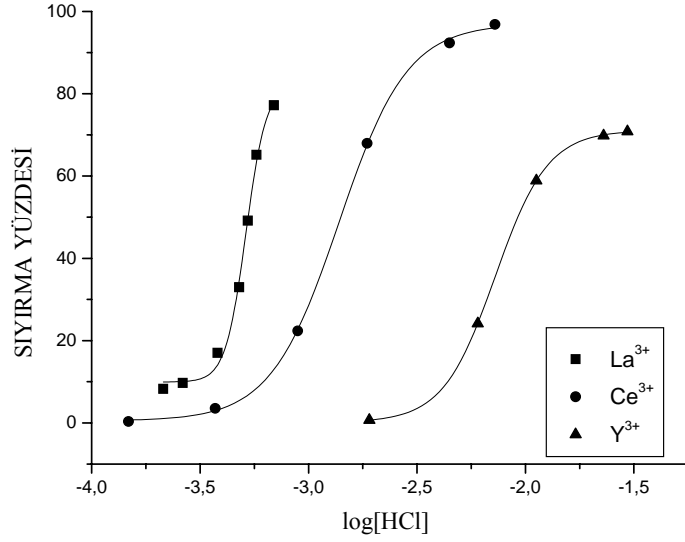
Y^{3+} , La^{3+} , Ce^{3+} , Th^{4+} ve U^{6+} iyonlarını; n-heptan, kloroform ve n-amil alkoldeki DEHPA, DPP ve DPPA bileşiklerinden HCl ve NaOH ile sıyırma çalışmalarının sonuçları aşağıda verilmiştir.

Şekil 6.18 ve Şekil 6.19 da n-heptan ve kloroformdaki DEHPA bileşiğinden Y^{3+} , La^{3+} ve Ce^{3+} iyonlarının HCl ile sıyırılmalarına ilişkin grafikler verilmiştir.

Bu grafikler incelendiğinde, ekstrakte edilmiş bu metalleri n-heptan fazından HCl fazına sıyırmanın mümkün olduğu ve sıyırmada bu metallerin ekstraksiyondakinin tam tersi sıralandığı görülmektedir.



Şekil 6.18 La^{3+} ve Ce^{3+} iyonlarını n-heptandaki DEHPA bileşiğinden HCl ile sıyırma grafiği



Şekil 6.19 Y^{3+} , La^{3+} ve Ce^{3+} iyonlarını kloroform çözücüsündeki DEHPA bileşiğinden HCl ile sıyırma grafiği

Diğer çözücü ve ekstraktantlarda, çalışılan metaller için sıyırma grafiği çizilememiş ancak Çizelge 6.2 de tüm metaller için 1 M NaOH ile elde edilen sıyırma sonuçları gösterilmiştir.

Çizelge 6.2 Y^{3+} , La^{3+} , Ce^{3+} , Th^{4+} ve U^{6+} iyonlarını DEHPA, DPP ve DPPA bileşiklerinden 1M NaOH ile sıyırma sonuçları (% R_S)

		Y^{3+}	La^{3+}	Ce^{3+}	Th^{4+}	U^{6+}
DEHPA	n-Heptan	96,7	94,1	91,1	97,0	98,5
	Kloroform	77,6	93,5	97,0	‡89,4	80,3
	n-Amil alkol	79,2	*91,2	98,0	---	*94,9
DPP	Kloroform	75,5	92,0	96,8	94,0	†99,7
	n-Amil alkol	87,6	98,6	94,2	96,2	*98,2
DPPA	Kloroform	74,5	89,1	78,6	*93,9	98,1
	n-Amil alkol	89,1	---	98,2	99,9	96,2

* , ‡ ve † sırasıyla ; 1 M HCl; 0,5 M HCl ve 0,1 M HCl ile de sıyırma gerçekleştiğini göstermektedir.

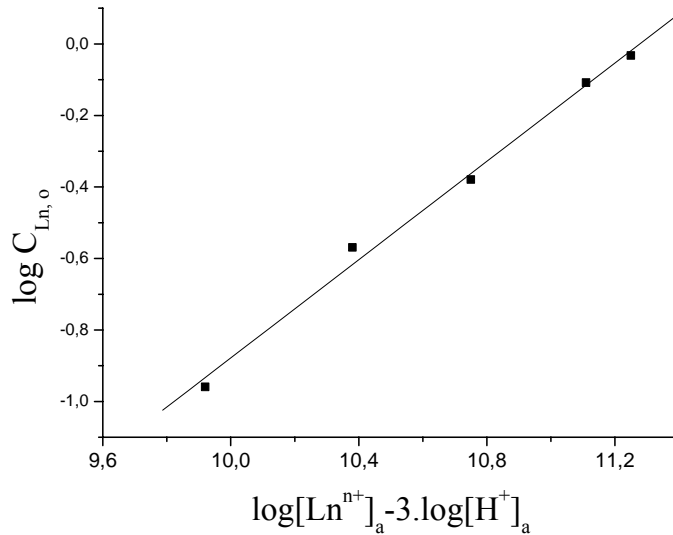
1M HCl ile, La^{3+} ve U^{6+} iyonları n-amil alkol çözücüsündeki DEHPA'dan %66,0 ve %50,6; U^{6+} iyonu yine n-amil alkoldeki DPP' den %51,2 ve Th^{4+} iyonu kloroformdaki DPPA'dan %84,2 verimle sıyrılabilmektedir.

Ayrıca, Th^{4+} iyonunun 0,5 M HCl ile kloroformdaki DEHPA' dan %88,6; U^{6+} iyonunun ise 0,1 M HCl ile yine kloroformdaki DPP' den %75,7 verimle sıyrılmaları sağlanmıştır.

6.5 Eğim Analizi Yöntemi ile Kompleks Stokiyometrisinin Belirlenmesi

Bir ekstraksiyonda organik fazda oluşan kompleksin stokiyometrisinin, eğim analizi yöntemi kullanılarak nasıl belirlendiği, n-amil alkol çözücüsündeki DEHPA bileşiği ile Y^{3+} ekstraksiyonu örnek alınarak açıklanacaktır.

Y^{3+} iyonunun, n-amil alkolde dimer formunda bulunan DEHPA bileşiği ile ekstraksiyonunda; organik faza ekstrakte olan kompleksin $((\text{LnR}_n.\text{mHR})_{x,o})$ oligomerleşme derecesi (x), Şekil 6.20 de verilen grafiğin eğiminden hesaplanmıştır.

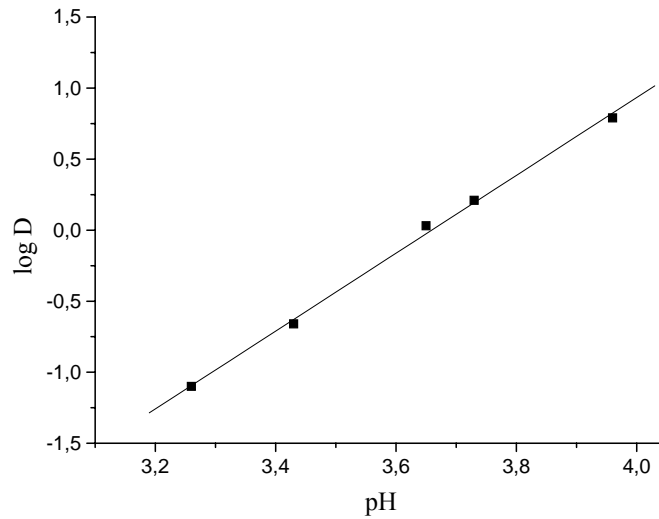


Şekil 6.20 Y^{3+} iyonunun n-amil alkoldeki DEHPA ile ekstraksiyonunda $\log([\text{Ln}^{n+}]_a - 3 \log[\text{H}^+]_a) - \log C_{\text{Ln},o}$ grafiği (T=298K; $C_{\text{HR}}=1 \cdot 10^{-2}$ M; $V_a/V_o=1:1$)

Elde edilen doğrunun eğimi $x=0,69$ bulunduğundan Y^{3+} iyonunun, n-amil alkolde DEHPA bileşiğine monomerler halinde ekstrakte olduğu söylenebilir.

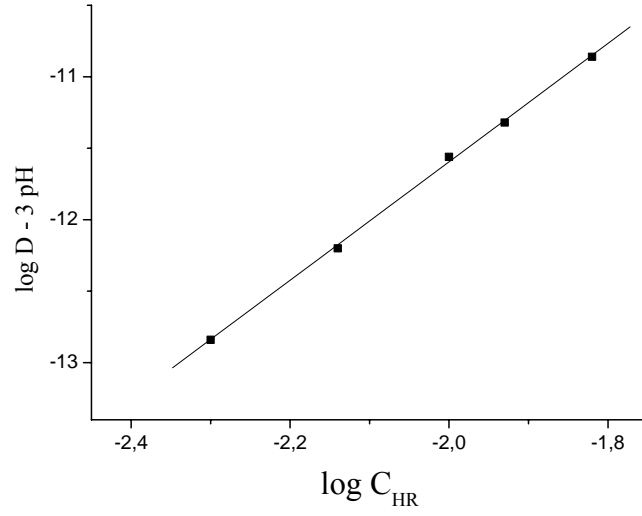
Y^{3+} iyonunun organik faza monomer halinde ekstrakte olduğu durumda pH–log D grafiğinin eğimi (n), çalışılan iyonun yükseltgenme basamağına bağlı olarak üç bulunmalıdır. Şekil 6.21 Y^{3+} iyonunun n-amil alkoldeki DEHPA ile ekstraksiyonuna ilişkin pH – log D grafiğini göstermektedir.

Bu grafiğin eğimi ($n=2,74$) beklendiği gibi yaklaşık üç bulunmuştur. $n=3$ olması Y^{3+} iyonunun ekstraksiyonuna üç hidrojen iyonunun katıldığını gösterir. Bu durumda organik faza $(LnR_n.mHR)_{x,0}$ şeklinde ekstrakte olan kompleks yerine Y^{3+} iyonu için; $(YR_3.mHR)_0$ yazılabilir.



Şekil 6.21 n-Amil alkoldeki DEHPA ile Y^{3+} iyonunun ekstraksiyonunda pH-logD grafiği ($T=298K$; $C_{HR}=1.10^{-2}M$; $V_a/V_o=1:1$)

Şekil 6.22 de sabit pH'da 0,005-0,015 M aralığında beş farklı derişimdeki DEHPA ile gerçekleştirilen ekstraksiyon çalışmaları sonucunda çizilen $\log C_{HR} - (\log D - 3pH)$ grafiği verilmiştir. Bu doğrunun eğimi $(m + n/2)$ değerini verir ki m değerinin hesaplanması ile kompleks stokiyometrisi bulunmuş olur.



Şekil 6.22 Y^{3+} iyonunun n-amil alkoldeki DEHPA ile ekstraksiyonunda $\log C_{HR} - (\log D - 3pH)$ grafiği ($T=298K$; pH:sabit; $V_a/V_o=1:1$; $C_{HR}:0,005-0,015 M$)

Denklemini $y = 4,14x - 3,31$ olan bu doğrunun eğiminden yola çıkılarak $m = 5,28$ bulunur. Grafiğin kayma değeri ise $\log K_{ex}$ ' u verir. Buradan da ekstraksiyonun denge sabiti (K_{ex}) değerine ulaşılabilir.

Y^{3+} iyonunun; n-amil alkoldeki DEHPA bileşiği ile ekstraksiyonunda, bu iyon organik faza $(YR_3.5HR)_o$ şeklinde ekstrakte olmuş ve ekstraksiyonun denge sabiti, $K_{ex}=4,9.10^{-4}$ olarak bulunmuştur.

Diğer iyon ve ekstraktantlar ile üç farklı çözücüde gerçekleştirilen ekstraksiyonların, bazılarının pH azaldıkça veriminin artması, bazılarının da geniş bir pH aralığında gerçekleşmesi nedeniyle kompleks stokiyometrisi ve denge sabiti hesaplanamamıştır.

BÖLÜM YEDİ

TARTIŞMA

Nadir toprak elementleri günümüzde ileri teknoloji gerektiren birçok endüstriyel ürünün yapısına girmekte ve kullanım alanları her geçen gün artmaktadır. Özellikle nükleer atıkların işleme proseslerinde nadir toprak elementlerinin birbirlerinden ve aktinitlerden ayrılması gerekir. Nadir toprak elementleri birbirlerine çok benzeyen özellikler gösterdikleri ve minerallerinde genellikle birlikte buldukları için bu elementlerden birisini saf halde elde etmek oldukça güçtür. Bunun için kısmi kristalizasyon, kısmi çöktürme, seçimli oksidasyon, iyon değiştirme gibi yöntemler uygulanmaktadır. Bunların yanı sıra son zamanlarda bu işlem için, oldukça etkili ve ucuz bir yöntem olan sıvı-sıvı ekstraksiyonu tercih edilmektedir.

Metal iyonlarının birbirinden sıvı-sıvı ekstraksiyonu ile ayrılmasında kullanılan pek çok bileşik olmasına rağmen dialkil fosforik, fosfonik ve fosfinik asit gibi asidik organofosfor bileşikler bu ayırmalarda daha yaygın biçimde kullanılan oldukça etkili bileşiklerdir.

Yapılan bu çalışmada Y^{3+} , La^{3+} , Ce^{3+} , Th^{4+} ve U^{6+} iyonlarının sıvı-sıvı ekstraksiyonunda n-heptan, kloroform ve n-amil alkoldeki DEHPA, DPP ve DPPA bileşiklerini kullanılmıştır.

pH' a bağlı gerçekleştirilen ekstraksiyona çözücü ve ekstraktant etkisi incelenmiş, metal iyonlarının geri kazanılması için sıyırma çalışmaları yapılmış ve eğim analizi yöntemi ile metal komplekslerinin stokiyometrilerinin belirlenmesine çalışılmıştır.

Gerçekleştirilen ekstraksiyon çalışmaları sonucunda DEHPA bileşiği için ekstraksiyon veriminin n-amil alkol çözücüsünde tüm iyonlar, kloroformda ise Y^{3+} , La^{3+} ve Ce^{3+} iyonları için pH' ın artmasıyla arttığı, Th^{4+} ve U^{6+} iyonlarında ise azaldığı görülmüştür.

DPP bileşiğinde, genellikle tüm iyonlar için pH' ın artması ile ekstraksiyon verimi azalmış, sadece n-amil alkol çözücüsündeki U^{6+} ekstraksiyonunda artmıştır.

DPPA bileşiğinde ise, ekstraksiyon verimi pH' ın artması ile tüm iyonlar için kloroformda artarken, n-amil alkolde U^{6+} dışındaki iyonlarda azalma göstermiştir.

Bu nedenle üç bileşikten DPPA' nın kloroformda çoğunlukla DEHPA ile n-amil alkolde ise DPP ile benzerlik gösterdiği söylenebilir.

Ekstraksiyona çözücü etkisi incelendiğinde, DEHPA bileşiği için U^{6+} iyonu dışındaki iyonlarda ekstraksiyon veriminin pH' a bağlılığı açısından n-heptan, kloroform ve n-amil alkol çözücülerinin benzerlik gösterdiği görülmüştür. La^{3+} ve Ce^{3+} iyonlarında kloroform ve n-amil alkol, Th^{4+} ve U^{6+} iyonlarında ise n-heptan ve kloroform çözücülerinin bu iyonlar için ekstraksiyonun gerçekleştiği pH aralığı bakımından büyük farklılıklar göstermediği, La^{3+} ve Ce^{3+} için n-heptan, U^{6+} için ise n-amil alkol çözücülerindeki DEHPA bileşiği ile ekstraksiyonun diğer çözücülere göre daha asidik bölgede gerçekleştiği belirlenmiştir. Y^{3+} iyonu için, ekstraksiyonun gerçekleştiği pH aralığının n-heptan<kloroform<n-amil alkol sırasında arttığı gözlenmiştir.

DPP bileşiği ile ekstraksiyonda U^{6+} iyonlarının n-amil alkoldeki ekstraksiyonu dışında, tüm iyonlar için kloroform ve n-amil alkol çözücülerindeki ekstraksiyonun pH' a bağlılığı benzerlik göstermiş ve pH arttıkça ekstraksiyon verimi azalmıştır. Ancak, ekstraksiyon La^{3+} iyonu için n-amil alkol çözücüsünde kloroformdan daha geniş, Th^{4+} ve U^{6+} iyonları için ise kloroform çözücüsünden daha dar bir pH aralığında gerçekleşmiştir. Ce^{3+} iyonunda her iki çözücü için pH aralığı değişmemiş, Y^{3+} iyonunda ise kloroformla ekstraksiyon pH' a bağlı olarak gerçekleşmediği için iki çözücü arasında karşılaştırma yapılamamıştır. DPPA bileşiği için kloroform ve n-amil alkol çözücülerindeki ekstraksiyon sonuçlarına bakıldığında Y^{3+} ve Th^{4+} için kloroformda, La^{3+} için ise n-amil alkolde pH' a bağımlı grafik çizilemezken ekstraksiyonun pH' a bağlılığı açısından U^{6+} iyonu dışındaki iyonlarda bu iki çözücünün benzerlik göstermediği görülmüştür.

Ekstraksiyonun gerçekleştiği pH aralıkları, U^{6+} iyonu için n-amil alkolde kloroformdan daha yüksek, Ce^{3+} iyonunda ise daha düşük pH değerlerine kaymıştır.

Y^{3+} , La^{3+} , Ce^{3+} , Th^{4+} ve U^{6+} iyonlarının üç farklı çözücü ve ekstraktant ile ekstraksiyonunda farklı denge pH değerleri için, %80-%100 aralığında ekstraksiyon verimi elde edilmiştir.

Bu iyonların DEHPA, DPP ve DPPA bileşikleri ile üç farklı çözücüdeki ekstraksiyonuna ilişkin Çizelge 6.1’ de verilen $pH_{0,5}$ değerlerine bakıldığında, kloroform çözücüsündeki DEHPA, DPP ve DPPA bileşikleri için bu değerlerin Y^{3+} iyonu hariç tüm iyonlarda $DPP < DPPA < DEHPA$ sırasında arttığı, n-amil alkolde ise $DPP \cong DPPA < DEHPA$ sırasında değiştiği görülmektedir.

Aynı çözücüde her bir iyon için $pH_{0,5}$ değerlerinin ekstraktant değiştikçe farklılık göstermesi ekstraksiyonun, ekstraktantın yapısına bağlı olduğunu göstermiştir.

La^{3+} ve Ce^{3+} iyonlarının kloroformdaki ekstraksiyonunda $\Delta pH_{0,5}$ değerlerinin DEHPA ve DPP bileşikleri için benzer, DPPA bileşiminde ise farklı olmasının bileşiklerde yer alan R gruplarına değil, bileşiğin fosfat veya fosfinik asit yapısında olmasına bağlı olduğu sonucu çıkarılmıştır.

İyonların geri kazanımı için yapılan sıyırma çalışmaları sonucunda Y^{3+} , La^{3+} ve Ce^{3+} iyonlarının n-heptan ve kloroform çözücülerindeki DEHPA bileşiminden HCl ile sıyırılmalarına ilişkin grafikler Şekil 6.18 ve Şekil 6.19 da verilmiş ve sıyırmada bu iyonların ekstraksiyondakinin tam tersi sıralandığı görülmüştür. Bunun yanı sıra Çizelge 6.2 de görüldüğü gibi bütün iyonlar için 1 M NaOH ile, ayrıca bazı iyonlar için farklı derişimlerdeki HCl ile %75-%100 verimde sıyırma sağlanmıştır.

Y^{3+} iyonunun n-amil alkol çözücüsündeki DEHPA bileşiği ile ekstraksiyonunda organik fazda oluşan kompleksin stokiyometrisinin ($YR_{3,5}HR$) ve ekstraksiyon denge sabitinin $4,9 \cdot 10^{-4}$ olduğu eğim analizi yöntemi ile belirlenmiştir. Diğer iyon ve ekstraktantlar ile üç farklı çözücüde gerçekleştirilen ekstraksiyonların, bazılarının pH azaldıkça veriminin artması, bazılarının da geniş bir pH aralığında gerçekleşmesi nedeniyle kompleks stokiyometrisi ve denge sabiti değerleri hesaplanamamıştır.

Sonuç olarak; DEHPA, DPP ve DPPA bileşiklerinin Y^{3+} , La^{3+} , Ce^{3+} , Th^{4+} ve U^{6+} iyonlarının ekstraksiyonu için uygun ekstraktantlar olduğu görülmüştür. DPP ve DPPA n-heptanda çözünmediğinden bu bileşikler için kloroformun, DEHPA bileşiği için ise n-heptan ve kloroformun, n-amil alkolden daha uygun çözücüler olduğu ve ekstraksiyonun bütün iyonlar için çok kısa sürede yüksek verimle gerçekleştiği bulunmuştur. Tüm iyonlarda en iyi sıyırmanın ise 1 M NaOH ile elde edildiği saptanmıştır.

KAYNAKLAR

- Agrawal, Y.K., Menon, S.K., Sudhakar, S., (2001). Solvent extraction and separation of yttrium with dibenzo-18-crown-6. *Separation and Purification Technology*, 24, 197-203.
- Agrawal, Y.K., Shrivastav, P. & Menon, S.K., (2000). Solvent extraction, separation of uranium (VI) with crown ether. *Separation and Purification Technology*, 200, 177-183.
- Candaş, D., *Lantanidler ve Aktinidler*. 15 Mart 2005, <http://www.biltek.tubitak.gov.tr/periyodik/>.
- Čomor, J.J. & Petković, D.M., (2001). Extraction of uranyl nitrate, sulphate and chloride with tri-n-octyl amine (TOA) from aqueous solutions. *J. Serb. Chem. Soc.*, 66 (7), 443-449.
- Dai, L. M., Minh, D.V. & Hai, P.V., (2000). Solvent extraction of lanthanides with triisooamylphosphate and di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid from trichloroacetic acid and nitric acid solutions. *Journal of Alloys and Compounds*, 311, 46-52.
- Dukov I.L. & Atanassova M. (2003). Effect of the diluents on the synergistic solvent extraction of some lanthanides with thenoyltrifluoroacetone and quaternary ammonium salt. *Hydrometallurgy*, 68, 89-96.
- Georges, J. (1991). Molecular spectroscopic methods for the determination of lanthanides in solutions. *Spectrochimica Acta*, 14 (5), 337-351.
- Greenwood, N.N. & Earnshaw A. (2002). *Chemistry of the Elements* (2nd ed.). Great Britain: Pergamon Press
- Grüttner, C., Böhmer, V., Casnati, A., Dozol, J.F., Reinhoudt, D.N., Garcia, M.M.R. ve diğer. (2005). Dendrimer-coated magnetic particles for radionuclide separation. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 293 , 559-566.

- Haraguchi, K., Yamazaki, Y., Saitoh, T., Kamidate, T. & Watanabe, H., (1990). Solvent extraction of lanthanoids (III) with n-alkylcarbonyl-substituted n-phenylhydroxylamines. *Analytical Sciences*, 6, 877-882.
- Helmenstine, A.M., *Lanthanides and Actinides*. 17 Mart 2005, <http://www.chemistry.about.com>
- Hosten, E. & Rohwer, H. (1997). Interaction of anions with arsenazo III-lanthanide (III) complexes. *Analytica Chimica Acta*, 345, 227-233
- Jeffery, P.G., (1970). *Chemical Methods of Rock Analysis*. Oxford: Pergamon Press
- Jiang, Y., Shibayama, A., Liu, K. & Fujita, T., (2005). A hydrometallurgical process for extraction of lanthanum, yttrium and gadolinium from spent optical glass. *Hydrometallurgy*, 76, 1-9.
- Kolařík, Z. & Pánková, H., (1966). Acidic Organophosphorus Extractants-I, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 28, 2325-2333.
- Krea, M. & Khalaf, H., (2000). Liquid–liquid extraction of uranium and lanthanides from phosphoric acid using a synergistic DOPPA–TOPO mixture. *Hydrometallurgy*, 58, 215-225.
- Li, D., Zuo, Y. & Meng, S., (2004). Separation of thorium(IV) and extracting rare earths from sulfuric and phosphoric acid solutions by solvent extraction method. *Journal of Alloys and Compounds*, 374, 431-433.
- Marczenko, (1986). *Seperation and Spectrophotometric Determination of Elements* (2nd ed.). Newyork: John Wiley&Sons
- Merian, E. (Ed). (1991). *Metals and Their Compounds in the Environment*. Weinheim: VCH.

- Miranda, P., Maduar, M.F., Vicentini, G., Zinner, L.B., Moraes, N.M.P., Shihomatsu, H.M., (2002). Study of the rare earth elements fractionation by solvent extraction: Use of HPLC as an analytical control technique. *Journal of Alloys and Compounds*, 344, 46-50.
- Miranda, P. & Zinner, L.B., (1997). Separation of samarium and gadolinium solutions by solvent extraction. *Journal of Alloys and Compounds*, 249, 116-118.
- Morais, C.A. & Ciminelli, V.S.T., (2004). Process development for the recovery of high-grade lanthanum by solvent extraction. *Hydrometallurgy*, 73, 237-244.
- Nagaosa, Y. & Binghua, Y., (1997a). Extraction equilibria of some transition metal ions by bis(2-ethylhexyl)phosphinic acid. *Talanta*, 44, 327-337.
- Nagaosa, Y. & Binghua, Y., (1997b). Solvent extraction of rare-earth metals with bis(2-ethylhexyl)phosphinic acid. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 357, 635-641.
- Nishihama, S., Hirai, T. & Komazawa, I., (2003). Advanced liquid-liquid extraction systems for the separation of rare earth ions by combination of conversion of the metal species with chemical reaction. *Journal of Solid State Chemistr*, 17, 101-108.
- Öcal, M., Güngör, G., Gök, M.Ş., (2004). *Nadir Toprak Elementleri*. 17 Mart 2005, <http://www.migem.gov.tr/links/kaynakca/sozluk/>.
- Price, W.J., (1983). *Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption*. Chichester: John Wiley&Sons
- Saleh, M.I., Bari, Md.F. & Saad, B., (2002). Solvent extraction of lanthanum (III) from nitrate-acetato medium by Cyanex 272 in toluene. *Hydrometallurgy*, 63, 75-84.
- Sato, T., (1989). Liquid-liquid extraction of rare-earth elements from aqueous acid solutions by acid organophosphorus compounds. *Hydrometallurgy*, 22, 121-140.

- Singh, H., Mishra, S.L., Anitha, M., Giriyaiker, A.B., Vijayalakshmi, R. & Kotekar, M.K., (2003). Uranium extraction from partially neutralised and diluted phosphoric acid using a synergistic organophosphorous solvent mixture. *Hydrometallurgy*, 70, 197-103.
- Shriver, P.F., Atkins, P.W. & Langford, C.H. (1994). *Inorganic Chemistry* (2nd ed.). Oxford: Oxford University Press.
- Skoog, D.A., Holler, F.J. & Nieman, T.A., (1998). *Principles of Instrumental Analysis* (5th ed.). Philadelphia: Saunders College Publishing.
- Skoog, D.A., West, D.M. & Holler, F.J. (1996). *Analitik Kimya Temelleri 1* (7. Baskı). (E. Kılıç ve F. Köseoğlu, Çev.). (Ed.). Ankara: Bilim Yayıncılık. (Orijinal çalışma basım tarihi 1996).
- Solka, J.L., Reis, A.H., Mason, G.W., Lewey, S.M. & Peppard, D.F. (1978). Sterically hindered solvent extractants (III). *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 40, 663-668.
- Sun, X., Zhao, J., Meng, S. & Li, D., (2005). Synergistic extraction and separation of yttrium from heavy rare earths using mixture of *sec*-octylphenoxy acetic acid and bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinic acid. *Analytica Chimica Acta*, 533, 83-88.
- T.C. Başbakanlık Devlet Planlama Teşkilatı Müsteşarlığı, Madencilik Özel İhtisas Komisyonu, *Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu Nadir Toprak Elementleri Çalışma Grubu Raporu*, DPT: 2412- ÖİK:473, 1995.
- Wakui, Y., Yokoyama, T. & Akiba, K., (1998). Solvent extraction of lanthanide (III) with 1,3-benzenedimethylbis(phenylphosphinic acid). *Analytical Science*, 14, 819-821.
- Wang, T. & Nagaosa, Y. (2002). Solvent extraction of some metal ions with di-2-methylnonylphosphoric acid into heptane. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 77, 1316-1322.

Yurdakoç, M. ve Hoşgören, H. (1998). Solvent extraction of La^{3+} with ethylenediamine- $\text{N,N}'$ -ditetradecyl- $\text{N,N}'$ -diacetic acid in dicholoromethane. *Turk J. Chem.*, 22, 373-377.

Zamani, A. & Yaftian, M.R. (2004). Solvent extraction of thorium, lanthanum and europium ions by bis(2- ethylhexyl)phosphoric acid using 2-nitrobenzo-18-crown-6 as ion size selective masking agent. *Seperation and Purification Technology*, 40, 115-121.