

T.C.
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

BAZI METAL KATYONLARININ
N,N'- BİS(2-HİDROKSİ-5-BROMO-BENZİL)1,2-
DİAMİNOPROPAN İLE ÇÖZÜCÜ EKSTRAKSİYONU
VE UYGULAMALARI

112338

DOKTORA TEZİ

Derya KARA

Balıkesir, Ağustos-2001

DR. FERİDÜCETİM KURU
KİMYA ANABİLİM DALI

T.C.
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

BAZI METAL KATYONLARININ
N,N'-BİS(2-HİDROKSİ-5-BROMO-BENZİL)1,2-
DİAMİNOPROPAN İLE ÇÖZÜCÜ
EKSTRAKSİYONU VE UYGULAMALARI

DOKTORA TEZİ

Derya KARA

Tez Danışmanı : Prof.Dr. Mahir ALKAN

Sınav Tarihi : 23 / 08 / 2001

Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Mahir ALKAN (Danışman-BAÜ)

Prof. Dr. Şeref GÜÇER (UÜ)

Prof. Dr. Orhan ATAKOL (AÜ)

Doç. Dr. Ümit ÇAKIR (BAÜ)

Yrd. Doç .Dr. Nuri NAKİBOĞLU (BAÜ)

Balıkesir, Ağustos-2001

ÖZ

**BAZI METAL KATYONLARININ
N,N'-BİS(2-HİDROKSİ-5-BROMO-BENZİL)1,2-DİAMİNOPROPAN İLE
ÇÖZÜCÜ EKSTRAKSİYONU VE UYGULAMALARI**

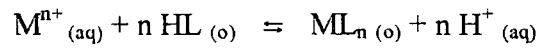
Derya KARA

Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı

(Doktora Tezi / Tez Danışmanı : Prof. Dr. Mahir ALKAN)

Balıkesir, 2001

Çözücü ekstraksiyonu, bir çözeltinin (genellikle sulu) ikinci bir çözücü (genellikle organik) ile temas ettirilerek bir yada daha çok çözünenin ikinci çözücüye transferi olarak tanımlanmaktadır. Çözücü ekstraksiyonu tekniğinde organik faz metal yada metaller için seçimli olan bir şelat yapıcı içermektedir. Yöntemin esası



reaksiyonuna dayanmaktadır.

Bu çalışmada yeni sentezlenen N,N' -bis(2-hidroksi-5-bromo-benzil)1,2 diaminopropan (HBDAP) ligandını kullanarak bazı geçiş metal iyonlarının çözücü ekstraksiyonu yöntemi ile tayini ve önderiştirilmesi için yöntem geliştirilmiştir. Fe(III), Mn(II), Cu(II), Co(II) iyonları organik fazda renkli kompleksler oluşturduklarından bu iyonların değişik örneklerde spektrofotometrik olarak tayini için, yöntem geliştirilmiştir. Fe(III) iyonu 500 nm de, Cu(II) iyonu 401 nm de, Mn(II) iyonu 494 nm'de ve Co(II) iyonu 370 nm'de maksimum soğurma verdikleri gözlenmiştir. Ayrıca su örneklerinden bu iyonlar ekstrakte edildikten sonra sıyırma işlemi ile önderiştirilip FAAS ile tayinlerinin yapılabileceği gösterilmiştir. Sıyırma

verimi üzerine değişik asitlerin etkisi incelenmiştir. Cu(II), Co(II), Mn(II) ve Fe(III) iyonlarının HBDAP ile oluşturdukları komplekslerin stokiyometrilere job, eğim oranları ve grafiksel yöntemler kullanarak bulunmuştur. Cu(II) metali 1/1, Co(II), Mn(II) ve Fe(III) metalleri 2/3 metal / ligand oranlarında kompleks oluşturdukları saptanmıştır.

Yedi metalin (Cu(II), Mn(II), Zn(II), Cd(II), Co(II), Ni(II), Pb(II)) birlikte ekstraksiyonu, asit ile önderiştirilmesi ve FAAS ile tayinleri üzerine yöntem geliştirilmiştir. Sıyırıcı asit türünün etkisi incelendiğinde %10'luk HNO₃ ve %3'lük HCl ile en sıyırma işleminin gerçekleştiği görölmüştür. %3'lük HCl ile 3 adımda kantitatif bir sıyırma sağlanmıştır. Nitrik asit (HNO₃) ekstrakte edilen kompleksi parçaladığından tek adımlı sıyırma işlemi ile kantitatif bir önderiştirme yapılmıştır.

1 A ve 2 A grubu elementlerinden Na(I), K(I), Mg(II), Ba(II), Ca(II) ve Sr(II) iyonlarının da ekstraksiyonu yapılmış ancak bu metal iyonlarının ekstraksiyon verimlerinin düşük olduğu saptanmıştır.

HBDAP'nin asitlik sabitleri ve oluşan komplekslerin kompleks oluşum sabitleri de potansiyometrik metotla tayin edilmiştir. Bunun dışında metodun atık sulardaki bazı metallerin uzaklaştırılmasında uygulanabileceği gösterilmiştir.

ANAHTAR SÖZCÜKLER : Çözücü ekstraksiyonu, geçiş metalleri, önderiştirme, ayırma, sıyırma, tayin, spektrofotometri, FAAS.

ABSTRACT

SOLVENT EXTRACTION and APPLICATIONS WITH N,N'-BIS(2-HYDROXY-5-BROMO-BENZYL)1,2-DIAMINOPROPANE OF SOME METAL CATIONS

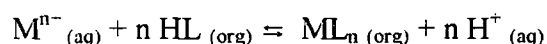
Derya KARA

Balıkesir University, Institute of Science, Department of Chemistry

(Ph.D. Thesis / Supervisor : Prof. Dr. Mahir ALKAN)

Balıkesir, 2001

Solvent extraction is defined as the transfer of one or more solute from a solution (generally aqueous) to a solvent (generally organic) by contacting two phases. Organic phase in solvent extraction method generally contains a metal selective chelating agent dissolved in a solvent. The procedure are based on the following reaction:



In this study, by using newly synthesized ligand N,N'-bis(2-hydroxy-5-bromo-benzyl)1,2-diaminopropane (HBDAP), a method developed for the determination and preconcentration of some transition metals by solvent extraction method. Fe(III), Mn(II), Co(II) and Cu(II) form colored complexes in organic phase, therefore a spectrophotometric method has been developed for determination of these metals and various samples were analyzed using these methods. The absorption maximums for related ions was observed at 500 nm for Fe(III), at 370 nm for Co(II), at 494 nm for Mn(II) and at 401 nm for Cu(II). In addition, a method has been developed for the determination of these metals with FAAS after the extraction of this ions from water samples and preconcentration using stripping with acid. The

effect of different acids on stripping yield was also investigated. The stoichiometries of Cu(II), Co(II), Mn(II) and Fe(III) complexes were determined using Job, slope ratio and graphical methods. The ratio of metal ligand complexes has been found as 1/1 for Cu(II) and 2/3 for Co(II), Mn(II), and Fe(III).

A method was developed for co-extraction of seven metals (Cu(II), Mn(II), Zn(II), Cd(II), Co(II), Ni(II), Pb(II)) and for preconcentration and detection with FAAS. The highest stripping yields were obtained using 10% HNO₃ and 3% HCl. A quantitative stripping was obtained using 3 % HCl in three steps. Nitric acid destroyed the extracted complexes therefore in one step quantitative preconcentration was performed.

It was attempted to extract Na(I), K(I), Mg(II), Ca(II), Ba(II) and Sr(II) elements from 1A and 2A groups but the extraction yield was found too low.

The acidity constants of HBDAP and complex formation constants of metal complexes were detected by potentiometric method. After all, it has been shown that this method can be used to remove some of metals from waste waters.

KEY WORDS : Solvent extraction, transition metals, preconcentration, separation, determination, spectrophotometry, FAAS.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZ, ANAHTAR SÖZCÜKLER	ii
ABSTRACT, KEY WORDS	iv
İÇİNDEKİLER	vi
SEMBOL LİSTESİ	xiv
ŞEKİL LİSTESİ	xv
ÇİZELGE LİSTESİ	xvii
ÖNSÖZ	xx
1. GİRİŞ	1
1.1 Çözücü Ekstraksiyonunun Temelleri	2
1.1.1 Faz Kuralı	2
1.1.2 Dağılma Kuralı	3
1.1.3 Dağılma Oranı	5
1.1.4 Yüzde Ekstraksiyon	5
1.2 Metal İyonunun Kompleksleşmesi	6
1.2.1 Kararlılık Sabitleri	6
1.2.2 Ekstraksiyon Prosesi	7
a) Yüksüz Kompleksin Oluşması	7
b) Ekstrakte Edilebilir Kompleksin Dağılımı	8
c) Organik Fazda Kompleksin Etkileşimleri	8
1.3 Metal Komplekslerinin Ekstraksiyonu	8
1.4 Ekstrakte Edilebilir Metal Komplekslerinin Sınıflandırılması	10
1.4.1 MX_n Tipi Kompleksler	10
1.4.2 MA_z Tipi Kompleksler	11

1.4.3	ML ₂ B ₆ Tipi kompleksler	13
1.4.4	İyon Çifti Kompleksleri	14
1.4.5	Diğer Ekstrakte Edilebilir Kompleksler	16
1.5	Ekstrakte Edilen Türlerin Stokiyometrisinin Belirlenmesi	17
1.5.1	Job Yöntemi	17
1.5.2	Eğim Oranları Yöntemi	18
1.5.3	Grafiksel Yöntem	19
1.6	Çözücü Ekstraksiyonunun Analitiksel ve Diğer Uygulamaları	19
1.6.1	Ayırma	19
1.6.2	Önderiştirme	20
1.6.3	Farklı Bir Ortama Transfer	24
1.6.4	Analitiksel Tayin Aracı Olarak Ekstraksiyon	24
1.6.5	İnorganik Maddelerin Ayrılması	25
1.6.6	Spektrofotometrik Tayinlerde Çözücü Ekstraksiyonu	26
1.6.7	Atomik Absorpsiyon Spektrometresi ve Alev Emisyon Spektrometresi	27
1.6.8	Polarografide Kullanımı	29
1.6.9	ICP-AES'de Kullanımı	29
1.6.10	HPLC'de Kullanımı	30
1.7	Deneysel Verilerin Değerlendirilmesinde Kullanılan İstatistiksel Teknikler	31
1.7.1	Ortalama	31
1.7.2	Standart Sapma	31
1.7.3	Bağıl Standart Sapma	32
1.7.4	Keskinlik	32
1.7.5	Doğruluk	32
1.7.6	Tayinin Duyarlılığı	32
1.7.7	Ölçüm Sınırı	33
1.8	Asitlik Sabitlerinin Tayini	33
1.9	Kararlılık Sabitleri ve Hesaplanması	35
1.10	Çalışmanın Amacı	36
2.	MATERYAL VE YÖNTEM	38
2.1	MATERYAL	38

2.1.1	Kullanılan Reaktifler	38
2.1.2	Kullanılan Çözeltiler	39
2.1.2.1	Metal Stok Çözeltileri	39
2.1.2.2	HBDAP Çözeltisi	39
2.1.2.3	Tampon Çözeltiler	39
2.1.3	Kullanılan Aletler	41
2.1.4	Ligand Sentezi	41
2.2	Yöntem	43
2.2.1	Optimum Ekstraksiyon Şartlarının Belirlenmesi	43
2.2.1.1	Zamanın Etkisi	43
2.2.1.2	Çözücünün Etkisi	43
2.2.1.3	pH'ın Etkisi	43
2.2.1.4	İyonik Şiddetin Etkisi	44
2.2.1.5	Sıcaklığın Etkisi	44
2.2.2	HBDAP İle Metal Katyonlarının Spektrofotometrik Tayini	44
2.2.2.1	Uygun Dalga Boyunun Seçimi ve Metal Kompleksinin Absorbansı Üzerine pH'ın etkisi	44
2.2.2.2	Kalibrasyon Eğrisinin Oluşturulması	45
2.2.2.3	Yabancı İyonların Etkisi	45
2.2.2.4	Spektrofotometrik Yöntemle Örnek Analizleri	45
a)	Maden Örneklerinin Analizi	45
b)	Su Örneklerinin Analizi	45
c)	Toprak Örneklerinin Analizi	46
d)	Vitamin Örneklerinin Analizi	46
2.2.3	Ekstrakte Edilmiş Türlerin Stokiyometrisinin Belirlenmesi	46
2.2.3.1	Job Yöntemi	46
2.2.3.2	Eğim Oranları Yöntemi	47
2.2.3.3	Grafiksel Yöntem	47
2.2.4	AAS ile Eser Metal Değişiminin Tayini İçin Önderiştirme Yöntemi	48
2.2.4.1	Ön Değiştirme Yöntemi ile Örnek Analizleri	48
2.2.4.2	Önderiştirme Yöntemine Yabancı İyonların Etkisi	48

2.2.5 HBDAP'nin Asitlik Sabitlerinin ve Metallerle Oluşturduğu Komplekslerin Kompleks Oluşum Sabitlerinin Tayini	49
2.2.5.1 Titrasyon Hücresi	49
2.2.5.2 Kullanılan Hücrenin Kalibrasyonu	50
2.2.5.3 Asitlik Sabitlerinin Tayini	50
2.2.5.4 Kompleks Oluşum Sabitlerinin Tayini	50
3. BULGULAR	51
3.1 HBDAP'nin Yapısının Aydınlatılması	51
3.2 HBDAP ile Cu(II)'nin Ekstraksiyon Çalışmaları	54
3.2.1 Optimum Ekstraksiyon Şartlarının Belirlenmesi	54
3.2.1.1 Çözücü Etkisi	54
3.2.1.2 Zamanın Etkisi	55
3.2.1.3 pH'ın Etkisi	56
3.2.1.4 İyonik Şiddetin Etkisi	58
3.2.1.5 Sıcaklığın Etkisi	59
3.2.1.6 A/O Oranının Etkisi	61
3.2.1.7 Ligand Değişiminin Etkisi	62
3.2.2 Cu(II)'nin HBDAP ile Spektrofotometrik Tayini	64
3.2.2.1 Spektrofotometrik Tayin İçin Uygun Dalga Boyunun Seçimi	64
3.2.2.2 Kompleksin Ekstrakte Edilebilirliği	66
3.2.2.3 Kalibrasyon Eğrisinin Oluşturulması	67
3.2.2.4 Spektrofotometrik Tayine Yabancı İyonların Etkisi	69
3.2.2.5 Spektrofotometrik Yöntemle Örnek Analizleri	71
3.2.3 Ekstrakte Edilmiş Türlerin Stokiyometrisinin Belirlenmesi	71
3.2.3.1 Job Yöntemi	71
3.2.3.2 Eğim Oranları Yöntemi	73
3.2.3.3 Grafikselsel Yöntem	75
3.2.4 Cu(II)'nin Önderiştirilmesi ve FAAS ile Tayini	76
3.2.4.1 Önderiştirme Yönteminin Atık Sulara Uygulanması	77
3.2.4.2 Önderiştirme Yöntemine Yabancı İyonların Etkisi	78
3.2.5 Cu(II)'nin Diğer Metal İyonlarından Ayrılması	78
3.3 Mangan(II) ile Yapılan Ekstraksiyon Çalışmaları	80

3.3.1 Mn(II)-HBDAP Kompleksinin Ekstraksiyonu Üzerine pH'ın Etkisi	80
3.3.2 Mn(II)'nin HBDAP ile Spektrofotometrik Tayini	82
3.3.2.1 Spektrofotometrik Tayin İçin Uygun Dalga Boyunun Seçimi	82
3.3.2.2 Kalibrasyon Eğrisinin Oluşturulması	84
3.3.2.3 Spektrofotometrik Tayin Yöntemine Yabancı İyonların Etkisi	85
3.3.2.4 Spektrofotometrik Yöntemle Örnek Analizleri	87
3.3.3 Ekstrakte Edilmiş Türlerin Stokiyometrisinin Belirlenmesi	87
3.3.3.1 Job Yöntemi	87
3.3.3.2 Eğim Oranları Yöntemi	89
3.3.3.3 Grafiksel Yöntem	90
3.3.4 Mn(II)'nin Önderiştirilmesi ve FAAS ile Tayini	91
3.3.4.1 Önderiştirme Yönteminin Atık Sulara Uygulanması	92
3.3.4.2 Önderiştirme Yöntemine Yabancı İyonların Etkisi	92
3.4 Co(II) ile Yapılan Ekstraksiyon Çalışmaları	94
3.4.1 Co(II)-HBDAP Kompleksinin Ekstraksiyonu Üzerine pH'ın Etkisi	94
3.4.2 Co(II)'nin HBDAP ile Spektrofotometrik Tayini	96
3.4.2.1 Spektrofotometrik Tayin İçin Uygun Dalga Boyunun Seçimi	96
3.4.2.2 Kalibrasyon Eğrisinin Oluşturulması	98
3.4.2.3 Spektrofotometrik Tayin Yöntemine Yabancı İyonların Etkisi	99
3.4.2.5 Spektrofotometrik Yöntemle Örnek Analizleri	101
3.4.3 Ekstrakte Edilmiş Türlerin Stokiyometrisinin Belirlenmesi	101
3.4.3.1 Job Yöntemi	101
3.4.3.2 Eğim Oranları Yöntemi	103
3.4.3.3 Grafiksel Yöntem	104
3.4.4 Co(II)'nin Önderiştirilmesi ve FAAS ile Tayini	105
3.4.4.1 Önderiştirme Yönteminin Atık Sulara Uygulanması	106
3.4.4.2 Önderiştirme Yöntemine Yabancı İyonların Etkisi	106
3.5 HBDAP ile Fe(III) Tayini ve Fe(II)-Fe(III) Spesiasyonu	107
3.5.1 Fe(III)-HBDAP Kompleksinin Ekstraksiyonu Üzerine pH'ın Etkisi	107
3.5.2 Fe(III)'ün HBDAP ile Spektrofotometrik Tayini	108
3.5.2.1 Spektrofotometrik Tayin İçin Uygun Dalga Boyunun Seçimi	108
3.5.2.2 Kalibrasyon Eğrisinin Oluşturulması	109
3.5.2.3 Spektrofotometrik Tayin Yöntemine Yabancı İyonların Etkisi	111

3.5.2.4 Fe(III) Tayinine Fe(II)'nin Etkisi	113
3.5.2.5 Spektrofotometrik Yöntemle Örnek Analizleri	113
3.5.3 Ekstrakte Edilmiş Türlerin Stokiyometrisinin Belirlenmesi	114
3.5.3.1 Job Yöntemi	115
3.5.3.2 Eğim Oranları Yöntemi	116
3.5.3.3 Grafiksel Yöntem	118
3.5.4 Fe(III)'ün Diğer Metal İyonlarından Ayrılması	119
3.6 1A-2A Grubu Katyonlarının Ekstraksiyonu	120
3.7 Ağır Metal Katyonlarının Atık Sulardan Uzaklaştırılması ve Geri Kazanılması	122
3.7.1 Ağır Metal Katyonlarının Ekstraksiyonu Üzerine pH'ın Etkisi	122
3.7.2 Ağır Metallerin Birlikte Önderiştirilmesi, Geri kazanılması ve FAAS ile Tayini	124
3.7.2.1 Sıyırıcı Asit Türünün Etkisi	124
3.7.2.2 Önderiştirme Yönteminin Atık Sulara Uygulanması	125
3.8 HBDAP'nin Asitlik Sabitlerinin ve Metallerle Oluşturdukları Komplekslerin Oluşum Sabitlerinin Tayini	125
4. TARTIŞMA ve SONUÇ	129
4.1 HBDAP'nin Yapısının Aydınlatılması	129
4.2.1 Bakır(II) İle Yapılan Ekstraksiyon Çalışmaları	130
4.2.1 Organik Faz İçine Cu(II)'nin Ekstraksiyonu	130
4.2.1.1 pH'ın Etkisi	130
4.2.1.2 İyonik Şiddetin Etkisi	130
4.2.1.3 Sıcaklığın Etkisi	131
4.2.1.4 A/O Oranının Etkisi	132
4.2.1.5 Ligand Değişiminin Etkisi	133
4.2.2 Cu(II)'nin HBDAP ile Spektrofotometrik Tayini	133
4.2.2.1 Cu(II) Kompleksinin Absorbansı Üzerine pH'ın Etkisi	133
4.2.2.2 Kompleksin Ekstrakte Edilebilirliği	134
4.2.2.3 Cu(II)'nin Tayini	134
4.2.2.4 Yabancı İyonların Etkisi	134
4.2.2.5 Spektrofotometrik Yöntemle Örnek Analizleri	135

4.2.2.6	Geliştirilen Spektrofotometrik Yöntem Üzerine Tartışma	136
4.2.3	Ekstrakte Edilmiş Türlerin Stokiyometrisinin Belirlenmesi	137
4.2.4	Cu(II)'nin Önderiştirilmesi ve FAAS ile Tayini	138
4.2.4.1	Önderiştirme Yönteminin Atık Sulara Uygulanması	138
4.2.4.2	Yabancı İyonların Etkisi	139
4.2.5	Cu(II)'nin Diğer Metal İyonlarından Ayrılması	140
4.3	Mangan (II) İle Yapılan Ekstraksiyon Çalışmaları	142
4.3.1	Mn(II)-HBDAP Kompleksinin Ekstraksiyonu Üzerine pH'ın Etkisi	142
4.3.2	Mn(II)'nin HBDAP ile Spektrofotometrik Tayini	143
4.3.2.1	Spektrofotometrik Tayin İçin Uygun Dalga Boyunun Seçimi	143
4.3.2.2	Mn(II)'nin Spektrofotometrik Tayin Yöntemi	143
4.3.3	Spektrofotometrik Tayin Yöntemine Yabancı İyonların Etkisi	144
4.3.2.4	Spektrofotometrik Yöntemle Örnek Analizleri	145
4.3.3	Ekstrakte Edilmiş Türlerin Stokiyometrisinin Belirlenmesi	146
4.3.4	Mn(II)'nin Önderiştirilmesi ve FAAS ile Tayini	146
4.3.4.1	Önderiştirme Yönteminin Atık Sulara Uygulanması	147
4.3.4.2	Yabancı İyonların Etkisi	147
4.3.5	Spektrofotometrik ve FAAS ile Bulunan Sonuçların Karşılaştırılması	148
4.4	Co(II) İle Yapılan Ekstraksiyon Çalışmaları	149
4.4.1	Co(II)-HBDAP Kompleksinin Ekstraksiyonu Üzerine pH'ın Etkisi	150
4.4.2	Co(II)'nin HBDAP ile Spektrofotometrik Tayini	150
4.4.2.1	Spektrofotometrik Tayin İçin Uygun Dalga Boyunun Seçimi	150
4.4.2.2	Co(II)'nin Spektrofotometrik Tayin Yöntemi	150
4.4.2.3	Spektrofotometrik Tayin Yöntemine Yabancı İyonların Etkisi	152
4.4.2.4	Spektrofotometrik Yöntemle Örnek Analizleri	152
4.4.3	Ekstrakte Edilmiş Türlerin Stokiyometrisinin Belirlenmesi	152
4.4.4	Co(II)'nin Önderiştirilmesi ve FAAS ile Tayini	153
4.4.4.1	Önderiştirme Yönteminin Atık Sulara Uygulanması	154
4.4.4.2	Yabancı İyonların Etkisi	154
4.5	HBDAP İle Fe(III) Tayini ve Fe(II)-Fe(III) Spesiasyonu	156
4.5.1	Fe(III)'ün HBDAP ile Ekstraksiyonu Üzerine pH'ın Etkisi	157
4.5.2	Fe(III)'nin HBDAP ile Spektrofotometrik Tayini	158
4.5.2.1	Spektrofotometrik Tayin İçin Uygun Dalga Boyunun Seçimi	158

4.5.2.2 Fe(III)'nin Spektrofotometrik Tayin Yöntemi	158
4.5.2.3 Fe(III) Tayinine Fe(II)'nin Etkisi	160
4.5.2.4 Spektrofotometrik Tayin Yöntemine Yabancı İyonların Etkisi	160
4.5.2.5 Spektrofotometrik Yöntemle Örnek Analizleri	160
4.5.3 Ekstrakte Edilmiş Türlerin Stokiyometrisinin Belirlenmesi	161
4.5.4 Diğer Metal İyonlarından Fe(III)'ün Ayrılması	162
4.6 1A-2A Grubu Katyonlarının Ekstraksiyonu	163
4.7 Ağır Metal Katyonlarının Atık Sulardan Uzaklaştırılması ve Geri Kazanılması	164
4.7.1 Ağır Metal Katyonlarının Ekstraksiyonu Üzerine pH'ın Etkisi	164
4.7.2 Sıyırma	165
4.7.3 Sentetik Karışımlardan ve Atık Sulardan Metallerin Geri Kazanılması	165
4.8 HBDAP'nin Asitlik Sabitlerinin ve Metallerle Oluşturdukları Komplekslerin Oluşum Sabitlerinin Tayini	167
4.8.1 HBDAP'nin Asitlik Sabitlerinin Bulunması	167
4.8.2 Kompleks Oluşum Sabitlerinin Tayini	168
4.9 SONUÇLAR	171
5. KAYNAKLAR	174

SEMBOL LİSTESİ

Sembol	Adı	Sayfa
D	Dağılma oranı	1
V	Serbestlik derecesi	2
P	Faz sayısı	2
C	Bileşenlerin sayısı	2
K_D	Dağılma sabiti	3
Φ	Kimyasal potansiyel	3
γ	Aktiflik katsayısı	4
K_D^0	Termodinamik dağılma sabiti	5
%E	Yüzde ekstraksiyon	6
V_o	Organik fazın hacmi	6
V_s	Sulu fazın hacmi	6
K_n	Kompleks oluşum sabiti	7
β_n	Toplam kompleks oluşum sabiti	9
Π	Çarpım işareti	9
K_{ex}	Ekstraksiyon sabiti	13
ε	Molar absorpsiyon katsayısı	18
A	Absorbans	18
b	Işın demetinin geçtiği çözeltinin kalınlığı	18
A/O	Sulu fazın hacminin organik fazın hacmine oranı	61
E	Ayırma hatası	79
S_r	Ayırma faktörü	79
%R	Yüzde geri kazanım	127

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil Numarası	Adı	Sayfa
Şekil 2.1	Potansiyometrik titrasyon hücresi	49
Şekil 3.1	HBDAP'nin IR spektrumu	51
Şekil 3.2	HBDAP'nin ¹³ C-NMR spektrumu	52
Şekil 3.3	HBDAP'nin ¹ H-NMR spektrumu	53
Şekil 3.4	Cu(II)'nin ekstraksiyon verimi üzerine zamanın etkisi	56
Şekil 3.5	Cu(II)'nin ekstraksiyon verimi üzerine pH'ın etkisi	58
Şekil 3.6	Cu(II) ekstraksiyonunun verimi üzerine iyonik şiddetin etkisi	59
Şekil 3.7	Cu(II) ekstraksiyon verimi üzerine sıcaklığın etkisi	60
Şekil 3.8	Kloroform içine HBDAP ile Cu(II)'nin ekstraksiyonu üzerine A/O oranının etkisi	62
Şekil 3.9	Ligand/ bakır oranına ekstraksiyon yüzdesinin bağımlılığı	63
Şekil 3.10	Ligand (HBDAP) ve Cu-HBDAP kompleksinin absorpsiyon spektrumu	64
Şekil 3.11	pH ile ligandın (HBDAP) absorpsiyon spektrumunun değişimi	65
Şekil 3.12	Cu(II)-HBDAP kompleksinin absorbansının pH ile değişimi	65
Şekil 3.13	Cu(II)'nin kalibrasyon grafiği	68
Şekil 3.14	Cu(II) kompleksi için Job yönteminin uygulanması	72
Şekil 3.15	Cu(II) kompleksi için eğim oranları yöntemi ($\lambda=592$ nm)	74
Şekil 3.16	Cu(II) kompleksi için eğim oranları yöntemi ($\lambda=406$ nm)	74
Şekil 3.17	logD'ye karşı pH grafiği	75
Şekil 3.18	Cu(II) kompleksinin ekstraksiyon sabitinin grafiksel hesaplanması	76
Şekil 3.19	Mn(II)'nin HBDAP ile ekstraksiyonunda pH'ın etkisi	81
Şekil 3.20	Ligand (HBDAP) ve Mn-HBDAP kompleksinin absorpsiyon spektrumu	82

Şekil 3.21	Mn(II)-HBDAP kompleksinin absorbansının pH ile değişimi	83
Şekil 3.22	Mn(II)'nin kalibrasyon grafiği	85
Şekil 3.23	Mn(II) kompleksi için Job yöntemi'nin uygulanması	88
Şekil 3.24	Mn(II) kompleksi için eğim oranları yöntemi	90
Şekil 3.25	Mn(II) kompleksinin ekstraksiyon sabitinin grafiksel hesaplanması	91
Şekil 3.26	Cu(II)'nin HBDAP ile ekstraksiyonunun pH ile değişimi	95
Şekil 3.27	Ligand(HBDAP) ve Co(II)- HBDAP kompleksinin absorpsiyon spektrumu	96
Şekil 3.28	Co(II)-HBDAP kompleksinin absorbansının pH ile değişimi	97
Şekil 3.29	Co(II)'nin kalibrasyon grafiği	99
Şekil 3.30	Co(II) kompleksi için Job yöntemi'nin uygulanması	102
Şekil 3.31	Co(II) kompleksi için eğim oranları yöntemi	104
Şekil 3.32	Co(II) kompleksinin ekstraksiyon sabitinin grafiksel hesaplanması	105
Şekil 3.33	Fe(II) ve Fe(III) iyonlarının pH ile ekstraksiyon verimlerinin değişimi	108
Şekil 3.34	HBDAP ve Fe(III)-HBDAP kompleksinin spektrumları	109
Şekil 3.35	Fe(III)'ün kalibrasyon grafiği	110
Şekil 3.36	Fe(III) kompleksi için Job yöntemi'nin sonuçları	116
Şekil 3.37	Fe(III) kompleksi için eğim oranları yöntemi	117
Şekil 3.38	Fe(III) kompleksinin ekstraksiyon sabitinin grafiksel hesaplanması	118
Şekil 3.39	Alkali metal iyonlarının HBDAP ile ekstraksiyonunun pH ile değişimi	121
Şekil 3.40	Ağır metallerin ekstraksiyonunun pH ile değişimi	122
Şekil 4.1	Ligandın yapısı	130
Şekil 4.2	Cu(II) ekstraksiyonu üzerine sıcaklığın etkisi ($1/T$ 'ye karşı $-\ln K_{ex}$ grafiği)	132
Şekil 4.3	Co(II) ve Mn(II) komplekslerinin türev spektrumları	145
Şekil 4.4	HBDAP'nin sulu ve organik fazlar arasında dağılımı	168
Şekil 4.5	Komplekslerin sulu ve organik fazlar arasında dağılımı	169

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge Numarası	Adı	Sayfa
Çizelge 2.1	Analizlerde kullanılan metal tuzları	38
Çizelge 2.2	Job yönteminde kullanılan çözeltiler	47
Çizelge 3.1	Cu(II) ekstraksiyonu üzerine değişik çözücülerin etkisi	55
Çizelge 3.2	Cu(II) ekstraksiyonu üzerine zamanın etkisi	55
Çizelge 3.3	Cu(II) ekstraksiyonu üzerine pH'nın etkisi	57
Çizelge 3.4	Cu(II)'nin ekstraksiyonu üzerine iyonik şiddetin etkisi	59
Çizelge 3.5	Cu(II)'nin ekstraksiyonu üzerine sıcaklığın etkisi	60
Çizelge 3.6	Cu(II) ekstraksiyonu üzerine A/O oranının etkisi	61
Çizelge 3.7	Cu(II) ekstraksiyonu üzerine HBDAP/Cu (II) oranının etkisi	63
Çizelge 3.8	Sulu fazın pH'ı ile absorbansın değişimi	66
Çizelge 3.9	Cu(II)-HBDAP olarak Cu(II)'nin ekstraksiyonu	67
Çizelge 3.10	Cu(II) için kalibrasyon değerleri	68
Çizelge 3.11	9,74 mgL ⁻¹ Cu(II) tayini üzerine yabancı iyonların etkisi	70
Çizelge 3.12	Ekstraksiyon ve FAAS ile değişik örneklerdeki Cu(II) miktarının sonuçları	71
Çizelge 3.13	Job yöntemi sonuçları	72
Çizelge 3.14	Eğim oranı yöntemi sonuçları	73
Çizelge 3.15	5x10 ⁻³ M HBDAP ile 10 ⁻⁴ M Cu(II) nin ekstraksiyonunda pH'nın etkisi	75
Çizelge 3.16	log [H ₂ L]'ye karşı log D-2 pH değerleri	76
Çizelge 3.17	Sıyırma üzerine farklı asitlerin etkisi	77
Çizelge 3.18	Farklı derişimlerdeki Cu(II) nin %10'luk HNO ₃ ile sıyırılması	77
Çizelge 3.19	Önderiştirme yönteminin atık sulara uygulanması	78
Çizelge 3.20	Cu(II) için pH a bağlı olarak ayırma faktörleri ve ayırma hataları	79
Çizelge 3.21	Mn(II)'nin ekstraksiyonunda pH'a karşı % E değerleri	81

Çizelge 3.22	Mn(II)-HBDAP kompleksinin pH'a karşı absorbands değerleri	83
Çizelge 3.23	Mn(II) için kalibrasyon değerleri	84
Çizelge 3.24	6,59 mgL ⁻¹ Mn(II) tayini üzerine yabancı iyonların etkisi	86
Çizelge 3.25	Su örneklerindeki Mn(II)'nin spektrofotometrik tayinle bulunan sonuçları	87
Çizelge 3.26	Job yöntemi sonuçları	88
Çizelge 3.27	Eğim oranı yöntemi sonuçları	89
Çizelge 3.28	log [HBDAP]'ye karşı log D – log [Mn ²⁺] değerleri	90
Çizelge 3.29	Sıyırma üzerine farklı asitlerin etkisi	91
Çizelge 3.30	Önderiştirme yönteminin atık sulara uygulanması	92
Çizelge 3.31	Co(II)'nin ekstraksiyonunun pH ile değişimi	95
Çizelge 3.32	Co(II)-HBDAP kompleksinin absorbandsının ekstraksiyon pH'ı ile değişimi	97
Çizelge 3.33	Co(II) için kalibrasyon değerleri	98
Çizelge 3.34	HBDAP ile Co(II) tayinine yabancı iyonların etkisi	100
Çizelge 3.35	Vitamin B12 örneklerinde Co(II) analizi	101
Çizelge 3.36	Job yöntemi sonuçları	102
Çizelge 3.37	Eğim oranı yöntemi sonuçları	103
Çizelge 3.38	log [HBDAP]'ye karşı log D – log [Co ²⁺] değerleri	104
Çizelge 3.39	Sıyırma üzerine farklı asitlerin etkisi	105
Çizelge 3.40	Önderiştirme yönteminin atık sulara uygulanması	106
Çizelge 3.41	HBDAP ile Fe(III) ve Fe(II) nin ekstraksiyonunda pH'ın etkisi	107
Çizelge 3.42	Fe(III) için kalibrasyon değerleri	110
Çizelge 3.43	5,585mgL ⁻¹ Fe(III) tayini üzerine yabancı iyonların etkisi	112
Çizelge 3.44	Fe(III) çözeltilerinin absorbandsı üzerine Fe(II) iyonunun etkisi	113
Çizelge 3.45	Toprak ve maden örneklerinden ekstraksiyon ve FAAS yöntemiyle elde edilen Fe(III) miktarının sonuçları	114

Çizelge 3.46	Su örneklerinde ekstraksiyon ve 1,10 fenantrolin yöntemlerinden elde edilen Fe(II)-Fe(III) spesiasyonu sonuçları	114
Çizelge 3.47	Job yöntemi sonuçları	115
Çizelge 3.43	Eğim oranı yöntemi sonuçları	117
Çizelge 3.49	$\log [H_2L]$ 'ye karşı $\log D - \log [Fe]$ değerleri	118
Çizelge 3.50	Fe(III) için pH a bağlı olarak ayırma faktörleri ve ayırma hataları	119
Çizelge 3.51	Alkali metal iyonlarının HBDAP ile ekstraksiyonunun pH ile değişimi	120
Çizelge 3.52	Cu(II), Mn(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II) ve Pb(II)'nin pH'a karşı %E değerleri	123
Çizelge 3.53	Metallerin sıyırılması üzerine sıyırıcı asidin etkisi	124
Çizelge 3.54	%3'lük HCl ile sıyırma işlemi	125
Çizelge 3.55	%3'lük HCl ile atık sulardan Cd(II), Cu(II), Zn(II), Ni(II), Mn(II), Pb(II) ve Co(II) nin geri kazanılması ve bu atıklara belirli miktarda ilave edilen bu metallerin geri kazanılması	127
Çizelge 3.56	%10'lük HNO ₃ ile atık sulardan Cd(II), Cu(II), Zn(II), Ni(II), Mn(II), Pb(II) ve Co(II) nin geri kazanılması ve bu atıklara belirli miktarda ilave edilen bu metallerin geri kazanılması	128
Çizelge 4.1	-RlnKex'e karşı 1/T değerleri	132
Çizelge 4.2	Cu(II) tayini için kullanılan diğer ayıraçların molar absorpsiyon katsayıları	136
Çizelge 4.3	Mn(II) tayini için kullanılan diğer ayıraçların molar absorpsiyon katsayıları	144
Çizelge 4.4	Su örneklerinden ekstraksiyon ve FAAS yöntemiyle elde edilen Mn(II) miktarının sonuçları	149
Çizelge 4.5	Kobalt tayini için kullanılan ayıraçların molar absorptivite katsayıları	151
Çizelge 4.6	Demir analizi için kullanılan yöntemler	159
Çizelge 4.7	HBDAP'nin asitlik sabitleri	168
Çizelge 4.8	Komplekslerin oluşum sabitleri	170

ÖNSÖZ

Doktora öğrenimimin her aşamasında bilgi ve önerileri ile çalışmalarına yön veren ve her konuda destek olan, doktora tezimin hazırlanmasında büyük ilgi ve yardımlarını gördüğüm tez danışman hocam Sayın Prof. Dr. Mahir Alkan'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca doktora tez çalışmalarım sırasında ilgi, yardım ve desteklerini gördüğüm Prof. Dr. Şeref Güçer'e (Uludağ Üniversitesi), Yrd. Doç.Dr. Nuri Nakipoğlu'na, Doç.Dr. Ümit Çakır'a, Doç.Dr. Oktay Arslan'a, Doç. Dr. Yaşar Kemal Yıldız'a, , Prof.Dr. Orhan Atakol'a (Ankara Üniversitesi) , Prof.Dr. Mürşit Pekin'e (Marmara Üniversitesi), Arş.Gör. Nusret Kavak'a (Gazi Üniversitesi) ve Bölüm Başkanımız Prof.Dr. Mustafa Özcan'a teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca ¹³C-NMR ve ¹H-NMR spektrumlarını alan Doç. Dr. Yavuz Taşkesenligil'e ve bu imkanı sağlayan Atatürk Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi'ne teşekkürlerimi sunarım.

Sağladığı maddi destekten dolayı Üniversitemiz Araştırma Fonu'na (Proje no 99/5), ve doktora süresi boyunca verdiği burstan dolayı TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

Manevi desteklerini her zaman hissettiğim aileme ve bilimsel olarak da desteğini gördüğüm ablam Hülya Kara'ya teşekkürlerimi sunarım.

Balıkesir 2001,

Derya KARA

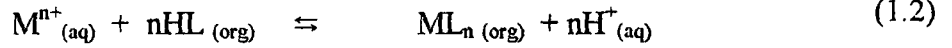
1. GİRİŞ

Çözücü ekstraksiyonu, bir çözeltinin (genellikle sulu) ikinci bir çözücü (genellikle organik) ile temas ettirilerek bir yada 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 derişime 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 ayrılması 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 ilgileneneğimizden, 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 Ekstraksiyonun 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,

$$V = C - P + 2 \quad (1.3)$$

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

derişimleri arasında bir ilişki olacağını görmekteyiz. Bu ilişki dağılma kuralında kantitatif olarak verilmektedir [3].

1.1.2 Dağılma Kuralı

Birbiriyle karışmayan iki çözücü ve iki faz arasında dağılan çözünen maddeden oluşan bir sistemde faz kuralı serbestlik derecesini bir olarak tahmin etmesine rağmen dağılma kanunu daha büyük bir sınırı ortaya çıkarır. Bu kural iki fazda çözünen maddenin derişimlerinin 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 için;

$$A_1 \rightleftharpoons A_2 \quad (1.4)$$

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

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

Her bir fazda dengede var olan şartların termodinamik açıklaması dağılma kuralındaki yaklaşımların niteliğini anlamada faydalı olacaktır. Çözünen maddenin her bir fazdaki kimyasal potansiyeli Φ (kısmi molal serbest enerjisi) eşit olduğu zaman sabit sıcaklıkta ve basınçta dengeye ulaşılır. 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 çözültide çözünen maddenin kimyasal potansiyelini, m , molalite olarak çözünen maddenin derişimini ve γ , molal aktivite katsayısını gösterir. Bu eşitlikten molal dağılıma katsayısı için şu eşitliği elde edebiliriz.

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

Dengede çözünen maddenin bulunması iki çözücünün birbiri içindeki çözünürlüklerini önemli derecede 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.

Dağılıma 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.

$$K_{D,A}^0 = \frac{\gamma_{A,org} [A]_{org}}{\gamma_{A,sulu} [A]_{sulu}} = \frac{\gamma_{A,org}}{\gamma_{A,sulu}} \cdot K_{D,A} \quad (1.9)$$

Sulu elektrolitler için aktiflik katsayıları çözeltinin 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 etkileşimler dağılmayı ve dağılan türlerin derişimini etkileyebileceğinden bu kimyasal etkileşimler 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].

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

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

$$\%E = \frac{100D}{D + (V_s/V_o)} \quad (1.11)$$

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

1.2 Metal İyonunun Kompleksleşmesi

1.2.1 Kararlılık Sabitleri

Sulu fazda metal iyonunun kompleksleşmesi çözücü ekstraksiyonunun temelini oluşturur. Herhangi bir metal sistemi için metal iyonunun kompleksleşme derecesi, kararlılık sabiti olarak tanımlanır. Bir çok ligand metal iyonuna 1:1, 1:2 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

$$K_n = \frac{[ML_n]}{[ML_{n-1}].[L]} \quad (1.15)$$

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 türün oluşumu ile sonuçlanan reaksiyonlarını içerir. Kompleks oluşumu koordinasyon yada iyon assosiasyonu 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 assosiasyonunda ise metal ya katyonla yada anyonla koordinasyonla birleşebilir.





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

b) Ekstrakte Edilebilir Kompleksin Dağılımı

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

c) Organik Fazda Kompleksin Etkileşimleri

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

1.3 Metal Komplekslerinin Ekstraksiyonu

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



$$K_1 = \frac{[MA^{z-1}]}{[M^{z+}].[A^-]} \quad (1.22)$$



$$K_2 = \frac{[MA_2^{z-2}]}{[MA^{z-1}].[A^-]} \quad (1.24)$$



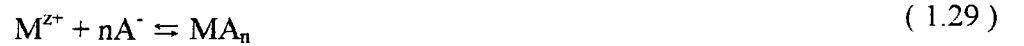
$$K_z = \frac{[MA_z]}{[MA_{z-1}^+].[A^-]} \quad (1.26)$$



$$K_N = \frac{[MA_N^{z-N}]}{[MA_{N-1}^{z-N-1}].[A^-]} \quad (1.28)$$

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 sabitide β_n kullanılabilir,



$$\beta_n = \frac{[MA_n]}{[M].[A^-]^n} \quad (1.30)$$

Üstteki eşitliklerle β_n arasında

$$\beta_n = nK_n \quad (1.31)$$

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 hemen hemen tamamen 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 ligandlar arasında oluşan koordinasyon olarak doymamış kompleksler lipofilik donör gruplar içeren yüksüz organik bileşiklerle bu tip kompleksler oluşturur.
4. **İyon Çifti Kompleksleri:** Bir anyonik komplekse bağlı metal iyonu (ML^{z-n}) ve daha büyük organik katyon (genellikle tek yüklü ,RNH⁺) dan oluşan iyon çiftleri (RNH)_{n-z}ML_n olarak ekstrakte edilir.
5. **Diğer Ekstrakte Edilebilir Kompleksler:** örneğin klatrat bileşikleri.

1.4.1 MX_n Tipi Kompleksler

Yüksüz bir türün oluşumu genellikle düşük dielektrik sabite 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 bir çoğu soy gazlara ait elektronik konfigürasyonuna ve yüksek buhar basıncına sahiptir. Bu gruba soy gazlar ve halojenler ve RuO₄, OsO₄, GeCl₄, AsCl₄,

SbCl₃ ve HgCl₂ gibi moleküler bileşikler girer. Bu metaller bir organik ekstraktanta gerek olmadan ekstrakte edilebilirler [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 yada 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 yada 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



$$K_{DC} = \frac{[MA_{z(org)}]}{[MA_{z(sulu)}]} \quad (1.33)$$

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

$$D_M = \frac{[MA_{z(org)}]}{[M] + [MA] + \dots + [MA_z] + \dots + [MA_N]} \quad (1.34)$$

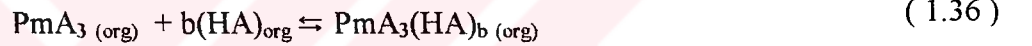
$$D_M = \frac{K_{DC} \cdot \beta_z \cdot [A]^z}{\sum_0^N \beta_N \cdot [A]^n} \quad (1.35)$$

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. 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 CuL₂ dir [4]. LIX-860'ın aktif bileşeni 5-dodesilsalisilaldoksim ile Cu(II)'nin çözücü ekstraksiyonu için denge dağılımları incelenmiştir. Bakır(II) organik faz içine CuL₂ olarak ekstrakte edilmektedir [5]. İki izomerik 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 [6].

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].



2-(3,6,10,13-tetradek-1-oxo)hegzanoik asit ile 0,1 M iyonik şiddette 25⁰ da Cu(II) ve Ag(I)'in ekstraksiyonu yapılmış, ekstrakte edilen komplekslerin yapısı incelenmiş ve oluşan komplekslerin CuL₂[HL] ve AgL(HL) yapısında olduğu bulunmuştur [7]. 2-butiltiyadekanoik asit ve 2-bromododekanoik asit ile Cu(II)'nin ekstraksiyon dengesi çözücü olarak hegzan kullanılarak çalışılmıştır. Oluşan komplekslerin yapısı CuR₂.2HR ve (CuR₂HR)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 [8].

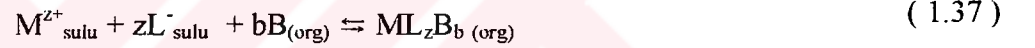
Bir uçtan daha fazla uçtan metal iyonuna bağlanabilen ligandlar şelat kompleksleri oluşturur. Eğer bir ligand iki uçtan bağlanırsa iki dişli (bidentat), üç uçtan bağlanırsa üç dişli (tridentat) gibi isimlendirilir. Örneğin etilen diamin iki azot atomundan H₂N-C₂H₄-NH₂ bağlandığı için iki dişli, etilen diamin tetra asetik asit altı ucundan bağlanabildiği için 6 dişli bir ligandır.

Şelat kompleksleri diğer komplekslerden çok daha kuvvetlidir. Şelat kompleksleri bir çok çözücü ekstraksiyonu sistemlerinde çok faydalıdır. Çok sık

olarak şelatlaştırıcı ligandlar organik maddelerdir ve organik fazda çözünebilirler. Bir metal iyonu üç tane iki dişli ligand ile oktahedral kompleks oluşturduğu zaman metal iyonunun etrafını organik yapı sarar ve buda organik çözücü içinde çözünürlüğü artırır ve böylece sulu fazdan organik faz içine ekstrakte olabilir.

1.4.3 ML_zB_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_zB_b oluşur [1]. Çok sayıda donör bileşikler kullanılmasına rağmen pratikte fosforil bileşikleri kullanılır. Bu tip komplekslerin oluşum tepkimesi şöyledir:



$$K_{ex} = \frac{[ML_zB_b]_{org}}{[M]_{sulu} \cdot [L]_{sulu}^z [B]_{org}^b} \quad (1.38)$$

Diizobutil keton, dibutil eter, diizobutil karbinol 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 [9]. Piridine dayalı Şelatlaştırıcı ekstraktant olan 2,6 bis[n-nonil pirazol-3-yl]piridin (BNPP) ile Ni, Co'nun çözücü ekstraksiyonları üzerine dinonil naftalin sülfonik asitin etkisi incelenmiştir [10]. Cyanex 272 nin sodyum tuzunu kullanarak kobalt ve nikelin çözücü ekstraksiyonunda tri-n-butil fosfat (TBP) bileşiğinin etkisi çalışılmıştır [11]. 8-merkaptokinolin ile kobalt(II) nin ekstraksiyonu üzerine piridin etkisi incelenmiş ve denge dağılımları ile ekstraksiyon yüzdesinin değişimi incelenmiştir [12]. Versatik 10 asit çözeltileri ile bazı divalent metallerin (Ni, Co, Cd, Cu, Fe, Mn, Zn) ekstraksiyonunda piridin karboksilat esterlerinin etkisi çalışılmıştır [13]. 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 [14]. Tris-2-etilhegzil fosfat ile çinko ve bakır salisilatların ekstraksiyonunda oluşan türlerin stokiyometrisinin $Zn(Hsal)_2T2EHP$ ve $Cu(Hsal)_2T2EHP$ olduğu bulunmuştur [15].

1.4.4 İyon Çifti Kompleksleri

Ekstrakte edilmiş türler iyonların assosiasyonuyla oluştuğundan iyon assosiasyon 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 iyonu ile birleşerek yüksüz çözünen türler oluşturur [1].

İkinci tip iyon assosiasyon komplekslerinde organik çözücü önemli rol oynar. Ekstrakte edilebilir bir tür alkoller, eterler, ketonlar ve esterler gibi oksijen içeren organik bileşiklerle, halojenler, tiyosiyanat yada nitrat gibi anyonların metale bağlı su molekülleriyle yer değiştirmesiyle oluşur. Örneğin etil eter ile hidroklorik asit ortamından ekstrakte edilen Fe(III) kompleksi $\{ [C_2H_5)_2O: H^+, FeCl_4] (C_2H_5)_2O)_2\}^-$ formülüne sahiptir. Metal iyonu ile çözücü molekülündeki oksijen atomunun koordine olduğu sisteme oxonyum ekstraksiyon sistemi denir. Ekstrakte edilebilir türlerin oluşumunda çözücünün direk katılması nedeniyle bu tip ekstraksiyon sistemlerinde uygun çözücü seçiminin gerekliliğini anlamak kolaydır [3]. Hidrojen iyonu TBP (tributilfosfin) gibi kuvvetli donör moleküllerle solvate olabilir ve bu şekilde $HB_3^+X^-$ genel yapısına sahip ekstrakte olabilen kompleks meydana gelir. 8-hidroksikinolin(Hq) ve dekanolik asit (HR) ile benzen ve kloroform içine 25°C da Co(II)'nin sinerjistik ekstraksiyonu sonucunda iyon çifti kompleksi $(Coq(Hq)_2^+, R^-)$ oluşmuştur [16].

Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(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 [17]. 2-hidroksi-5-nonilasetofenonoksim (HR) ile sulu amonyum nitrat çözeltilerinden Cu ve Ni 'in ekstraksiyonla dağılma dengesi $30^0 C$ 'da çalışılmıştır. Tek başına oksim varlığında MR_2 yapısında kompleksler oluşurken p-nonil fenol varlığında tek çekirdekli oksim bu bileşikle (SHR) bileşimini oluşturur [18].

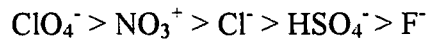
Aminler hidrojen iyonu ile bu tip kompleksler oluştururlar. NH_3 suda çözüldüğü zaman NH_4^+ iyonunun oluşumu iyi bilinen bir durumdur. RN olarak gösterilen organik aminlerde benzer davranış gösterirler; suda RNH^+ organofilik katyonu oluştururlar.



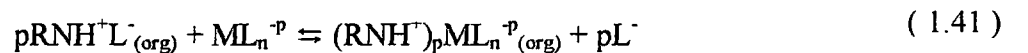
X^- , inorganik anyondur. İyon çiftleri hidrofobiktir ve organik çözücüde yüksek çözünürlüğe sahiptirler. Sudaki çözünürlüğü azdır fakat sulu fazdaki diğer iyonlara karşı X^- anyonunu değiştirebilirler.



Bu reaksiyonun denge sabiti şu sırada azalır,

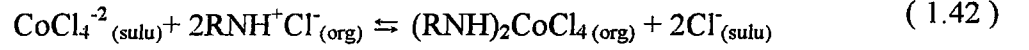


Tersiyer ve kuaterner aminler, RN, oda sıcaklığında vizkoz sıvılardır ve polar olmayan çözücülerde tamamen çözünürler fakat suda çözünmezler. Organik çözücülerde RNH^+X^- iyon çiftinin çözünürlüğü zincir uzunluğuna ve X^- ye bağlıdır. Anyonlar (X^- yada L^-) anyonik metal kompleksleri ile yer değiştirebilir.



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

Co'ın ekstraksiyonu için



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

Tersiyer > Sekonder > Primer

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

1.4.5 Diğer Ekstrakte Edilebilir Kompleksler

Tek değerlikli metaller büyük organik tek değerlikli anyonlarla ve tek değerlikli inorganik anyonlarda büyük organik katyonlarla ekstrakte edilebilir kompleksler oluşturur. Alkali metal iyonlarının tetrafenilborat yada krown eterlerle kompleksleri bu tip komplekslere örnek verilebilir. Bu grupların hacimsel olarak büyük kısmını organik gruplar aldığı için kompleksler oldukça lipofiliktir [1].

Organofilik katyon değiştiriciler ile birlikte krown eterler sulu çözeltilerden metal iyonlarının ekstraksiyonunu artırır. Krown eterin seçimliliği yarıçapına önemlice bağlıdır. Tert-butylbenzo-15-crown-5(tBB15C5), tert-butylsiklohegzan-15-crown-5(tBC15C5) kullanarak Mn^{2+} 'nin ekstraksiyonunda organofilik katyon değiştirici olarak didodesilnaftalen sülfonik asit (HDDNS) kullanılmıştır [19]. Didosil naftalen sülfonik asit ve tert-butylbenzo-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 [20]. 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 [21].

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 (λ) tespit edilir. Cihaz bu dalga boyuna ayarlanır. M ve L'nin aynı derişimde birer çözeltisi hazırlanır. Her bir karışımdaki M ve L türlerinin toplam hacmi ve toplam mol sayısı sabit fakat mol sayıları oranı sistematik olarak değicek 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 maksimumundaki M/L oranı kompleksin stokiyometrisini verir [22]. 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 [23].

1.5.2 Eğim Oranları Yöntemi

Eğim oranı yöntemi oluşan kompleks zayıf ve tek bir tür olduğu 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

$$C_M = m[M_mL_a] \quad (1.43)$$

olur. Beer kanununa göre

$$A_1 = \epsilon b [M_mL_a] = \epsilon b C_M / m \quad (1.44)$$

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

$$C_L = a[M_mL_a] \quad (1.45)$$

olur. Beer kanununa göre

$$A_2 = \epsilon b [M_mL_a] = \epsilon b C_L / a \quad (1.46)$$

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 [22,24].

$$\frac{\epsilon b/m}{\epsilon b/a} = \frac{a}{m} \quad (1.47)$$

Yukarıda anlatılan eğim oranları yöntemi ekstrakte edilen komplekslere de uygulanabilir. Organik faza ekstrakte edilen türler UV-Görünür bölgede absorpsiyon veriyorsa maksimum absorpsiyon okunduğu dalga boyunda çalışılabilir [23]. 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 [25].

1.5.3 Grafikselsel 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.

$$\log D_M = \log K_{ex} + n \log [HA]_{org} + npH \quad (1.48)$$

$[HA]_{org}$ 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 $\log [HA]_{org}$ a 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 bir çok ayırma yöntemleri kullanılabilir. Bu yöntemler içinde tek bir adımda kantitatif bir ayırma yapan yöntemler çöktürme, buharlaştırma yada termal bozundurma ve çözücü ekstraksiyonu yöntemleridir [26]. 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. Diğer bir tip girişimde benzer doğaya sahip olan bir bileşen analitiksel sinyalin artmasına 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 [27],

$$x_n = x_0 \left(\frac{DV}{DV + v} \right)^n \quad (1.49)$$

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 [28]. Cyanex 302 ile Mn(II) nin toluen içine çözücü ekstraksiyonu için yeni bir yöntem geliştirilmiştir. Organik faza geçen mangan HCl içine sıyrıldıktan sonra, formaldoksim ile spektrofotometrik olarak, ilaç ve alaşım örneklerinde ve ikili karışımlarda tayin edilmiştir [29].

1.6.2 Önderiştirme

Analizi yapılacak örneklerde analitiksel yöntemle tayin edilemeyecek kadar küçük derişimlerde bulunan elementleri analitiksel yöntemle ölçülebilecek seviyeye getirmek için bir çok ön deriştirme yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemlere çözücü ekstraksiyonu, çöktürme, katı yüzey üzerinde adsorpsiyon, iyon değişimi, flotasyon gibi yöntemler örnek olarak verilebilir.

Çözücü ekstraksiyonunda büyük dağılım oranları, tayin edilemeyecek kadar küçük derişimlerdeki maddelerin analitiksel tayinine izin verir. Çok sık olarak kimyasal analizlerde ayırma ve ön deriştirme gereklidir ve çözücü ekstraksiyonunun avantajı aynı adımda ikisini de sağlamasıdır [1]. Uygun bir ekstraktant seçimi derişimin birkaç kat artmasını sağlar. Diğer yandan orijinal örnekteki analit, analitiksel yöntemle tayin edilebildiği 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 derişiklendirilmesi gereklidir [30]. Bu amaçla çözücü ekstraksiyonu en çok kullanılan tekniklerden birisidir.

Su içindeki Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni ve Zn metallerinin 2-(2-benzoksiazolil)malonaldehit ve 2-(2-benzoksiazolil)siyanoasetaldehit ekstraktantı ile MIBK içine dağılımı incelenmiş ve çalışılan ligandın dissosiasyon ve dağılma sabitleri ve ayrıca ekstrakte edilen türlerin bileşimi değerlendirilmiştir. Sodyum ve amonyum molibdatlar içindeki Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni ve Zn iyonlarının önderiştirilmesine ve tayinine bu ekstraksiyon yöntemi uygulanmıştır [31]. MIBK içine 5-(2-karbometoksi fenil)azo-8-quinolinol kullanarak ağır metallerin aynı anda ekstraksiyonu için basit ve hızlı yöntem geliştirilmiştir. Cu, Pb, Ni, Fe, Cr, Co ve Mo iyonlarının tayinine uygulanan bu yöntemle metaller 30 kat önderiştirilmiştir [32]. Deniz suyu örneklerindeki ng/L derişimlerindeki bakır, kadmiyum, nikel ve çinkonun ditizon ile klororoform 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 Ni'i ekstrakte etmek için ise dimetilglioksim ekstraktant olarak kullanılmıştır [33].

İyon değişimi ve mikro ekstraksiyon işlemlerinin kombinasyonu ile göl sularından gümüş ve kadmiyumun önderiştirilmesi 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 [34]. 4-(4-klorofenol)-2-fenil-5-tiyazolasetik asit kullanarak kurşun ve kadmiyum için hızlı bir ekstraksiyon yöntemi geliştirilerek kurşun ve kadmiyumun ardı ardına ayrılması ve deniz sularında ve toprakta bu metallerin tayinine uygulanmıştır [35].

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 önderiştirmek için kullanılmıştır [36]. Diğer bir çalışmada da poliüretan köpüğü üzerine tutturulan 1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN) sulardan eser miktarlardaki kobaltı önderiştirmek için kullanılmıştır. Kolona yerleştirilen köpük üzerinde tiyosiyanat çözeltisinden kobalt kantitatif olarak tutturulmuş ve elusyon ile köpükten tamamıyla geri kazanılmıştır. Daha sonra Dowex 1-X8 kolonu ile girişim yapıcı iyonlar uzaklaştırıldıktan sonra, 4-(2-piridilazo)resorsinol ile 510 nm de spektrofotometrik olarak tayin edilmiştir [37].

Metal iyonlarının ayrılması kromatografik olarak şelatlaştırıcı reçineler kullanılarak yapılmıştır. o-vanilin kullanarak modifiye edilen silikajel, bakır, kobalt, demir ve çinkonun batch ve kolon teknikleriyle adsorpsiyonu için kullanılmıştır. Metal iyonları modifiye edilmiş silika jel ile paketlenmiş kolonda tutturulmuştur [38]. 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 sıyırıldıktan sonra, metal iyonları AAS ile tayin edilmiştir [39]. Silikajel üzerine yüklenmiş 3-metil-1-fenil-4-steoril-5-pirazolon, AAS ile tayinden önce Cu, Co ve Ni için önderiştirme ayıracı olarak kullanılmıştır. Yöntem sodyum klorür çözeltileri ve su örneklerinde uygulanmıştır [40]. Değişik tahıl örneklerindeki eser miktarlardaki kobalt, RPC-18 şelatlaştırıcı kolonunda ön deriştirme işleminden sonra etanol ile elue edilerek elektrotermal atomik absorpsiyon spektrometresiyle tayin edilmiştir [41]. Aktiflenmiş aluminadan oluşan bir mikrokolona FI (flow injeksiyon) sistemini bağlayarak su ve vitamin B12 örneklerinde kobalt zenginleştirilmesi ve tayini için yöntem geliştirilmiştir. Kobalt NH₃ çözeltisi ile kolondan elue edildikten sonra atomik absorpsiyon ile tayin edilmiştir [42]. 3-(1-imidazolil)propil grupları ile modifiye edilmiş silikajel etanol çözeltisinden metal iyonlarını adsorplamak ve ön deriştirmek

için kullanılmış, eluent olarak etanol su karışımı içindeki 0,1 M HCl kullanılmıştır [43].

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 [44]. Cr(III)'ü ön deriştirmek için aktiflenmiş alumina kullanılmış ve sonra 2 M HNO₃ ile elue edilmek suretiyle insan idrarındaki Cr(III) ün tayini tartışılmıştır [45].

Zayıf yükseltgeyici ayıraç varlığında sodyum dietilditiyokarbamat, Se, Cu, Pb, Zn, Fe, Co, Ni, Mn, Cr ve Cd'un önderiştirilmesi 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 [46]. 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 önderiştirilmesi için yöntem geliştirilmiştir. Oluşan çökelek nitrik asitte çözüldükten sonra atomik absorpsiyon spektrometresiyle analiz edilmiştir [47]. 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 önderiştirildikten sonra nötron aktivasyon yöntemi ile tayini yapılmıştır. Ön deriştirme adımından önce krom, pH 4 de hidroksil amin hidroklorür ile Cr(III)'e indirgenmiştir [48]. 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 [49]. Diğer bir çalışmada 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 [50].

1.6.3 Farklı Bir Ortama Transfer

Bir çözünen maddenin analitik tayinine sulu ortamda çözünen bazı maddeler girişim yapabilir. Çözelti ortamı istenilen analiz yönteminin uygulanmasını engelliyebilir. Çözücü analit gibi aynı dalga boyunda absorpsiyon yapıyorsa yada alev spektroskopisinde (atomik absorpsiyon yada emisyon) yüksek tuz içeriği olan derişik elektrolit çözeltileri vizkozite yaratıyorsa ve aleve çözeltinin düzenli injeksiyonunu engelliyorsa analiz edilecek bileşenin farklı bir ortama alınması gereklidir. Bu gibi durumlarda çözücü ekstraksiyonu girişim yapmayan bir ortama analitin transferini sağlar [1].

Vitamin hapında kobalt tayini için FI atomik absorpsiyon spektrometrik yöntemi önerilmiştir. Yöntem pH 3 de dietil ditiyakarbat kobalt kompleksinin MIBK içine ekstraksiyonuna dayanır [51]. 2-etilhegzil fosforik asit mono 2-etil hegzil ester ile Fe(III)'ün kantitatif ekstraksiyonu 0,75-2,5 pH aralığında çalışılmıştır. Organik faza ekstrakte edilen Fe(III), HNO₃ ve HCl ile sıyrılıp tiyosiyanat yöntemi ile spektrofotometrik olarak analiz edilmiştir. Fe(III)'ün titanyum(IV), kobalt(II), krom(VI), Cu(II) ve çinko(II) den ayrılması çalışılmıştır [52]. Hegzaasetatokalix(6)aren ile Fe(III) pH 7 de kantitatif olarak ekstrakte edilmiş ve organik fazdan Fe(III), HCl ile sıyrılmış ve tiyosiyanat ile kompleksleştirilerek spektrofotometrik olarak tayin edilmiştir. A grubu ve geçiş metallerinin girişimi 1:10 oranında ortaya çıkmadığı görülmüştür. Yöntem minerallerden, alaşımlardan ve ilaçlardan demir analizine genişletilmiştir [53].

1.6.4 Analitiksel Tayin Aracı Olarak Ekstraksiyon

Daha önceki paragraflarda çözücü ekstraksiyonu analizler için analitin hazırlanması ile ilgilidir. Ekstraksiyon analitiksel tayin için ölçülen bir sinyal sağlayabilir. Örneğin izotop seyreltme radyometresinde ve sıvı membranlar kullanılan iyon seçici elektrotlarda ekstraksiyon yöntemi kullanılır [1].

1.6.5 İnorganik Maddelerin Ayrılması

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-etilhegzilfosfinik 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 [54]. 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 [55]. 8-quinolinol ile Fe(III) ün ekstraksiyonu üzerine halofenollerin etkisi incelenmiş ve fenollerin Fe(III) ekstraksiyonunu önemlice artırdığı bulunmuştur. Fenollerin bu etkisi Cu(II) den Fe(III) ün ekstraksiyonla ayrılmasını sağlar ve ekstraksiyonun seçimliliğini artırır, Cu(II) den Fe(III)'ün ekstraksiyonla ayrılması tek başına 8-quinolinol ile mümkün değilken, fenollerin varlığında gerçekleşmekte ve pH 1,28 de Fe(III) %91,5 ekstrakte edilirken, Cu %4,3 ekstrakte edilmektedir [56].

Tiyofen yada fenol grupları içeren iki yeni makrosiklik schiff bazı kullanarak bivalent geçiş metallere çözücü ekstraksiyonu üzerine ligand 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 metallere ayrılmasına izin vermektedir [57]. Trifenilfosfin sülfid ile bromlu ortamdan altının çözücü ekstraksiyonu ile bakır(II), kurşun(II), Pt(II) ve Pt(IV) den ayrılması için bir yöntem anlatılmıştır [58]. Kerosen ile seyreltilmiş LIX 87 QN, amonyum karbonat çözeltilerinden bakır ve nikeli birlikte ekstrakte etmek için kullanılmış ve ekstraksiyon üzerine pH ve derişim etkisi incelenmiştir [59]. Dioktil amin ve tribenzil amin ekstraktantı kullanarak kobalt ve çinkonun çözücü ekstraksiyonu yöntemi ile diğer metallere kantitatif olarak ayrılması için hızlı, basit bir yöntem

geliştirilmiştir [60]. Klor içeren sulu çözeltilerde triizooktilamin kullanarak kobalttan bakırın ekstraksiyonla ayrılması araştırılmıştır [61]. Kobalt ve Ni çözeltilerinden çinko ve kadmiyumu çözücü ekstraksiyonu ile ayırabilmek için Aliquat 336 nın klorür (R_4NCl) yada tiyasiyanat (R_4NSCN) formları ile çalışmalar yapılmıştır [62]. Di-2-etilhegzil fosforik asit (DEHPA) ve tri-n-butil fosfat (TBP) ekstraktantları ile çinko, kadmiyum ve kobalt sülfatları içeren karışık elektrolit çözeltilerinden çözücü ekstraksiyonu yapılmış ve yüksek ayırma faktörleri elde edilmiştir. Bu değerler uygun şartlar altında bu metallerin bu yöntemle ayrılabilceğini göstermektedir [63]. Sülfat çözeltilerinden Cyanex 272 nin sodyum tuzu kullanarak 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 nın ayrılması incelenmiş ve ayırma faktörleri hesaplanmıştır [64]. 1-fenil-3-metil-4-(p-nitrobenzoil)-5-pirazolon kullanarak değişik pH'larda sulu çözeltilerden Fe(III), Co(II), Ni(II) ve Cu(II)'nin ekstraksiyonla ayrılması çalışılmış ve ekstraksiyon mekanizması ve ekstrakte edilmiş türlerin kompozisyonu belirlenmiştir. Fe(III) den Cu(II)'nin ayrılması $10^{-2}M$ okzalit iyonunun varlığında yapılmış ve ayırma faktörleri belirlenmiştir [65]. 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 ligandla ekstrakte edildikten sonra asit çözeltisi ile sıyrılmıştır [66].

1.6.6 Spektrofotometrik Tayinlerde Çözücü Ekstraksiyonu

Spektrofotometrik tayinlerde çözücü ekstraksiyonunun en eski uygulama yöntemi sulu çözeltiden bir organik faza ekstraksiyon ve ikinci bir sulu çözeltiye geri ekstraksiyon adımlarını içerir. Burada ekstraktant yalnızca ayırma ve deriştirme işlemi yapar. Bu yöntem uzun olmasına rağmen hala analitiksel tayinlerde kullanılmaktadır.

Spektrofotometrik analizlerle çözücü ekstraksiyonunun en karakteristik kombinasyonu ekstrakte edici organik faz üzerine kurulan yöntemdir. Bir çok metal iyonu ditizon ile kloroform yada karbon tetraklorür içine ekstrakte edilebilen

kompleksler oluşturur. Bu metaller arasında ayırma ya sulu çözeltinin pH'ını değiştirerek yada siyanür gibi maskeleyici bir ayıraç ilave ederek yapılabilir. Bu şekilde metal ditizonat kompleksleri içeren kompleksler farklı dalga boylarında spektrofotometrik olarak tayin edilebilmektedir.

Son zamanlarda belirli metal katyonlarına karşı oldukça seçici olan makrosiklik liganlarla (nötral krown eterler, kriptantlar yada diğer bileşikler) çalışmalar yapılmıştır. Buradaki ekstrakte edilen türler metal-makrosiklik katyon bileşiği ve bir renkli anyon arasında oluşan komplekslerdir. Bu şekilde oluşan kompleks metal iyonunun spektrofotometrik olarak tayinine izin verir [1].

3-(4-fenil-2-bridinil)-5-fenil-1,2,4- triazin (PPT) ve 2,4,6- trinitro fenol (pikrik asit) kullanarak dikloretan içine kobaltın çözücü ekstraksiyonu yöntemi ile mikro miktarlarının tayini için hassas bir türev spektrofotometrik yöntemi önerilmiştir. Bu yöntem vitamin örneklerinde kobalt tayinine uygulanmıştır [67]. Fenol birimleri içeren schiff bazları ile mangan, bakır ve çinkonun ekstraksiyonu çalışılmış ve uygun pH seçilerek çinko, bakır ve manganın ardı ardına ayrılabilceği gösterilmiştir. Ayrıca mangan için spektrofotometrik yöntem geliştirilmiş ve absorbansı 435 nm de ölçülmüştür [68]. 1,10 fenantrolin ve tetrabromofenolfitaleyn etil esteri ile gümüşün oluşturduğu iyon çiftinin 1,2 dikloretan içine ekstraksiyonu ile 10^{-7} M seviyelerindeki gümüşün spektrofotometrik tayini için ekstraksiyon yöntemi geliştirilmiştir. Bu yöntemin önceki yöntemler üzerine seçimlilik ve hassaslık bakımından üstünlükleri olduğu ifade edilmiştir [69]. Benzil mono(2-quinolil)hidrazon ile Cu(II), Ni(II) ve Co(II)'nin ekstraksiyonu yapılmış ve pH a bağlı olarak ligand ve metal kompleksleri incelenmiştir. Ayrıca sulu çözeltilerdeki bakır tayini için ekstraksiyon ile spektrofotometrik yöntem geliştirilmiştir. Ancak bu yöntemde nikel ve kobalt girişim yapmaktadır [70].

1.6.7 Atomik Absorpsiyon Spektrometresi ve Alev Emisyon Spektrometresi

Atomik absorpsiyon spektrometresinde (FAAS) çoğu zaman bir ön deriştirme ve çözelti ortamının uzaklaştırılması gereklidir. Ekstraksiyonda kullanılan organik

çözücüler sulu çözeltilerden daha düşük vizkozitelere ve yüzey gerilimlerine sahip olduklarından aleve çözeltilerin verilme hızını artırarak tayin sınırını düşürürler. Fakat benzen ve klor içeren çözücüler kullanılmamalıdır. En çok kullanılan ekstraksiyon sistemleri oksin (hidroksikinolin), diketon (metil izo butil keton) yada butil asetatın çözeltileridir. Atomik emisyon spektrometresinde de aynı avantajlar geçerlidir [1].

1,5 bis (di-2-piridil-metilen)tiyakarbohidrazit ekstraktant olarak kadmiyumun çözücü ekstraksiyonu için önerilmiştir. Bu yöntemi kullanarak bazı biyolojik materyallerdeki kadmiyum, çözücü ekstraksiyonu ile önderiştirildikten sonra grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometresi (GFAAS) ile tayin edilmiştir. Cr(III), Pb(II), Mn(II), Sb(III), Mg(II), Ca(II), Li(I) ve Rb(I) iyonları kadmiyumun tayinine girişim yapmaktadır [71]. Litresinde mikrogram seviyesinden daha küçük miktarlarda Ni içeren su örneklerinde nikeli ön deriştirilebilmek için ditiyakarbatat kompleksi şeklinde ksilen içine ektrakte edilmiş, daha sonra nitrik asit ile sıyrılarak ön deriştirildikten sonra grafit fırınlı AAS ile tayin edilmiştir. Bu yöntemle yağmur suyu ve karda Ni analizi yapılmıştır [72]. Ticari bir alkilenmiş oksin türevi olan Kelex 100 ile doğal sularda eser miktarda bulunan Cd(II), Co(II), Cu(II), Mn(II), Ni(II),Pb(II) ve Zn(II) metallerinin toluen içine ekstraksiyonu yapılmıştır. Ekstraktantın organik karakteri fazla olduğundan dolayı oluşan kompleksler bir adımlı geri ekstraksiyonla büyük önderiştirme faktörlerine sahiptirler. Nitrik asit ile geri ekstraksiyon adımından sonra GFAAS ile tayini yapılmıştır. Söz konusu metal iyonlarının deniz sularından ekstraksiyonu pH 9-9,5 aralığında kantitatifdir [73]. Sulardaki krom(III) ve krom(VI) yı tayin etmek için krom (VI), krom(III)'e indirgenmiş ve krom(III) 8-hidroksikinolin ile MIBK içine ektrakte edilmiş ve MIBK fazı GFAAS ile analiz edilmiştir [74]. Amonyum pirolidin-1-ditiyaformat kullanarak MIBK içine palladyum bileşiklerindeki Cu, Ni ve Zn'un ekstraksiyonundan sonra flame AAS ile eser miktarlarının tayini için yöntem önerilmiştir. Başka bir ekstraksiyon sistemide MIBK içine Pd'un rodanür kompleksi olarak ektrakte edilmesidir. Ni-rodanür ektrakte olmazken, Cu ve Zn rodanürlerde Pd-rodanür kompleksi ile kuvvetli asidik ortamda beraber ektrakte edilirler [75]. Nitrik asit çözeltilerinden selenyumun 4-5-nonil piridin, 2-hegzilpiridin ve benzilpiridin kullanarak ekstraksiyonla ön deriştirilmesi araştırılmıştır. Suda ve saç örneklerindeki selenyumun eser miktarlarının ön deriştirilmesi ve AAS ile tayini için

yöntem kullanılmıştır [76]. Mezo-tetra(p-sülfanatofenil)porfirin amonyaklı çözeltilerdeki birkaç metal iyonu ile reaksiyona girer. Sonuçlanan kompleksler trikaprilmetil amonyum klorür ile metil izo butil keton içine ekstrakte edilebilir. Deniz sularından Mn, Co, Ni, Cd, Pb'nun multi element ön deriştirilmesi için bir yöntem geliştirilmiş ve grafit fırınlı AAS ile tayinleri yapılmıştır [77]. Çinko hegzametilen ditiyokarbamat kullanarak HCl ve H₂SO₄ ortamından As(III)'ün diizobutil metil keton içine çözücü ekstraksiyonu yapılmış ve alevli atomik absorpsiyon spektrometresi yada flow injeksiyon hidrür oluşturuucu sistemli atomik absorpsiyon spektrometresi ile tayin edilmiştir. As(III) pH 2,4 den Zn(HMDC)₂ ile kantitatif olarak ekstrakte edilmiştir. Önerilen yöntemin etkililiği jeokimyasal standart örnekler kullanarak belirlenmiştir [78].

1.6.8 Polarografide Kullanımı

Çözücü ekstraksiyonu polarografik tayinlerin seçimliliğini artırmak için de kullanılmıştır. Eğer organik ekstraktant fazı, kullanılan elektrolitin çözünebileceği kadar yüksek dielektrik sabitine sahipse yada organik faz uygun polar çözücülerle (metanol yada etanol gibi) seyreltilenirse, tekrar sulu çözelti içine geri ekstraksiyon adımına gerek duyulmaz. Bununla beraber geri ekstraksiyon da kullanılarak ayırma yöntemi olarak ekstraksiyon yöntemi polarografik yöntemlerde de uygulama alanı bulmuştur [1].

Demir çeliklerindeki ağır metallerin tayini için (bakır, kurşun, kadmiyum, çinko) basit, hızlı ve kesin bir yöntem önerilmiştir. Örnek derişik HCl ile yakılmış ve demir, dietileter ile ekstrakte edilmiştir. Sulu asidik ekstrakt voltametri ile analiz edilmiştir [79].

1.6.9 ICP-AES'de Kullanımı

Biyolojik örneklerdeki eser miktarlardaki ağır metallerin (Cd, Cu, Co ve Ni), 1,5-bis(di-2-piridilmetilen)tiyokarbonhidrazit ile ekstraksiyon işleminden sonra ICP-AES yöntemi ile tayin yöntemi anlatılmış ve yabancı iyonların etkisi incelenmiştir. Biyolojik örneklerde matriks etkisi fazla olduğu için çözücü

ekstraksiyonu yöntemini kullanarak analizi istenen elementler ekstrakte edilmiştir [80]. Ditiyokarbamat ile 2-etilhekzilasetat içine doğal sulardaki eser elementlerin ekstraksiyon ile ön deriştirilmesi ve ICP-AES ile tayinleri yapılmıştır. 250 kat ön deriştirmeden sonra ICP-AES ile organik faz direk analiz edilmiştir. On üç element (As,Se,Mo, Zn, Cd, Ni, Co, Sn, Fe, Cr(VI), Pb, V, ve Cu) pH 4,3 de ve Mn ve Cr(III) pH 6,9 da amonyum tetra metilditiyokarbamat ve dibenzilamonyum ditiyokarbamat kombinasyonu ile ön deriştirildikten sonra tayin edilmiştir. Bu yöntem göl suların da bu metallerin tayinine uygulanmıştır [81].

1.6.10 HPLC'de Kullanımı

Organik faza ekstrakte edilerek ön deriştirilen eser miktardaki metal iyonlarının kompleksleri HPLC ile analiz edilebilirler. Miligram seviyelerinde bakır, kobalt ve nikelin tayini için dietil ditiyokarbamik asit ile çözücü ekstraksiyonu yöntemi kullanılmış ve HPLC ile ters faz kullanarak bakır, kobalt ve nikel ayrılmış ve tayin edilmiştir [82]. Bis(salisilaldehit)tetrametilendiiminin sulu çözeltide pH 6 da diokzouranyum (VI) ile kompleksleşmesine dayanarak diokzouranyum (VI) tayini yapılmıştır. Kompleks kloroform ile ekstrakte edilmiş ve HPLC ile tayin edilmiştir. Oxovanadyum(IV), demir(III), bakır(II), kobalt(II), nikel(II) ve palladyum(II) tamamıyla ayrılmakta ve uranyumun tayinine girişim yapmamaktadır. Bu yöntem çelik örneklerinde bakır, demir ve nikel varlığında uranyum tayinine uygulanır [83]. 2-tiyofenaldehit-4-fenil-3-tiyosemikarbazon ile Co(II), Cu(II), Fe(III) yada Co(II), Ni(II), Fe(III) Cu(II) ve Hg(II)'nin metal şelatlarının mikrosorb C-18 kolonu kullanarak HPLC ile ayrılmaları yapılmıştır. Kompleksler metanol yada asetonitril su karışımı ile elue edilmiştir. Çözücü ekstraksiyonu yöntemi kullanarak metallerin ardı ardına tayinleri için HPLC yöntemi geliştirilmiş ve ilaç örneklerinde Cu, Co ve Fe tayinine uygulanmıştır [84].

1.7 Deneysel Verilerin Değerlendirilmesinde Kullanılan İstatistiksel Teknikler

1.7.1 Ortalama

Ortalama ölçülen değerlerin toplamının, toplam değer sayısına (n) bölümüdür. Sınırlı sayıdaki verilerin ortalamasını alıyorsak,

$$\text{Ortalama} = \bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^N x_i}{N} \quad (1.50)$$

eşitliğiyle verilir. Sonsuz sayıdaki verinin ortalaması ise gerçek değeri verir ve şöyle ifade edilir[24],

$$\mu = \frac{\sum_{i=1}^N x_i}{N} \quad N \rightarrow \omega \quad (1.51)$$

1.7.2 Standart Sapma

Standart sapma, (s), verilerin ortalama değer etrafında hangi yakınlıkta kümelenildiğini belirtir. Standart sapma ne kadar küçük ise veriler ortalama etrafında o kadar merkezlenmiştir. Bu ise s'nin önemini göstermektedir. Standart sapma şöyle ifade edilir [24],

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N - 1}} \quad (1.52)$$

Sonsuz sayıda veriye sahipsek standart sapma şöyle verilir,

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{\mu})^2}{N}} \quad (1.53)$$

1.7.3 Bağıl Standart Sapma

Standart sapmayı ortalamaya bölerek bağıl standart sapmayı elde edebiliriz. Genel olarak bağıl standart sapma yüzde olarak verilir [24].

$$\text{Bağıl standart sapma} = \left(\frac{s}{\bar{x}} \right) \cdot 100 \quad (1.54)$$

1.7.4 Kesinlik

Tamamıyla aynı deneysel çalışmalardan elde edilen iki yada daha çok ölçüm arasındaki uyumu anlatır. Standart sapma, bağıl standart sapma, varians (s^2) olarak ifade edilir [24].

1.7.5 Doğruluk

Deneysel sonuçların gerçek değere ne kadar yakın olduğunu belirtmede kullanılan bir kavramdır. Tayinlerin kesinliğini her zaman için tayin etmemiz olası iken, doğruluğunu tespit etmek her zaman olası değildir. Bu durum için en uygun yöntem yapılan çok iyi bilinen karşılaştırma örneğini analiz etmek ve sonuçları kontrol etmektir [85].

1.7.6 Tayinin Duyarlılığı

Okunan sinyaldeki değişime karşı tayin edilen bileşenin derişiminde küçük bir değişme olarak tanımlanır.

$$m = \frac{dx}{dc} \quad (1.55)$$

Y eksenini kesen ve orjinden geçmeyen doğrusal analitik eğriler için duyarlık analitik eğrinin eğimine eşit olup derişime karşı bağımlılık göstermez. Doğrusal olmayan analitik eğrinin duyarlığı ise derişime bağımlıdır [85].

1.7.7 Ölçüm Sınırı

Tespit edilebilen bileşenin en küçük derişimini veya en küçük miktarını gösteren bir kavramdır. Ölçüm sınırına yaklaşan küçük derişim değerlerinde küçük sinyallerin gözleneceği açıktır. Bu nedenle bu tür sinyalleri zemin sapmasının gürültüsü ile oluşan sinyallerden ayırt edebilmek için bir kriter gerekmektedir. İstatistiksel olarak ölçüm sınırı şöyle verilir [85],

$$X_{\min} = X_b + 3 S_b \quad (1.56)$$

Eşit veya daha büyük olması halinde ki değerler ölçümler için yeterli olarak kabul edilebilir. Burada X_b kör örnek için saptanan sinyal ortalaması ve S_b standart sapmasıdır. Şimdi ölçüm sınırını X_{\min} sinyaline karşı gelen derişim değeri olarak tanımlayabiliriz. Kör örnek sıfır derişime karşı geldiği için ölçüm sınırı için

$$C_{\min} = \frac{X_{\min} - X_b}{m} = \frac{3S_b}{m} \quad (1.57)$$

eşitliğini yazabiliriz.

1.8 Asitlik Sabitlerinin Tayini

Çözeltide yüklü veya yüksüz bir baza bir veya daha fazla proton bağlanması sonucu oluşan dengelerin denge sabitlerine “asitlik sabitleri” adı verilir. Örneğin bir diprotik asidin (H_2A) asitlik sabitleri şöyle verilir,



$$K_{a1} = \frac{[HA^-][H^+]}{[H_2A]} \quad (1.59)$$



$$K_{a2} = \frac{[A^{2-}][H^+]}{[HA^-]} \quad (1.61)$$

Asitlik sabitleri türlerin, aktivitesi cinsinden yazılırsa “termodinamik”, türlerin derişim oranları cinsinden yazılırsa “stokiyometrik”, türlerden bazıları aktivite, bazıları derişim cinsinden yazılırsa “karışık” sabitler denir. Aşırı miktarda tuz ihtiva eden ortamda aktivite katsayılarının sabit tutulduğu varsayılarak bütün türlerin asitlik sabitleri derişimler cinsinden yazılabilir. Asitlik sabitlerini tayin etmek için bir çok yöntem vardır, bu yöntemlerden bazıları potansiyometrik titrasyonlar, spektrofotometrik, ikinci türev spektrofotometresi ve kapiler elektroforez gibi yöntemler sayılabilir.

Üç farklı pH’da üç absorbands değerini kullanarak asit baz dissosiasyon sabitlerinin tayini için Robinson ve Biggs yöntem geliştirmişlerdir [86]. Monoprotik asitler için iki farklı pH da hazırlanan çözeltilerin absorbandslarının ölçülmesiyle spektrofotometrik olarak asit baz dissosiasyon sabiti tayin edilebilir [27]. D. Kara ve M. Alkan spektrumları örtüşen asit baz indikatörlerinin asit baz sabitlerinin ikinci türev spektrofotometresi kullanarak hesaplanması için yöntem geliştirmişlerdir [87]. Potansiyometrik titrasyon verilerinden yararlanarak asitlik sabitlerinin hesaplanması için literatürde çok sayıda çalışmalar yapılmıştır [88,89] ve hesaplama için bir çok bilgisayar programı geliştirilmiştir [90,94]. 1985’ e kadar yayınlanan programların çoğu Leggett tarafından bir kitap halinde toplanmıştır [95].

1.9 Kararlılık Sabitleri ve Hesaplanması

Çözeltide gerçekleşen dengeler sadece protonla ilgili dengeler değildir. Dengelerin büyük ve çok önemli grubu, bir metal iyonu ile ligand arasındaki kompleks oluşumu ile ilgili olan reaksiyonlardır. Burada bir “kompleks” bir metal iyonuna, M, su moleküllerinden başka en az bir ligandın, L, bağlandığı bir tür olarak düşünülecektir. Kararlılık sabiti, kompleks oluşum reaksiyonuna ait dengelerin denge sabiti olup kararlılık sabiti adını almaktadır. Bu sabitleri bir M kationuna n tane ligandın katılması ile ilgili tek çekirdekli kompleks oluşum dengeleri üzerinde gösterelim:



$$K_1 = \frac{[ML]}{[M][L]} \quad (1.63)$$



$$K_2 = \frac{[ML_2]}{[ML][L]} \quad (1.65)$$



$$K_3 = \frac{[ML_3]}{[ML_2][L]} \quad (1.67)$$



$$K_n = \frac{[ML_n]}{[ML_{n-1}][L]} \quad (1.69)$$

şeklinde gösterilir. Bu sabitlere “basamak kararlılık sabitleri denir ve bunların çarpımı “toplam kararlılık sabiti” adını alır. Toplam kararlılık sabiti:

$$B_n = K_1 K_2 \dots K_n = \prod K_n \quad (1.70)$$

şeklinde verilir ve

$$M + nL \rightleftharpoons ML_n \quad (1.71)$$

dengesine ait denge sabitidir. Kararlılık sabitlerini hesaplamak için spektrofotometrik [23], polarografik [96], potansiyometrik yöntemler kullanılmıştır [92,97].

1.10 Çalışmanın Amacı

Çözücü ekstraksiyonu yöntemi analizlerde ayırma, önderiştirme amaçlı olarak kullanılmaktadır. Doğal örneklerde geçiş metalleri tayin edilemeyecek kadar eser miktarlarda bulunduğundan bu metallerin önderiştirilmesi çok önemlidir. Eğer analizlerde yöntem girişim yapan bir iyon bulunuyorsa veya çözelti analiz yöntemi için uygun özellikte değilse analiz edilecek metal ortamdan ayrılmalıdır. Bazı durumlarda ise girişim yapan iyon ortamdan uzaklaştırılmak istenebilir. Çözücü ekstraksiyonu yöntemi hem ayırma hemde ön deriştirmede kullanılabilir.

Çözücü ekstraksiyonu yöntemi ile organik fazda oluşan kompleks UV-Görünür bölgede spektrum veriyorsa bu metalin tayini için yöntem geliştirilebilir. Geliştirilen yöntemin analiz edilecek metale karşı seçici ve yöntemin tayin sınırının düşük olması istenir.

Ayrıca çözücü ekstraksiyonu yöntemi atık sulardan metallerin geri kazanılması amacıyla da kullanılmıştır. Çevre kirliliğine neden olan metaller atık sulardan uzaklaştırılabilir.

Bu çalışmada ligand olarak HBDAP'nin (N,N' -bis(2-hidroksi-5-bromo-benzil)1,2. diaminopropan) çözücü ekstraksiyonu yöntemiyle katyonların çözücü

ekstraksiyonları için kullanımı ve metal iyonları için seçimlilikleri araştırılmıştır. Cu(II) , Mn(II), Fe(III), Co(II) iyonları için spektrofotometrik tayin yöntemleri geliştirilmiştir. Değişik metal iyonları içeren sentetik karışımlardan metallerin ayrılması ve saflaştırma çalışmaları yapılmış ve bu bulguların analitik amaçlı uygulanabilirliği araştırılmıştır. Ayrıca sulu çözeltilerde eser miktarda bulunan metallerin önderleştirilmesi ve FAAS ile tayinleri için yöntem geliştirilmiştir. Atık sulardan sıyırma işlemi ile seyreltik metal çözeltilerinin zenginleştirilmesi ve çevre kirliliğine neden olan ağır metallerin ortamdaki uzaklaştırılması için çalışmalar yapılmıştır.



2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1 MATERYAL

2.1.1 Kullanılan Reaktifler

Çalışmalar boyunca analitik saflıkta kimyasal maddeler kullanılmıştır. Metal stok çözeltileri için kullanılan tuzlar Çizelge 2.1'de verilmiştir. Demir ile yapılan deneyler dışında, bütün deneylerde sabit iyonik şiddet elde etmek için 0,1 M potasyum klorür kullanılmıştır. Demir ile yapılan deneylerde sabit iyonik şiddet elde etmek için 0,1 M NaClO₄ kullanılmıştır .

Çizelge 2.1 Analizlerde kullanılan metal tuzları

Metal	Metal tuzu	Markası
Cu(II)	CuCl ₂ x 2H ₂ O	Merck
Mn(II)	MnCl ₂ x 4H ₂ O	Merck
Fe(III)	FeCl ₃ x 6H ₂ O	Riedel de Hain
Fe(II)	Fe(NH ₄) ₂ (SO ₄) ₂ x 6H ₂ O	Fluka
Co(II)	CoCl ₂ x 6 H ₂ O	Merck
Zn(II)	ZnCl ₂	Merck
Pb(II)	Pb(NO ₃) ₂	Riedel de Hain
Cd(II)	CdCl ₂ x 2H ₂ O	Fluka
Ni(II)	NiCl ₂ x 6H ₂ O	Merck

2.1.2 Kullanılan Çözeltiler

2.1.2.1 Metal Stok Çözeltileri

Çizelge 2.1'de verilen katılar kullanılarak 10^{-3} M metal stok çözeltileri hazırlanmıştır.

2.1.2.2 HBDAP Çözeltisi

Saf su ile doyurulmuş kloroform kullanılarak 10^{-2} - 10^{-4} M aralığında uygun derişimde HBDAP çözeltileri hazırlanmıştır.

2.1.2.3 Tampon Çözeltiler

Sulu fazın pH'ının ayarlanması için tampon çözeltiler kullanılmıştır (asetik, fosforik ve borik asit ve onların potasyum tuzları). pH 2-3 tamponları H_3PO_4 ve KH_2PO_4 'dan, pH 4-5 tamponları asetik asit ve sodyum asetat, pH 6-7 tamponu KH_2PO_4 ve K_2HPO_4 'den, pH 8-10 tamponları borik asit ve 1 M KOH'den ve pH 11-12 arasındaki tampon çözeltilerde K_2HPO_4 ve KOH kullanarak aşağıdaki verildiği gibi hazırlanmış ve bu çözeltilerin pH ları pH metreden ölçülmüştür.

a) pH 2,1 tamponu :

20 g KH_2PO_4 ve 4 ml H_3PO_4 alınıp 100 ml'ye saf su ile tamamlanarak hazırlanır.

b) pH 2,9 tamponu

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

c) pH 4,3 tamponu

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

d) pH 4,7 tamponu

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

e) pH 5,7 tamponu

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

f) pH 7,0 tamponu

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

g) pH 8,6 tamponu

8 g H_3BO_3 ve 38 ml 1 M KOH ve 100 ml saf su ilave edilerek hazırlanır.

h) pH 9,0 tamponu

10 g H_3BO_3 ve 80 ml 1 M KOH ve 40 ml saf su ilave edilerek hazırlanır.

ı) pH 9,9 tamponu

11 g H_3BO_3 ve 125 ml 1 M KOH ilave edilerek hazırlanır.

i) pH 11 tamponu

22 g KH_2PO_4 , 110 ml 0,1 M KOH ve 40 ml su ilave edilerek hazırlanır.

j) pH 11,7 tamponu

34 g KH_2PO_4 , 110 ml 0,1 M KOH ve 40 ml su ilave edilerek hazırlanır.

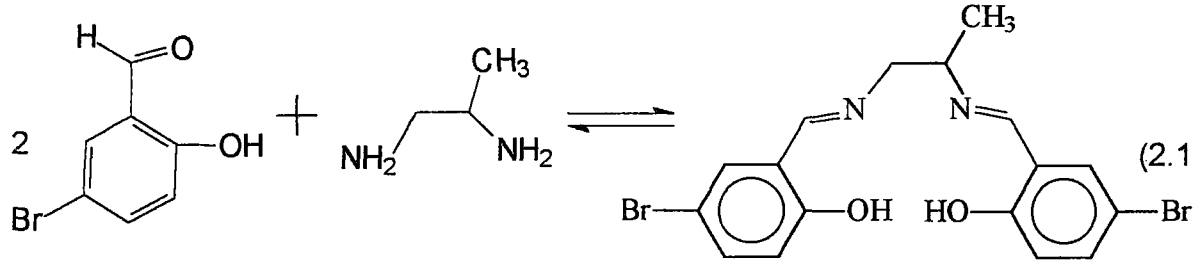
2.1.3 Kullanılan Aletler

AAS ölçümleri için hava-asetilen alevli AA 929 Unicam spektrometre kullanılmıştır. Analizler için o metale ait oyuk katot lambaları kullanılmıştır. Zemin düzeltmesi için döteryum lambası kullanılmıştır. Absorbans ölçümleri 1,0 cm kuartz hücreli ve 200-900 nm arasında ölçüm alabilen Cary 1-E UV-Vis spektrofotometre ile yapılmıştır. pH ölçümleri için Metrohm 691 pH metre kullanılmıştır. $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ ölçümleri NMR Gemini Varian 200 MHz spektrometre ile Atatürk Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde alınmıştır. IR ölçümleri için Perkin Elmer BX 2 FTIR spektrometresi kullanılmıştır. Erime noktası ölçümleri için Electrothermal 9200 ve buharlaştırma işlemleri için Büchi Ratavapor R-114 kullanılmıştır. Bütün ekstraksiyonlar 100 ml'lik kapaklı cam erlenler içinde sabit sıcaklıkta (25^0C) çalkalayıcı su banyosu kullanılarak yapılmıştır. Ligandın asitlik sabitlerinin ve metallerle oluşturduğu komplekslerin kompleks oluşum sabitlerinin belirlenmesinde Titroline 96 otomatik titratörü kullanılmıştır.

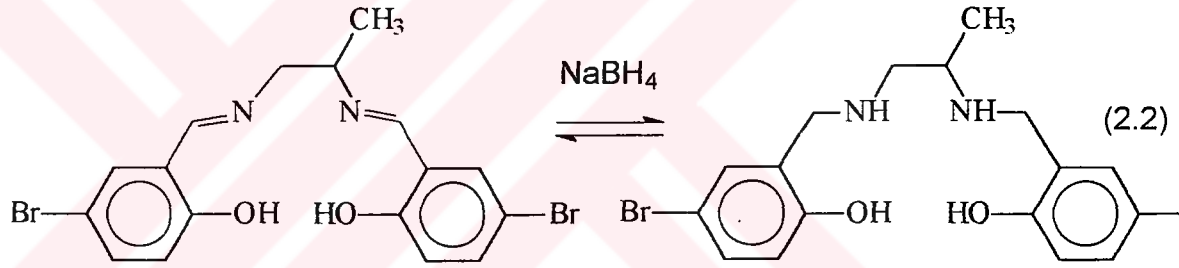
2.1.4 Ligand Sentezi

Çalışmanın başlangıç aşaması olarak bir amino fenol bileşiği olan $\text{N,N}'$ - bis(2-hidroksi-5-bromo-benzil) 1,2 diamino propan (HBDAP) (Şekil 4.1) bileşiği aşağıda verilen yöntemle sentezlenmiştir:

2 eşdeğer (40 mmol) 5-bromo-2-hidroksibenzaldehit ile 1 eşdeğer (20 mmol) 1,2 diaminopropan 100 ml etanol içinde 4 saat reflaks edilmiştir. Parlak sarıya dönen çözelti soğuduğunda sarı schiff baz katısı çökmüştür (2.1).



Etil alkol döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırılmış ve katı sıcak etil alkolden tekrar kristallendirilmiştir. Yaklaşık 10 mmol schiff baz katısı 100 ml etanol içinde çözülmüş ve 2g (52 mmol) sodyum borhidrür ilave edilerek indirgenmiştir (2.2).



Karışım 2 saat karıştırılmış ve yaklaşık 40 ml saf su ilave edilerek HBDAP çöktürülmüştür. Oluşan çökelek adi süzgeç kağıdından süzülüş ve etanolden tekrar kristallendirilmiştir. Bileşğin yapısı C-NMR and ^1H -NMR ve IR spektrometresi ile alınan ölçümlerle doğrulanmış ilgili spektrumlar Şekil 3.1, 3.2 ve 3.3 de verilmiştir. HBDAP'nin erime noktası $84,9^\circ\text{C}$ olarak ölçülmüş ve sentez verimi % 89 olarak bulunmuştur.

2.2 Yöntem

2.2.1 Optimum Ekstraksiyon Şartlarının Belirlenmesi

2.2.1.1 Zamanın Etkisi

HBDAP ile metal iyonlarının ekstraksiyonu üzerine zamanın etkisi Cu(II) metali ile yapılmıştır. Ekstraksiyon zamanının etkisi 5,10,15,20,30,45 ve 60 dakika arasında seçilen ekstraksiyon süreleri ile incelenmiştir. Bu deneylerde $[Cu^{2+}] = 10^{-3}$ M; sıcaklık = 25°C; A/O = 1/1; $[L] = 10^{-3}$ M; I = 0,1 M KCl; pH = 6.7 alınmıştır. Ekstraksiyondan sonra sulu fazda kalan Cu(II) derişimi FAAS ile ölçülmüş ve ekstrakte edilen Cu(II) yüzdesi hesaplanmıştır.

2.2.1.2 Çözücünün Etkisi

HBDAP ile metal iyonlarının ekstraksiyonunda en uygun çözücüyü bulabilmek için Cu(II) metali ile deneyler yapılmıştır. HBDAP ile Cu(II) ekstraksiyonunda seçilen çözücünün etkisini incelemek için diklormetan, nitrobenzen, izobutilmetilketon, toluen çözücüleri kullanılmıştır. Bu deneylerde $[Cu^{2+}] = 10^{-3}$ M; sıcaklık = 25°C; A/O = 1/1; $[L] = 10^{-3}$ M; I = 0,1 M KCl; pH = 6.7 ; t=30 dak olarak alınmıştır. Ekstraksiyondan sonra sulu fazda kalan Cu(II) derişimi FAAS ile ölçülmüş ve ekstrakte edilen Cu(II) yüzdesi hesaplanmıştır.

2.2.1.3 pH'ın Etkisi

Metal iyonlarının HBDAP ile ekstraksiyonunda pH'ın etkisini incelemek için sulu fazın pH'ı 2.5-12 aralığında değiştirilmiştir. Ortamın pH'ını ekstraksiyon süresince sabit tutabilmek için asetik asit, fosforik asit, borik asit ve bunların tuzlarından hazırlanan tampon çözeltiler kullanılmıştır. Bu deneylerde kullanılan diğer şartlar $[M^{n+}] = 10^{-4}$ M, sıcaklık = 25°C , A/O = 1/1; $[L] = 10^{-3}$ M; I = 0,1 M KCl , t = 30 dak. olarak alınmıştır. Ekstraksiyondan sonra sulu fazda kalan metal iyonunun derişimi FAAS ile ölçülmüş ve ekstrakte edilen metal yüzdesi hesaplanmıştır.

2.2.1.4 İyonik Şiddetin Etkisi

İyonik şiddetin ekstraksiyon üzerine etkisi Cu(II) metalinin ekstraksiyonunda incelenmiştir. Cu(II) içeren sulu çözeltinin iyonik şiddeti 0,1-1 M KCl aralığında değiştirilerek incelenmiştir. Bu deneylerde kullanılan diğer şartlar $[Cu^{2+}] = 10^{-4}$ M, sıcaklık = 25°C , A/O = 1/1, $[L] = 10^{-3}$ M; pH= 6,7 , t = 30 dak. olarak alınmıştır. Ekstraksiyondan sonra sulu fazda kalan Cu(II) derişimi FAAS ile ölçülmüş ve ekstrakte edilen Cu(II) yüzdesi hesaplanmıştır.

2.2.1.5 Sıcaklığın Etkisi

Ekstraksiyon üzerine sıcaklığın etkisi Cu(II) metalinin ekstraksiyonunda incelenmiştir. Sulu çözeltiden organik faza HBDAP ile Cu(II)'nin ekstraksiyonu üzerine ortam sıcaklığının etkisi 25-40 °C arasında incelenmiştir. Bu deneylerde kullanılan diğer şartlar $[M^{n+}] = 10^{-4}$ M, pH=6,7 , A/O = 1/1, $[L] = 10^{-3}$ M; I = 0,1 M KCl , t = 30 dak. alınmıştır. Ekstraksiyondan sonra sulu fazda kalan Cu(II) derişimi FAAS ile ölçülmüş ve ekstrakte edilen Cu(II) yüzdesi ve Cu(II)'nin dağılma oranı hesaplanmıştır.

2.2.2 HBDAP İle Metal Katyonlarının Spektrofotometrik Tayini

2.2.2.1 Uygun Dalga Boyunun Seçimi ve Metal Kompleksinin Absorbansı Üzerine pH'ın Etkisi

Ekstraksiyonun en fazla olduğu pH'da metal iyonu organik faza ekstrakte edildikten sonra elde edilen organik fazdaki metal kompleksinin ve organik faz içinde çözülen HBDAP ligandının spektrumu UV-Görünür spektrofotometre ile alınmıştır. Kompleksin maksimum absorpsiyon yaptığı, fakat ligandın absorbans yapmadığı dalga boyu belirlenmiştir. Ayrıca farklı pH'larda ekstrakte edilen çözeltilerin organik fazının absorbansı seçilen dalga boyunda okunmuştur. Sulu fazın denge pH'ına karşı, okunan absorbanş değerleri grafik edilmiştir.

2.2.2.2 Kalibrasyon Eğrisinin Oluşturulması

İncelenen metal iyonunun en fazla ekstrakte edildiği pH'da tampon çözelti kullanarak, 0,1 M KCl içeren Beer kanuna uyan aralıktaki derişimlerde metal iyonu içeren 15 ml'lik çözeltiler, 10^{-3} M 15 ml HBDAP ile ekstrakte edilmiştir. Organik fazın absorbansı spektrofotometrik olarak seçilen dalga boyunda ölçülmüştür. Metal iyonu derişimine karşı okunan absorbans değerleri grafiğe geçirilerek kalibrasyon grafiği çizilmiştir.

2.2.2.3 Yabancı İyonların Etkisi

Belirli miktarda tayin edilecek metal iyonu ve farklı derişimlerde yabancı iyon içeren 15 ml sulu çözelti, 10^{-3} M 15 ml HBDAP ile ekstrakte edilmiştir. Organik fazın absorbansı spektrofotometrik olarak seçilen dalga boyunda ölçülmüştür. Absorbans değerine girişim yapan iyonlar ve derişimleri belirlenmiştir.

2.2.2.4 Spektrofotometrik Yöntemle Örnek Analizleri

a) Maden Örneklerinin Analizi

Yaklaşık 500 mg örnek 40 ml HCl(1+1) ve 10 ml HNO₃ (1+2) , bir ısıtıcı magnetik karıştırıcı üzerinde karıştırarak ısıtılarak çözülmüştür. Çözelti soğutulmuş, süzölmüş ve standart bir balon içinde saf su ile 250 ml'ye seyreltilmiştir. Bu çözeltilinin uygun bir kısmı alınmış ve HBDAP ile spektrofotometrik olarak tayin edilmiştir. Ayrıca FAAS ile analiz edilecek metal iyonunun derişimi belirlenmiştir.

b) Su Örneklerinin Analizi

Atık su örneklerindeki çözünmemiş maddelerin uzaklaştırılması için 0,45 µm'lik yarıçapa sahip selüloz asetat membran filtre kağıdından süzölmüştür. Süzöntüden alınan 200 ml'lik örnek bir behere (300 ml) alınmıştır. Bu çözeltiliye 5 ml der. HNO₃ ilave edilmiş ve karıştırarak kaynayıncaya kadar ısıtılmıştır. Çözelti soğutulmuş, süzölmüş ve 250 ml'ye saf su ile standart balon içinde seyreltilmiştir.

Elde edilen su örneğinde, metal iyonu tayini, Kesim 2.2.2.2'de belirtilen şekilde yapılmıştır.

c) Toprak örneklerinin Analizi

Yaklaşık 2 g'lık toprak örneği, 25 ml saf su ve 2 ml der HNO_3 150 ml'lik bir behere alınmış ve beher içeriği yaklaşık kuruluğa kadar ısıtılmıştır. Topraktaki organik maddenin tamamen parçalanabilmesi için 10 ml %30'luk H_2O_2 ilave edilmiş ve yaklaşık kuruluğa kadar ısıtılmıştır. Bu işlem H_2O_2 ilavesi ile kabarma oluşmayınca kadar tekrarlanır. Bu işlem sonunda beher içeriği üzerine 3 ml der. H_2SO_4 ve 10 ml der. HNO_3 ilave edilerek karıştırarak kaynatılmıştır. Çözelti soğutulmuş, süzölmüş ve standart bir balon içinde saf su ile 250 ml'ye seyreltilmiştir. Bu çözeltinin uygun bir kısmı alınmış ve HBDAP ile spektrofotometrik olarak tayin edilmiştir. Ayrıca FAAS ile de metal iyonu miktarı belirlenmiştir.

d) Vitamin Örneklerinin Analizi

1 mg'lık vitamin ampulu yada hapi, 10 ml saf su, 2 ml der. HNO_3 ve 2 ml % 30'luk H_2O_2 100 ml'lik behere alınmış ve ısıtıcıli magnetik karıştırıcı üzerinde kuruluğa kadar buharlaştırılmıştır. Beher içindeki kalıntı üzerine 10 ml saf su ilave edilip bir süre daha ısıtma yapılmıştır. Isıtma işleminden sonra beher içeriği 50 ml'ye saf su ile tamamlanmıştır. Hazırlanan örnek spektrofotometrik kobalt analizi için kullanılmıştır.

2.2.3 Ekstrakte Edilmiş Türlerin Yapısının Belirlenmesi

2.2.3.1 Job Yöntemi

Kloroform içindeki 10^{-3} M HBDAP ve 10^{-3} M metal iyonu içeren çözeltilerden toplam hacim 10 ml olacak şekilde aşağıdaki çözeltiler hazırlanmıştır (Çizelge 2.2). Metal iyonunun ekstraksiyonunun en yüksek olduğu pH'da 0,1 M iyonik şiddette sulu ve organik fazların hacimleri 15 ml alınarak ekstraksiyon yapılmıştır. Metal iyonu ve HBDAP derişimine karşı okunan organik fazın

absorbans değerleri grafiğe geçirilmiştir. Grafiğin maksimumundaki M/L oranından kompleks stokiyometrisi bulunmuştur.

Çizelge 2.2 Job yönteminde kullanılan zeltiller

10^{-3} M Metal iyonu (ml)	10^{-3} M HBDAP (ml)
9	1
8	2
7	3
6	4
5	5
4	6
3	7
2	8
1	9

2.2.3.2 Eğim Oranları Yöntemi

Eğim oranları yöntemi ile kompleksin yapısını belirleyebilmek için iki seri deney yapılmıştır. İlkinde organik fazdaki HBDAP derişimini 10^{-3} M da sabit tutulmuş ve metal derişimi $4 \times 10^{-5} - 24 \times 10^{-5}$ M aralığında değiştirilmiştir. İkinci seride metal derişimi 10^{-3} M da sabit tutulmuş ve organik fazdaki HBDAP derişimi $4 \times 10^{-5} - 24 \times 10^{-5}$ M aralığında değiştirilmiştir. 0,1 M iyonik şiddette, ekstraksiyonun en fazla olduğu pH'da, A/O oranı 15/15 olan ortamda deneyler yapılmıştır. Ekstraksiyondan sonra okunan absorbansa karşı derişim grafiğe geçirilmiştir. İki doğrunun eğimlerinin oranından kompleksin yapısı bulunmuştur.

2.2.3.3 Grafiksel Yöntem

0,1 M iyonik şiddette, 25^0 C'da, sabit pH'da, 15 ml 10^{-4} M metal iyonu, farklı derişimlerdeki 15 ml HBDAP ile ekstrakte edilmiştir. Cu(II) için (4.9) denklemine göre $\log[\text{HBDAP}]^2$ 'ye karşı $\log D$ ve $\log D$ 'ye karşı pH grafiğe geçirilmiştir. (4.14), (4.18) ve (4.22) denklemlerine göre Mn(II), Co(II) ve Fe(III) için ise sabit pH'da $\log D - \log[M^{n+}]$ 'ya karşı $\log[H_2L]_0$ grafiğe geçirilir. Elde edilen doğrunun eğiminden

kompleks stokiyometrisi ve kesim noktasındanda ekstraksiyon denge sabiti hesaplanmıştır.

2.2.4 AAS ile Eser Metal Derişiminin Tayini İçin Önderiştirme Yöntemi

Belirli derişimlerde metal içeren 100 ml lik sulu çözelti önce 30 ml ekstraktant içeren organik faz ile ekstrakte edilmiştir. Bu işlem ile sulu fazdaki metal organik faza yüklenmiştir. Metal yüklenmiş organik faz alınmış ve sıyırıcı olarak değişik asit çözeltilerinin (HNO_3 , H_2SO_4 , HCl) 15 ml si ile çalkalanmış ve metal iyonlarının daha derişik olarak sulu faza geri ekstrakte edilmesi sağlanmıştır. Bu deneylerde ön deriştirme işlemi için uygun sıyırıcı asit cinsi ve derişimi belirlenmiştir.

2.2.4.1 Önderiştirme Yöntemi ile Örnek Analizleri

2.2.2.4 de anlatıldığı şekilde hazırlanan su örneklerinden 100 ml alınarak 20 ml 10^{-2} M HBDAP ile ekstrakte edilmiş ve ekstrakte edilen organik fazdaki metal, 10 ml %10'luk HNO_3 ile sıyırılmıştır. Aynı şekilde belirli bir miktar metal iyonu ilave edilerek deney tekrarlanmıştır. Asit çözeltileri içindeki metal derişimi FAAS ile standart katma yöntemi kullanarak analiz edilmiş ve geri kazanım yüzdesi hesaplanmıştır.

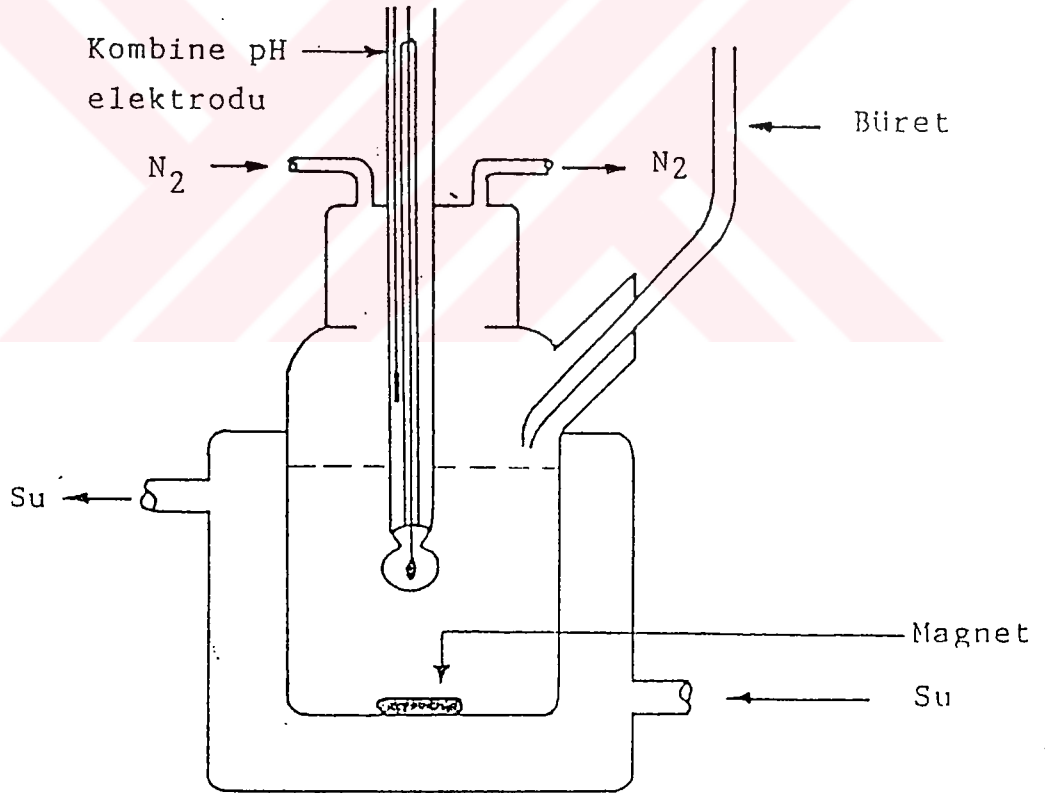
2.2.4.2 Önderiştirme Yöntemine Yabancı İyonların Etkisi

Yabancı iyon etkisi 100 ml su içine farklı derişimlerde yabancı iyon içeren ve belirli derişimlerde de tayin edilecek metal içeren 100 ml sulu çözelti ekstraksiyon işlemine tabi tutularak incelenmiştir. Ekstrakte edilen organik fazdaki metal yukarıda anlatıldığı gibi sıyırılmıştır. Sıyırılan çözeltideki metal iyonunun derişimi FAAS ile standart katma yöntemi kullanarak analiz edilmiştir. Geri kazanılan metal iyonu miktarı hesaplanarak girişim yapan iyonlar bulunmuştur.

2.2.5 HBDAP'nin Asitlik Sabitlerinin ve Metallerle Oluşturduğu Komplekslerin Kompleks Oluşum Sabitlerinin Tayini

2.2.5.1 Titrasyon Hücresi

Analizlerde kullanılan cam elektrodunun referans kısmı sıvı temas potansiyelini minimumda tutacak şekilde sodyum klorür- sodyum perklorat karışımı ile doldurulmuştur. Bu sulu dolgu çözeltisindeki sodyum klorür 0,01 M, sodyum perklorat 0,09 M olacak şekilde ayarlanmıştır. Ölçüm yapılmadığı zaman elektrod suda saklanmıştır. Titrasyonlar Şekil 2.1 de verilen 70-80 ml'lik hücrede, azot atmosferinde 25⁰C'da yapılmıştır. Titrasyonlar sırasında, sabit sıcaklık, su sirkülasyonu termostat vasıtasıyla sağlanmıştır.



Şekil 2.1 Potansiyometrik titrasyon hücresi

2.2.5.2 Kullanılan Hücresinin Kalibrasyonu

Tayinlerde çözeltinin hidrojen iyonu derişimini hesaplamak amacıyla, önce hücre kalibre edilmiştir. Bu işlem her bir ortam için ayarlı perklorik asit çözeltisinin ayarlı sodyum hidroksit çözeltisiyle titre edilmesiyle yapılmıştır. Perklorik asit çözeltisine her baz ilavesinden sonra iyonmetreden okunan potansiyel değerleri, E, hesaplanan hidrojen iyonu derişiminin eksi logaritmasına, $-\log[H]$, karşı grafiğe geçirilerek elde edilen doğrunun E eksenini kestiği noktadan kalibrasyon sabiti, E^0 , hesaplanmış ve doğrunun eğimi tespit edilmiştir. Asitlik ve kararlılık sabiti tayininde titrasyonun her bir noktasındaki $[H]$ 'ın hesaplanması için aşağıdaki formül kullanılmıştır:

$$pH = \frac{(E^0 - E)}{\text{egim}} \quad (2.3)$$

2.2.5.3 Asitlik Sabitlerinin Tayini

HBDAP'nin asitlik sabitlerini bulmak için yapılan deneylerde, %50'lik etil alkol ortamında $1,5 \times 10^{-3}$ M HBDAP, 6×10^{-3} M perklorik asit, 0,1 M NaClO_4 olacak şekilde hazırlanan 50 ml'lik çözelti Şekil 2.1 de verilen hücreye konup ayarlı 0,1 M sodyum hidroksit çözeltisiyle 25^0C 'da ve azot atmosferinde titre edilmiş ve her bir ilaveden sonra okunan potansiyellerden (E), $[H]$ değerleri hesaplanmıştır.

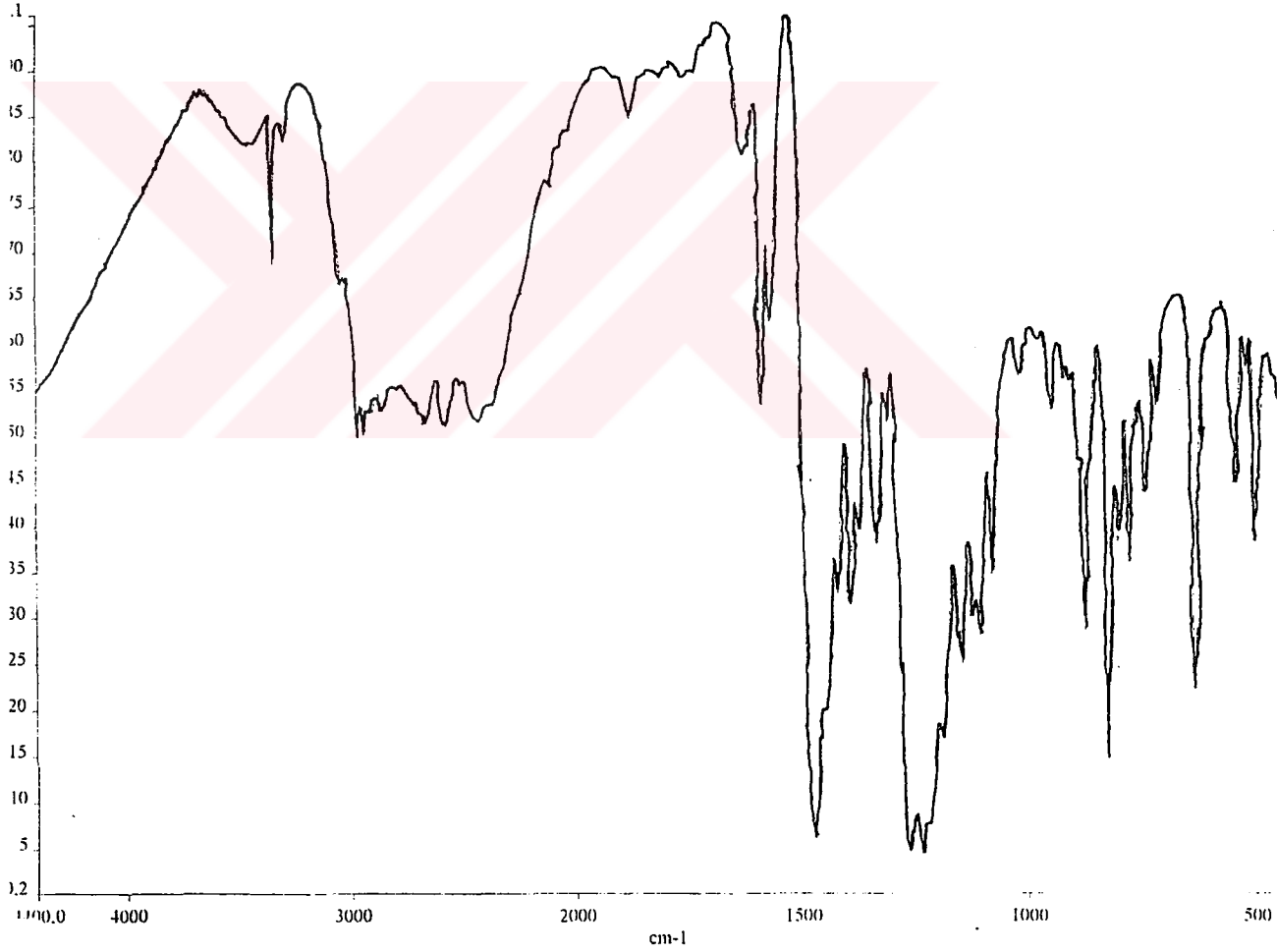
2.2.5.4 Kompleks Oluşum Sabitlerinin Tayini

HBDAP ile metal iyonlarının oluşturduğu komplekslerin kompleks oluşum sabitlerini tayin etmek için yapılan deneylerde, %50'lik etil alkol ortamında 3×10^{-3} M HBDAP, $1,5 \times 10^{-3}$ M metal iyonu, 6×10^{-3} M perklorik asit, 0,1 M NaClO_4 olacak şekilde hazırlanan 50 ml'lik çözelti Şekil 2.1 de verilen hücreye konup ayarlı 0,1 M sodyum hidroksit çözeltisiyle 25^0C 'da ve azot atmosferinde titre edilmiş ve her bir ilaveden sonra okunan potansiyellerden (E), $[H]$ değerleri hesaplanmıştır.

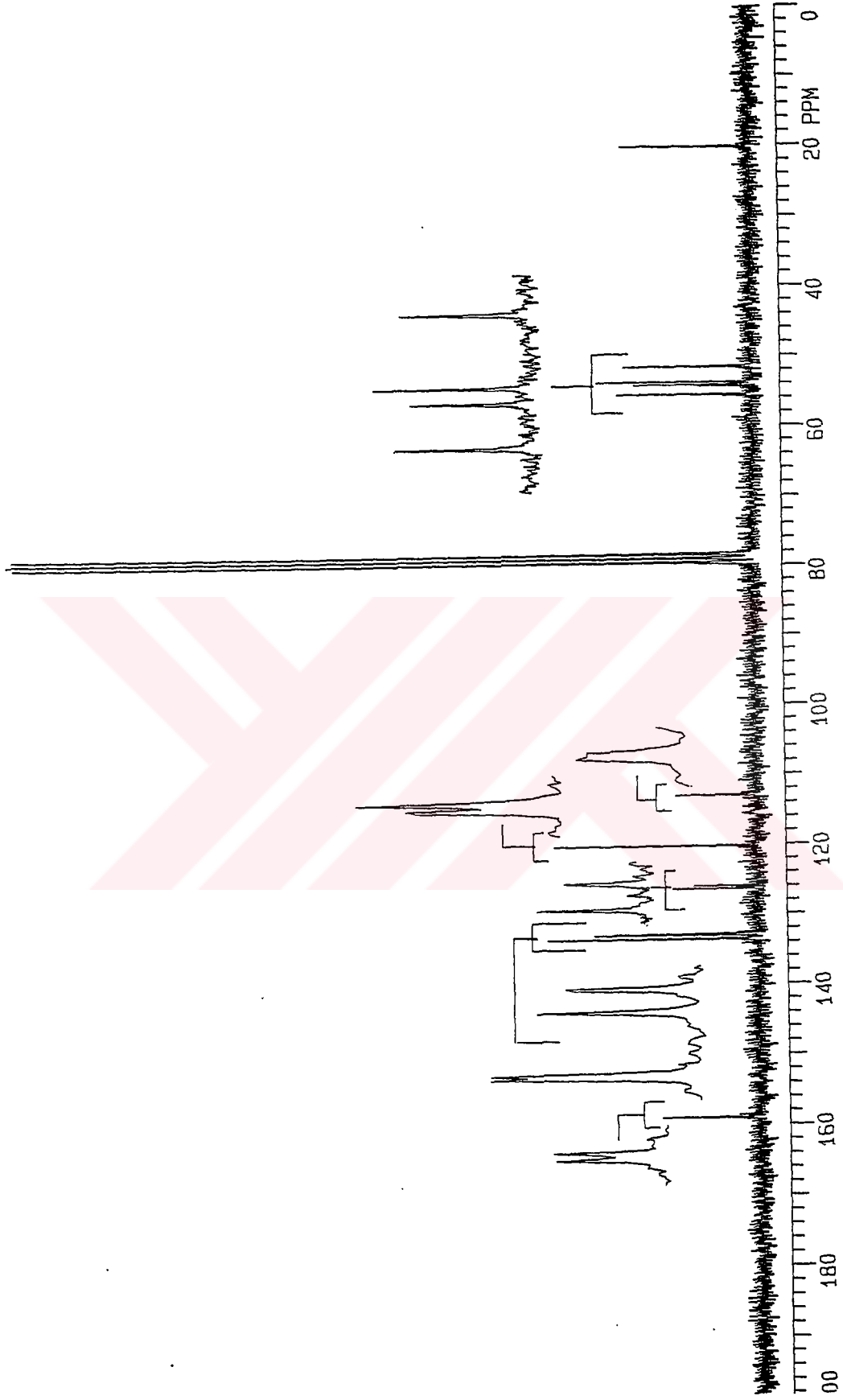
3. BULGULAR

3.1 HBDAP'nin Yapısının Aydınlatılması

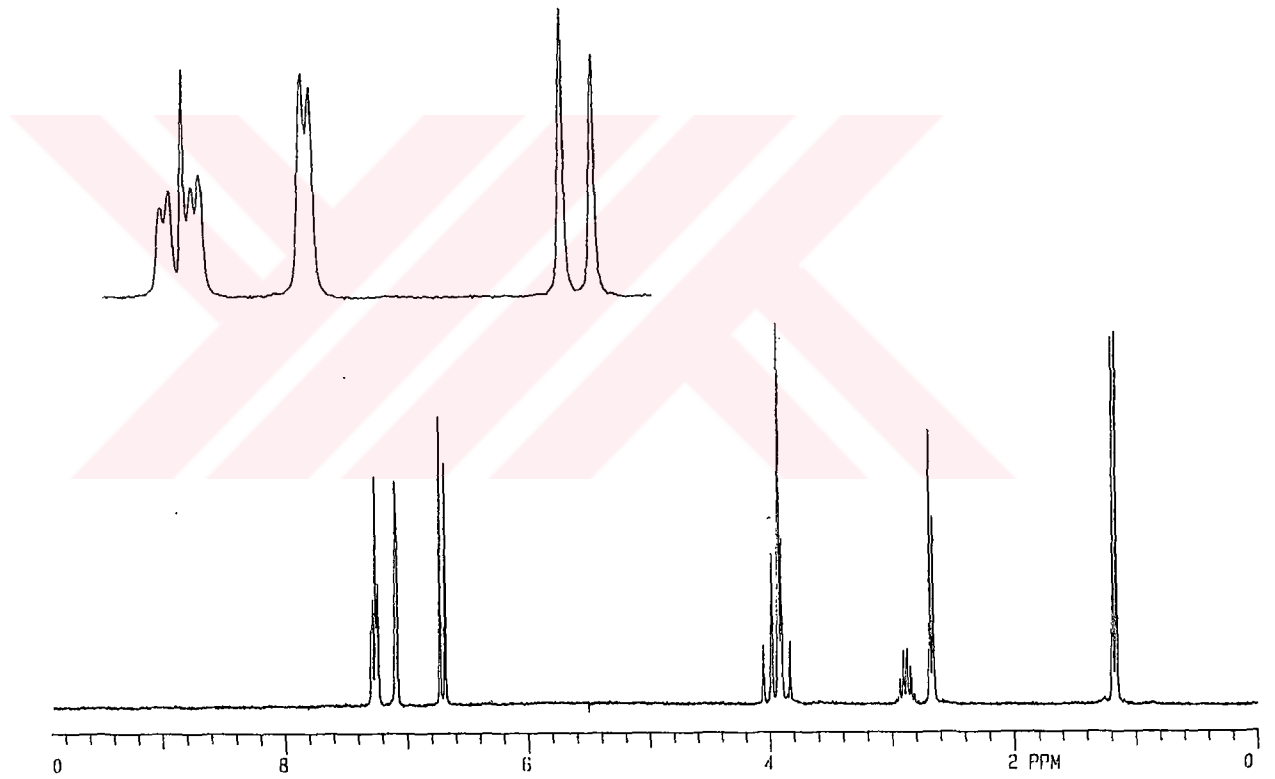
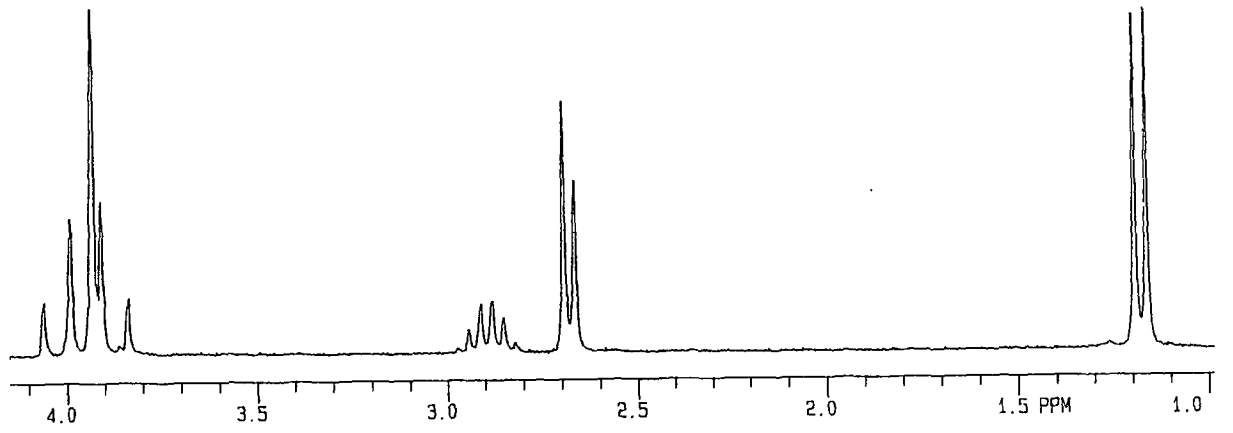
2.1.4 de verilen yöntemle sentezlenen HBDAP nin yapısını aydınlatmak için IR (Şekil 3.1), ^{13}C -NMR (Şekil 3.2) ve ^1H -NMR (Şekil 3.3) spektrumları alınmıştır. IR spektrumu KBr peleti hazırlanarak alınmıştır.



Şekil 3.1 HBDAP'nin IR spektrumu



Şekil 3.2 HBDAP'nin ^{13}C -NMR spektrumu



Şekil 3.3 HBDAP'nin ¹H-NMR spéktrumu

3.2 HBDAP ile Cu(II)'nin Ekstraksiyon Çalışmaları

Cu(II)'nin HBDAP ile ekstraksiyon çalışmaları iki amaçla yapılmıştır. Birincisi Cu(II) - HBDAP kompleksinin UV-Vis bölgede spektrum vermesinden dolayı sulu çözeltideki bakır miktarının tayini için spektrofotometrik yöntem geliştirmek ve ikincisi sulu çözeltilerde FAAS yöntemiyle ölçülemeyecek kadar eser miktarda bulunan Cu(II)'nin önderiştirilmesi için bir önderiştirme yöntemi geliştirmektir.

3.2.1 Optimum Ekstraksiyon Şartlarının Belirlenmesi

HBDAP ile bakır (II) nin ekstraksiyonu üzerine çözücü etkisi, zaman, pH, iyonik şiddet, sıcaklık, A/O oranı ve ligand derişiminin etkisi araştırılmıştır. Böylece bakır(II)'nin ekstraksiyonu için optimum şartlar belirlenmiştir.

3.2.1.1 Çözücü Etkisi

HBDAP ile Cu(II) ekstraksiyonunun en iyi gerçekleştiği çözücüyü bulmak için 10^{-3} M Cu(II), 10^{-3} M HBDAP, 0,1 M KCl ortamında, 25°C da, A/O 1/1 alınarak, pH 6,72 de ve ekstraksiyon süresi 1 saat alınarak deneyler yapılmıştır. Kloroform, diklormetan, nitrobenzen, izobutil metil keton, toluen gibi çözücülerin ekstraksiyon verimi üzerine etkileri incelenmiştir. Çizelge 3.1'de görüldüğü gibi, bu çözücüler içinde kompleksin ekstraksiyonunun en yüksek olduğu çözücü olarak kloroform bulunmuştur. Bu nedenle bundan sonraki deneylerde çözücü olarak kloroform kullanılmıştır.

Çizelge 3.1 Cu(II) ekstraksiyonu üzerine değişik çözücülerin etkisi (n= 3)

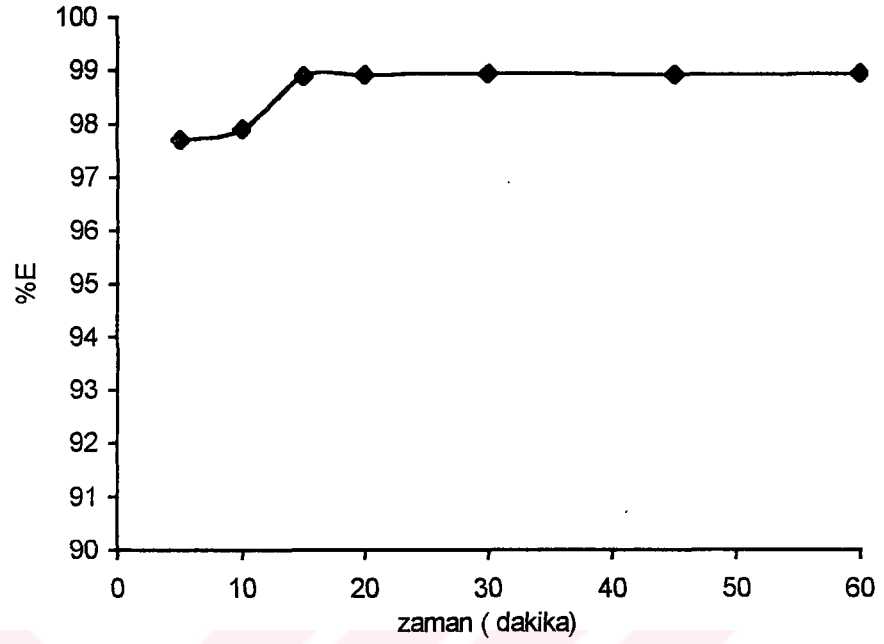
Çözücü	%E
Toluen	86,2
Diklormetan	98,6
MIBK	83,8
Nitrobenzen	96,4
Kloroform	99,5

3.2.1.2 Zamanın Etkisi

Cu(II) ekstraksiyonu üzerine ekstraksiyon süresinin etkisi 10^{-3} M Cu(II), 10^{-3} M HBDAP, 0,1 M KCl ortamında, 25°C da, A/O 1/1 alınarak, pH 6,72 de ve çözücü olarak kloroform kullanılarak incelenmiştir. Sonuçlar Çizelge 3.2'de ve Şekil 3.4'de verilmiştir. Yapılan deneyler sonucunda ilk 15 dakika gibi kısa sürede ekstraksiyonun dengeye geldiği görülmüştür. Ancak tekrarlanabilir sonuçlar elde etmek için sürenin 30 dakika alınmasının uygun olduğu sonucuna varılmıştır.

Çizelge 3.2 Cu(II) ekstraksiyonu üzerine zamanın etkisi (n=3)

Zaman (dakika)	%E
0	0
5	97,7
10	97,9
15	98,9
20	98,9
30	99,0
45	98,9
60	98,9



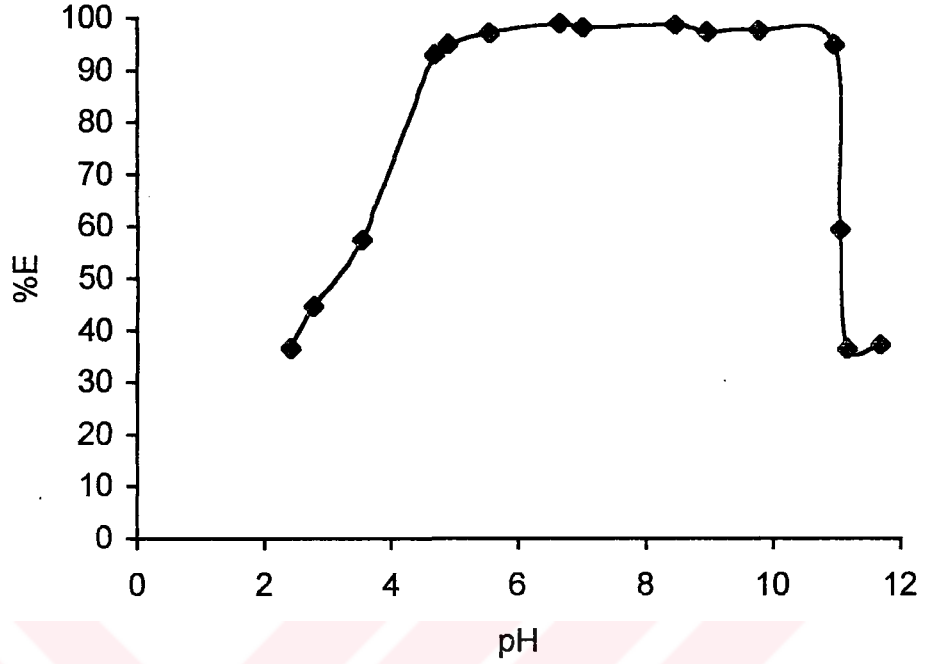
Şekil 3.4 Cu(II) ekstraksiyon verimi üzerine zamanın etkisi

3.2.1.3 pH'nın Etkisi

Cu(II) ekstraksiyonu üzerine sulu çözeltinin pH'nın etkisi 10^{-3} M Cu(II), 10^{-3} M HBDAP, 0,1 M KCl ortamında, 25°C da, A/O 1/1 alınarak, ekstraksiyon süresi 30 dakika alınarak ve çözücü olarak kloroform kullanılarak incelenmiştir. Sulu çözeltideki Cu(II) çözeltisinin pH'ı 3-11,7 aralığında değiştirilerek pH'nın ekstraksiyon verimi üzerine etkisi incelenmiştir. Ortamın pH'ını ekstraksiyon süresince sabit tutabilmek için asetik asit, fosforik asit, borik asit ve bunların tuzlarından hazırlanan tamponlar kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 3.3 ve Şekil 3.5'de verilmiştir. Cu(II) ekstraksiyonunun pH 4,5-10 aralığında yaklaşık olarak kantitatif olduğu Şekil 3.5'den de görülmektedir. Cu(II)'nin ekstraksiyon deneyleri aksi söylenmediği sürece pH 6,7' de yapılmıştır.

Çizelge 3.3 Cu(II) ekstraksiyonu üzerine pH'ın etkisi (n=3)

Denge pH'ı	%E
2,4	36,6
3,2	44,7
3,5	57,4
4,7	93,0
4,9	95,0
5,6	97,2
6,7	99,0
7,0	98,2
8,5	98,6
9,0	97,4
9,8	97,8
10,9	94,9
11,0	59,4
11,2	36,4
11,7	37,3



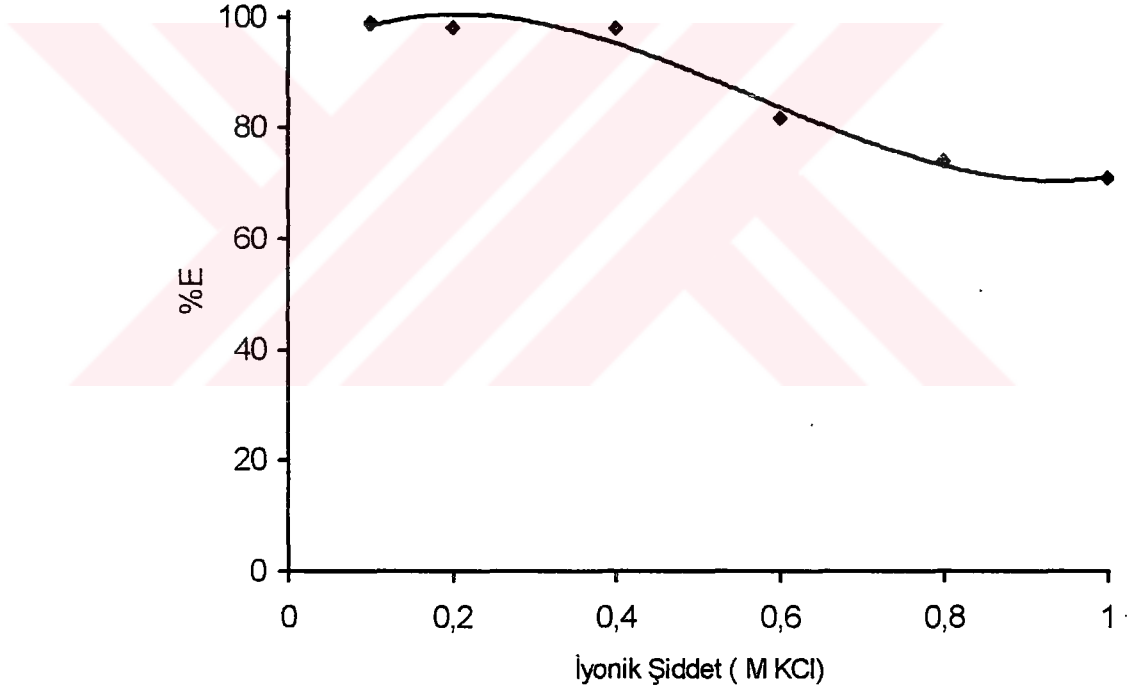
Şekil 3.5 Cu(II) ekstraksiyon verimi üzerine pH'ın etkisi

3.2.1.4 İyonik Şiddetin Etkisi

Cu(II) ekstraksiyonu üzerine sulu çözeltinin iyonik şiddetinin etkisi 10^{-3} M Cu(II), 10^{-3} M HBDAP, pH 6,7 de, 25°C da, A/O 1/1 ve ekstraksiyon süresi 30 dakika alınarak ve çözücü olarak kloroform kullanılarak incelenmiştir. Deneyle sulu çözeltinin iyonik şiddetini 0,1-1,0 M KCl aralığında değiştirerek tekrarlanmıştır. Çizelge 3.4 ve Şekil 3.6'da görüleceği gibi ekstraksiyon verimi sulu fazın iyonik şiddetinin artmasıyla azalmaktadır.

Çizelge 3.4 Cu(II)'nin ekstraksiyonu üzerine iyonik şiddetin etkisi (n=3)

I (M KCl)	%E
0,1	99,2
0,2	98,3
0,4	98,0
0,6	81,8
0,8	74,1
1,0	71,1



Şekil 3.6 Cu(II) ekstraksiyonunun verimi üzerine iyonik şiddetin etkisi

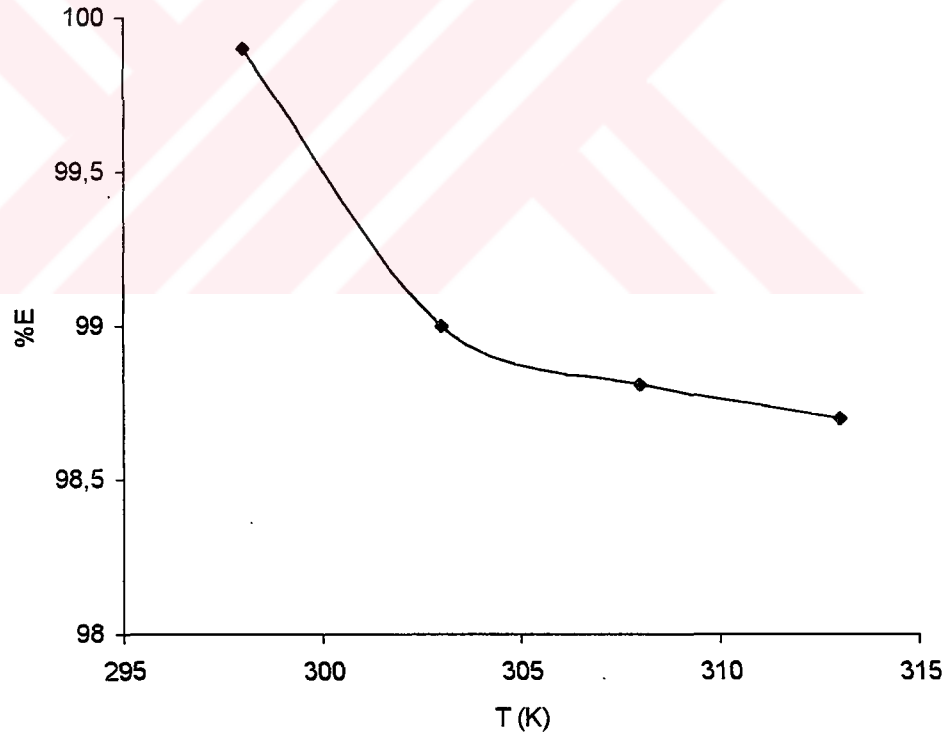
3.2.1.5 Sıcaklığın Etkisi

Cu(II) ekstraksiyonu üzerine ortam sıcaklığının etkisi 10^{-3} M Cu(II), 10^{-3} M HBDAP, pH 6,7 de, A/O 1/1 alınarak, 0,1 M KCl ortamında, ekstraksiyon süresi 30 dakikada tutularak ve çözücü olarak kloroform kullanılarak incelenmiştir.

Ekstraksiyon verimi üzerine sıcaklığın etkisi 25-40 °C arasında sulu çözeltinin sıcaklığı değiştirilerek çalışılmıştır. Çizelge 3.5 ve Şekil 3.7'de görüldüğü gibi sıcaklık arttıkça ekstraksiyon veriminin düştüğü gözlenmiştir .

Çizelge 3.5 Cu(II)'nin ekstraksiyonu üzerine sıcaklığın etkisi (n=3)

Sıcaklık (K)	%E
298	99,9
303	99,0
308	98,9
313	98,7



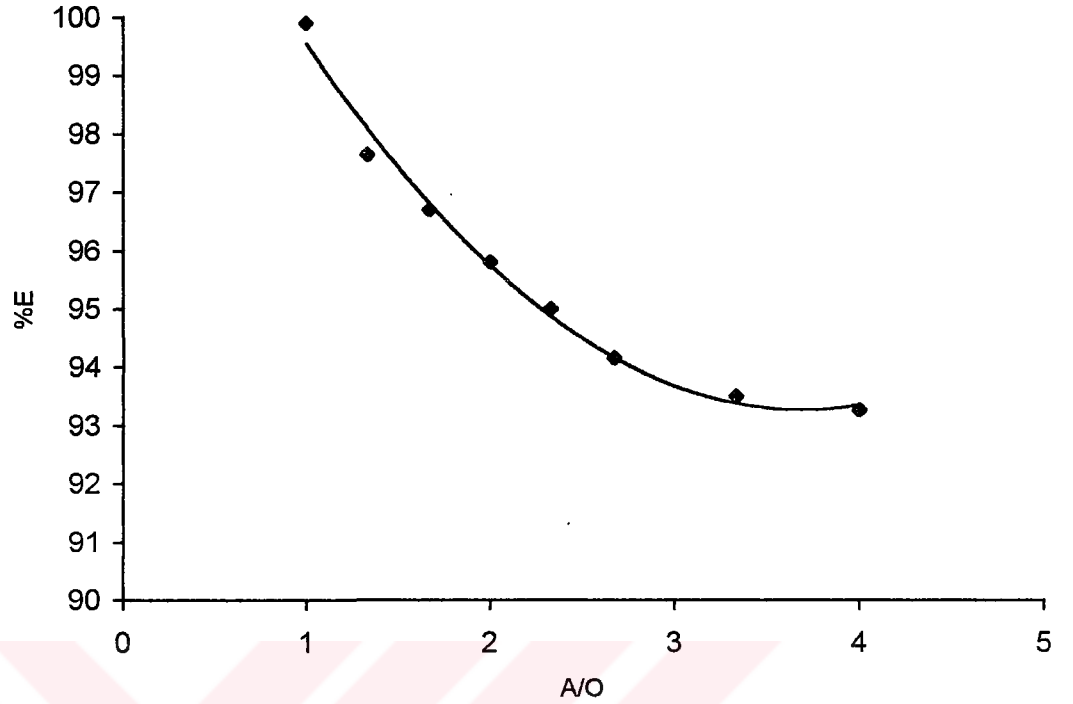
Şekil 3.7 Cu(II) ekstraksiyonunun verimi üzerine sıcaklığın etkisi

3.2.1.6 A/O Oranının Etkisi

Cu(II) ekstraksiyonu üzerine sulu fazın hacminin organik fazın hacmine oranının (A/O) etkisi 10^{-3} M Cu(II), 10^{-3} M HBDAP, pH 6,7 de, 25°C da, 0,1 M KCl ortamında, ekstraksiyon süresi 30 dakika alınarak ve çözücü olarak kloroform kullanılarak incelenmiştir. Çizelge 3.6'dan ve Şekil 3.8'den de görüldüğü gibi ekstraksiyon yüzdesi A/O oranının artmasıyla azalmaktadır.

Çizelge 3.6 Cu(II) ekstraksiyonu üzerine A/O oranının etkisi (n=3)

A/O	%E
1	99,9
1,33	97,7
1,67	96,7
2	95,8
2,33	95,0
2,67	94,2
3,33	93,5
4	93,3



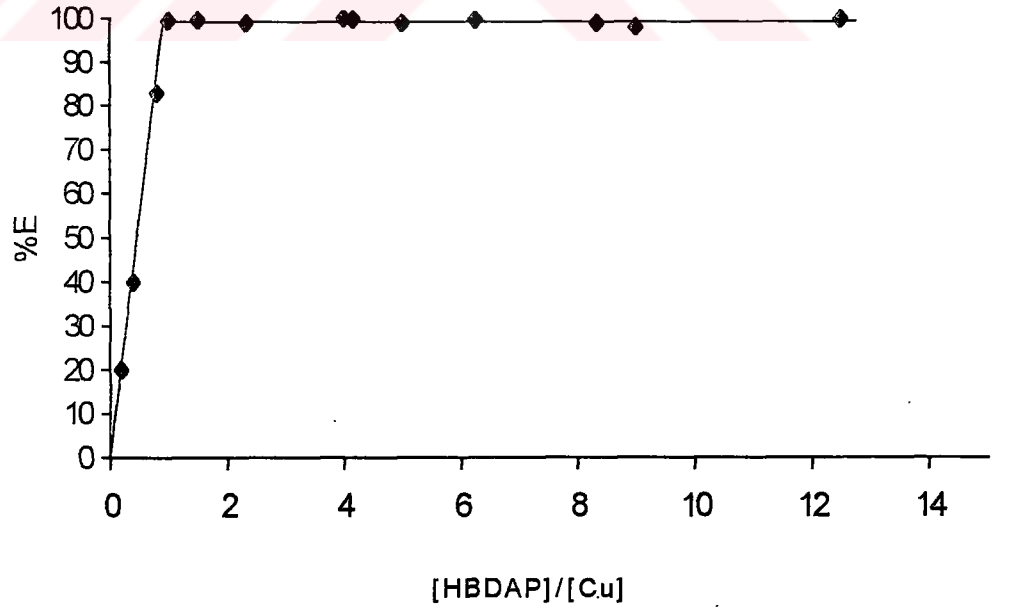
Şekil 3.8 Kloroform içine HBDAP ile Cu(II)'nin ekstraksiyonu üzerine A/O oranının etkisi

3.2.1.7 Ligand Derişiminin Etkisi

Cu(II) ekstraksiyonu üzerine ligand derişiminin etkisi 10^{-4} M Cu(II) ile pH 6,7 de, 25°C da, 0,1 M KCl ortamında, ekstraksiyon süresi 30 dakika alınarak, A/O oranı 1 / 1 alınarak ve çözücü olarak kloroform kullanılarak incelenmiştir. Organik fazdaki HBDAP derişimi 2×10^{-5} - $1,25 \times 10^{-3}$ M aralığında değiştirilmiştir. Cu(II) nin organik faza ekstrakte edilebilirliği HBDAP/Cu(II) oranının fonksiyonu olarak incelenmiştir. Çizelge 3.7 ve Şekil 3.9'dan da görüldüğü gibi maksimum ekstraksiyon HBDAP/Cu(II) mol oranının 1:1 olduğu ve daha büyük oranlarda gözlenmiştir.

Çizelge 3.7 Cu(II) ekstraksiyonu üzerine HBDAP/Cu (II) oranının etkisi (n=3)

HBDAP/Cu(II)	%E
0,2	20,0
0,4	40,0
0,8	83,0
1	99,5
1,5	99,7
2,3	99,0
4	100,0
4,2	99,8
5	99,0
6	99,7
8	99,0
9	98,0
12,5	99,8

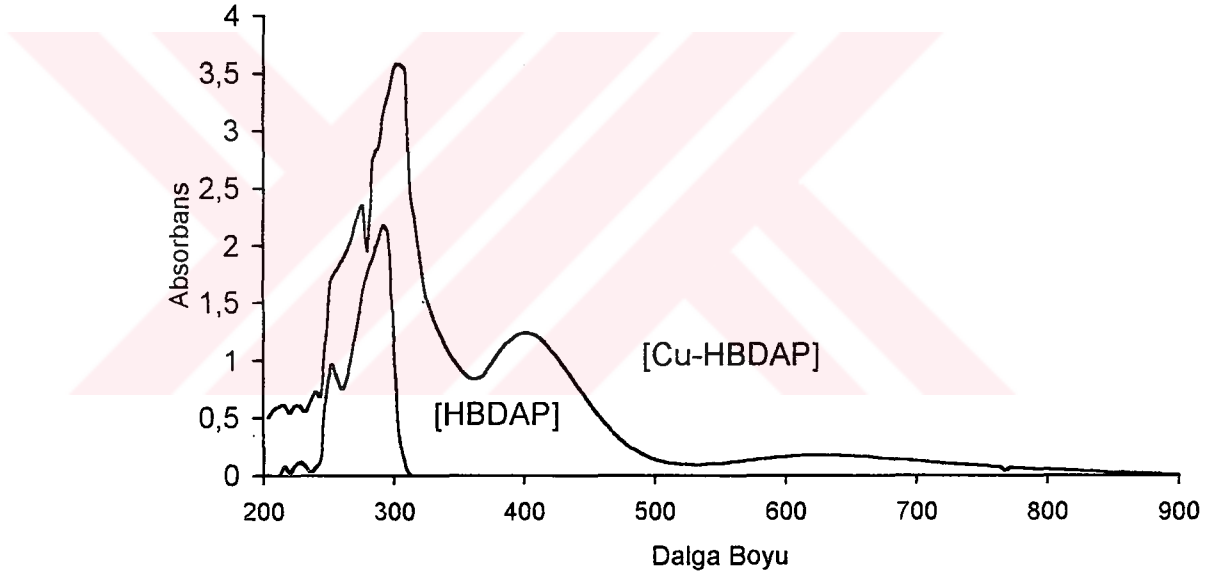


Şekil 3.9 Ligand/ bakır oranına ekstraksiyon yüzdesinin bağımlılığı

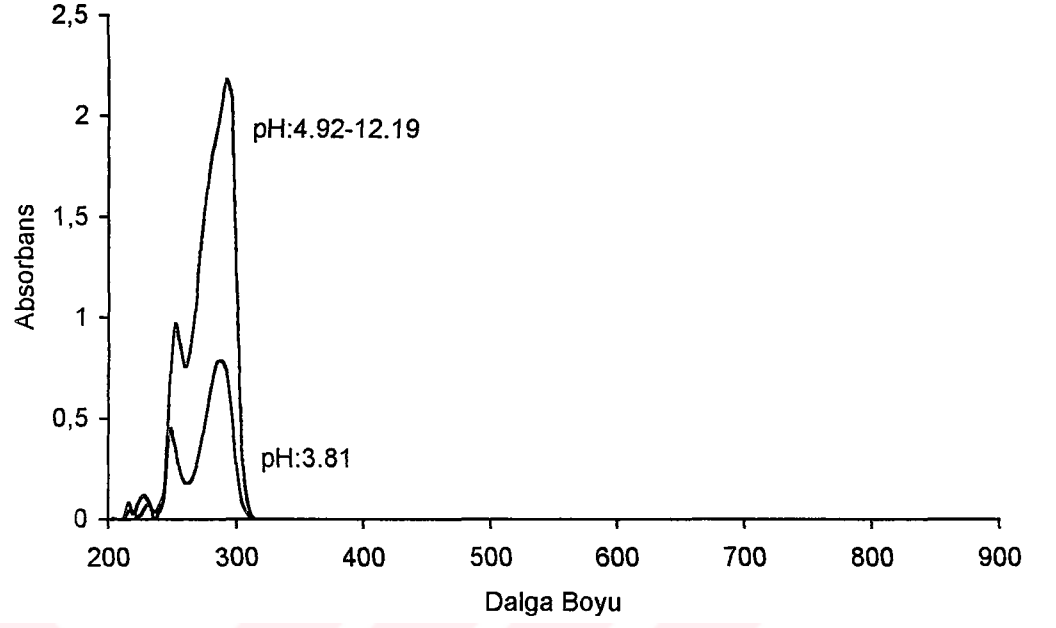
3.2.2 Cu(II)'nin HBDAP ile Spektrofotometrik Tayini

3.2.2.1 Spektrofotometrik Tayin İçin Uygun Dalga Boyunun Seçimi

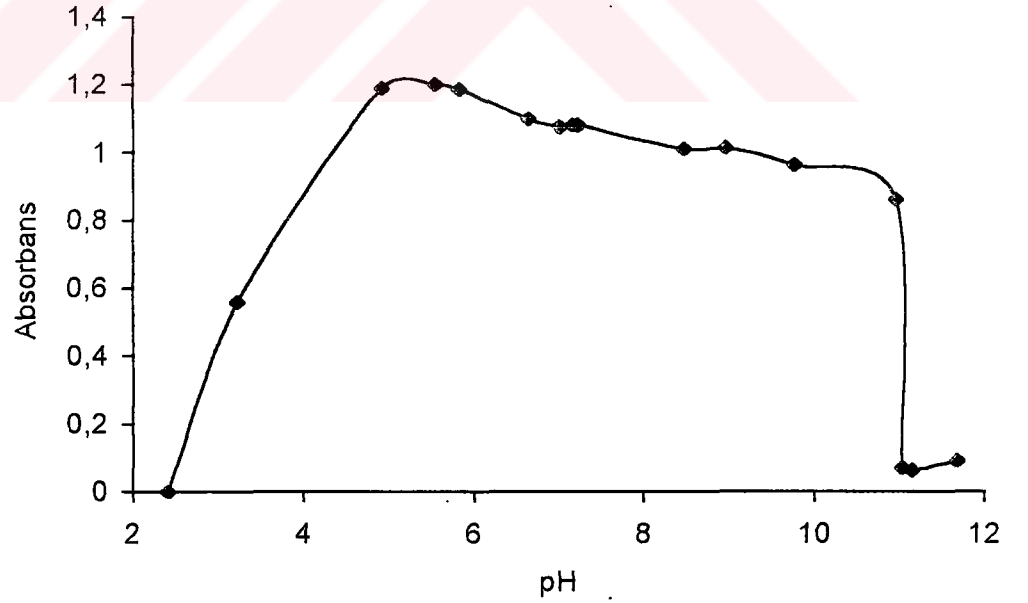
Cu(II)'nin tayini için uygun dalga boyunu seçebilmek için 10^{-3} M Cu , 0,1 M KCl, pH 6,7 tamponu, 10^{-3} M HBDAP, 25°C da ve 30 dakikalık ekstraksiyon süresi kullanılmıştır. Ligand (HBDAP) ve Cu(II)-HBDAP kompleksinin absorpsiyon spektrumları Şekil 3.10'da verilmiştir. Cu(II) içermeyen 0,1 M KCl ortamında sulu çözeltinin pH'ı değiştirilerek 10^{-3} M HBDAP ile ekstrakte edilmiştir. Sulu çözeltinin pH'ı ile ligandın absorbansının değişimi grafiği (Şekil 3.11) de verilmiştir.



Şekil 3.10 Ligand (HBDAP) ve Cu-HBDAP kompleksinin absorpsiyon spektrumu



Şekil 3.11 pH ile ligandın (HBDAP) absorpsiyon spektrumunun değişimi



Şekil 3.12 Cu(II)-HBDAP kompleksinin absorbansının pH ile değişimi (401 nm)

Cu(II)-HBDAP kompleksinin absorbanı üzerine sulu çözeltinin pH'ının etkisini incelemek için 0.1 M KCl, farklı pH'taki tampon çözeltiler, 10^{-3} M HBDAP kullanılmıştır. Cu(II) kompleksinin absorban-pH grafiğinden (Şekil 3.12) ve Çizelge 3.8'den görüldüğü gibi absorbanın pH 3'den pH 5'e önemli miktarda arttığını, pH 5 ve 6 arasında sabit kaldığını ve daha sonra yavaş yavaş azaldığını göstermektedir.

Çizelge 3.8 Sulu fazın pH'ı ile absorbanın değişimi (n=2)

pH	Absorbans	pH	Absorbans
2,4	0	7,1	0,385
3,2	0,118	7,2	0,373
3,5	0,125	7,6	0,318
4,7	0,251	8,5	0,350
5,1	0,306	9,0	0,352
5,3	0,314	9,8	0,339
5,6	0,332	10,9	0,310
5,8	0,348	11,0	0,214
6,7	0,346	11,2	0,169
7,0	0,317	11,7	0,195

3.2.2.2 Kompleksin Ekstrakte Edilebilirliği

Cu(II)-HBDAP kompleksinin kaç ekstraksiyon adımı organik faza ekstrakte edilebildiğini bulabilmek için yapılan deneylerde 10^{-4} M Cu (II), pH 6,72 fosfat tamponu, 0,1 M KCl, 10^{-3} M HBDAP kullanılmıştır. Sonuçlar Çizelge 3.9'da verilmiştir. Cu(II)'nin ikinci ve diğer ekstraksiyonlardaki absorban değerinin kör örneğin absorban değerleriyle uyum içinde olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar 15ml 10^{-3} M HBDAP ile bir ekstraksiyon adımı Cu(II)'nin ekstrakte edilebileceğini göstermektedir.

Çizelge 3.9 Cu(II)-HBDAP olarak Cu(II)'nin ekstraksiyonu (n=3)

Ekstraksiyon sayısı	Absorbans	
	Kör	Örnek
1	0,015	0,189
2	0,015	0,015
3	0,015	0,015
4	0,015	0,015

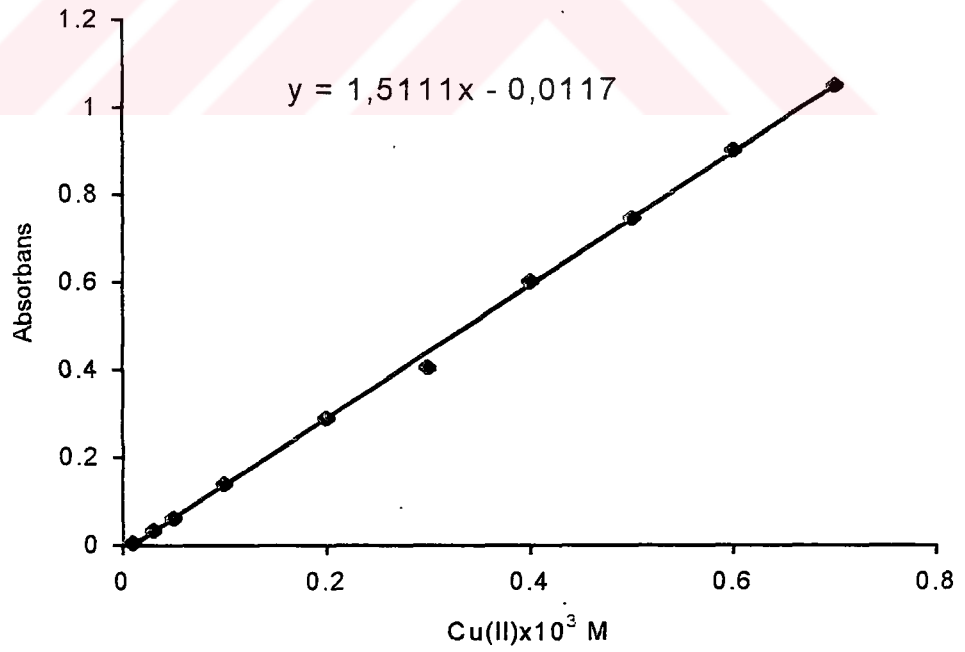
3.2.2.3 Kalibrasyon Eğrisinin Oluşturulması

Cu(II) tayini için spektrofotometrik olarak HBDAP'nin kullanılabilirliğinin incelendiği deneylerde, 10^{-5} - 7×10^{-4} M aralığındaki Cu(II) çözeltileri, pH 6,7 tamponu, 10^{-3} M HBDAP, 0,1 M KCl kullanılmıştır. Cu(II) derişimine karşı organik fazın absorbansı grafiğe geçirilerek kalibrasyon eğrisi çizilmiştir (Çizelge 3.10 ve Şekil 3.13). Elde edilen kalibrasyon grafiği verilen aralıkta orijinden geçen doğrudur.

Cu(II)-HBDAP kompleksinin zamanla kararlılığını incelemek için 5 gün kapalı cam tüp içinde tutarak ara ara absorbans ölçümü alınmış ve absorbansın bu zaman içinde değişmediği görülmüştür.

Çizelge 3.10 Cu(II) için kalibrasyon değerleri (n=6)

Cu(II) derişimi	Absorbans
0	-0,001
10^{-5}	0,006
3×10^{-5}	0,035
5×10^{-5}	0,063
10^{-4}	0,141
2×10^{-4}	0,290
3×10^{-4}	0,406
4×10^{-4}	0,601
5×10^{-4}	0,747
6×10^{-4}	0,901
7×10^{-4}	1,049



Şekil 3.13 Cu(II)'nin kalibrasyon grafiği

3.2.2.4 Spektrofotometrik Tayine Yabancı İyonların Etkisi

9,74 mgL⁻¹ Cu(II) ve değişik derişimlerde Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, Ba²⁺, CO₃²⁻, I⁻, F⁻, NH₄⁺, tartarat iyonu, Fe³⁺, Cr³⁺, Al³⁺, Zn²⁺, Mn²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺, Co²⁺, Pb²⁺ çözeltileri ve 10⁻³ M HBDAP kullanılmıştır. Çizelge 3.11'den de görüldüğü gibi 10 mg L⁻¹ Fe(II) ve Fe(III) kompleksin absorbansına girişim yapmaktadır. Co(II) ve SCN⁻'den kaynaklanan girişim 100 mgL⁻¹'den sonra gözlenmiştir. Çizelge 3.11'deki listelenmiş diğer iyonlar %4'ün altındaki bağıl hata ile 1000 mgL⁻¹'ye kadar olan miktarlarda girişim yapmamaktadırlar.

Çizelge 3.11 9,74 mgL⁻¹ Cu(II) tayini üzerine yabancı iyonların etkisi (n=4)

İyon	İlave edilmiş miktar (mg/L)	Bulunan Cu ²⁺ miktarı (mg/L)	% Hata
Yok	-	9,74	-
Cr ³⁺	1000	9,60	-1,4
Fe ³⁺	10	10,29	5,7
Fe ²⁺	10	13,53	39
Al ³⁺	1000	9,73	-0,1
Ni ²⁺	1000	9,73	-0,1
Zn ²⁺	1000	9,40	-3,5
Co ²⁺	100	9,90	1,6
Mn ²⁺	1000	9,79	0,5
Cd ²⁺	1000	9,50	-2,5
Pb ²⁺	1000	9,43	-3,2
Ca ²⁺	1000	9,60	-1,4
Mg ²⁺	1000	9,65	-0,9
Ba ²⁺	1000	9,71	-0,3
Na ⁺	1000	9,74	-
K ⁺	1000	9,74	-
CO ₃ ²⁻	1000	9,70	-0,4
SCN ⁻	100	9,71	-0,3
PO ₄ ³⁻	1000	9,75	0,1
NO ₃ ⁻	1000	9,73	-0,1
CH ₃ COO ⁻	1000	9,74	-
Cl ⁻	1000	9,74	-
Br ⁻	1000	9,73	-0,1
F ⁻	1000	9,66	-0,8
I ⁻	1000	9,70	-0,4
NH ₄ ⁺	1000	9,84	1,0
SO ₄ ²⁻	1000	9,72	-0,2
C ₄ H ₄ O ₆ ²⁻	1000	9,50	-2,5

3.2.2.5 Spektrofotometrik Yöntemle Örnek Analizleri

Önerilmiş yöntem Cu(II) içeren farklı örneklerin analizi için uygulanmıştır. Bölüm 2.2.2.4'de anlatıldığı şekilde hazırlanan örnek çözeltilerinin, pH 6,7 de, 10^{-3} M HBDAP kullanılarak, spektrofotometrik yöntem ve FAAS yöntemleri ile Cu(II) derişimi bulunmuştur. İki yöntem ile elde edilen sonuçlar karşılaştırılmıştır. Örneklerdeki Cu(II) tayini sonuçları (Çizelge 3.12) 6 paralel analizin ortalaması olarak verilmiştir.

Çizelge 3.12 Ekstraksiyon ve FAAS ile değişik örneklerdeki Cu(II) miktarının sonuçları (n=6)

Örnek	Spektrofotometrik Yöntem		FAAS	
	Ortalama (\bar{X})	Standart Sapma (s)	Ortalama (\bar{X})	Standart Sapma (s)
Pb Madeni(g/kg)	43,05	1,22	44,07	1,57
Cu Madeni (g/kg)	121,23	5,91	121,26	5,32
Manyetit (g/kg)	2,61	0,05	2,43	0,02
Atık Su (mg/L)	17,08	0,06	17,70	0,85

3.2.3 Ekstrakte Edilmiş Türlerin Stokiyometrisinin Belirlenmesi

Bu amaçla kullanılan yöntemler Job yöntemi ve eğim oranları yöntemi ve grafiksel yöntemdir.

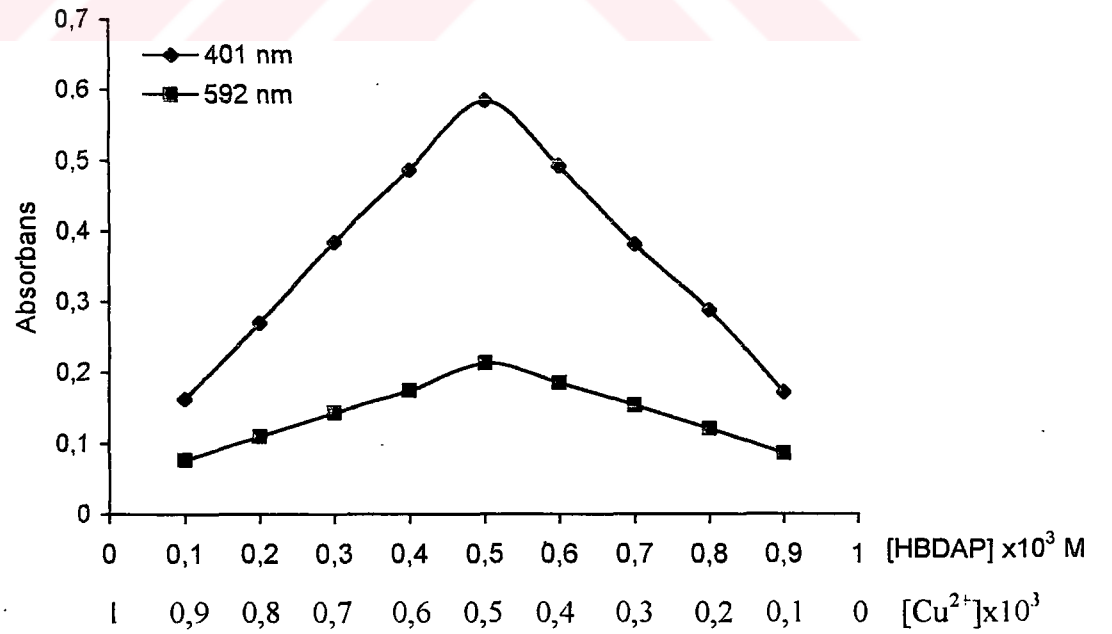
3.2.3.1 Job Yöntemi

10^{-3} M HBDAP ve 10^{-3} M Cu (II) çözeltileri Job yönteminde kullanılmıştır. İki ayrı dalga boyunda Job yöntemi ayrı ayrı uygulanmış ve Cu(II) ve HBDAP derişimlerine karşı okunan absorbans değerleri grafiğe geçirilmiştir. İki grafikten de görüldüğü gibi maksimum absorbans değerine 1/1 mol oranında ulaşılmıştır. Bu da

bize Cu(II) ve ligandın 1/1 oranında reaksiyona girdiklerini göstermektedir (Çizelge 3.13, ve Şekil 3.14).

Çizelge 3.13 Job yöntemi sonuçları (n=5)

[L] $\times 10^3$ M	[Cu(II)] $\times 10^3$ M	Absorbans (406 nm)	Absorbans (592 nm)
0,1	0,9	0,162	0,077
0,2	0,8	0,269	0,110
0,3	0,7	0,385	0,143
0,4	0,6	0,487	0,174
0,5	0,5	0,585	0,213
0,6	0,4	0,492	0,185
0,7	0,3	0,381	0,153
0,8	0,2	0,289	0,121
0,9	0,1	0,171	0,085



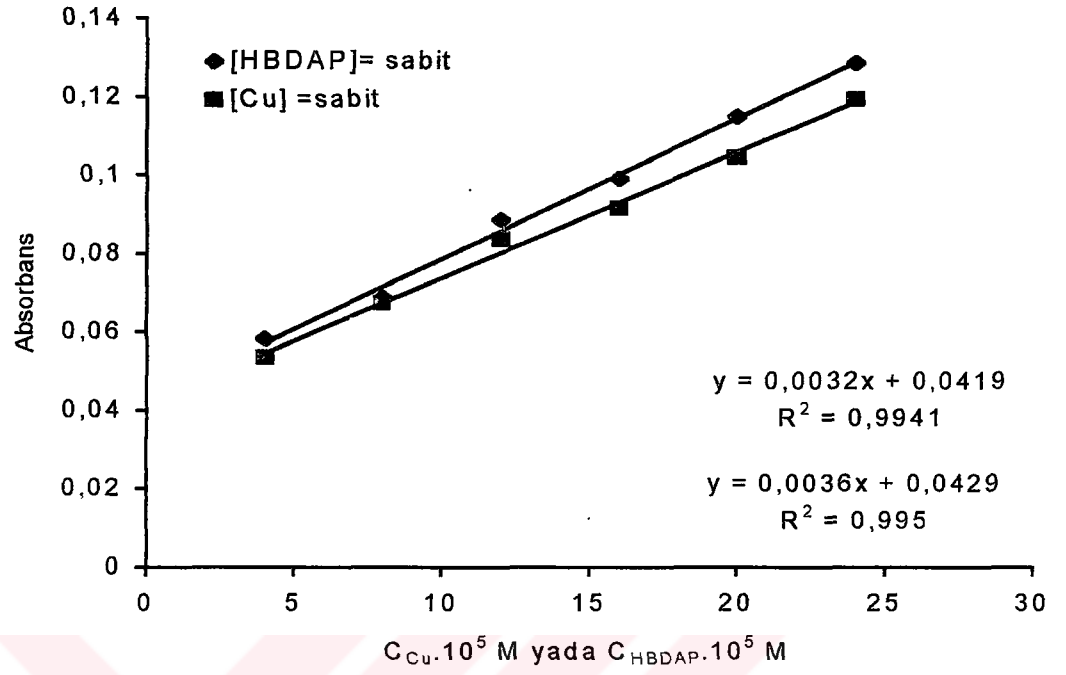
Şekil 3.14 Cu(II) kompleksi için Job yönteminin uygulanması

3.2.3.2 Eğim Oranları Yöntemi

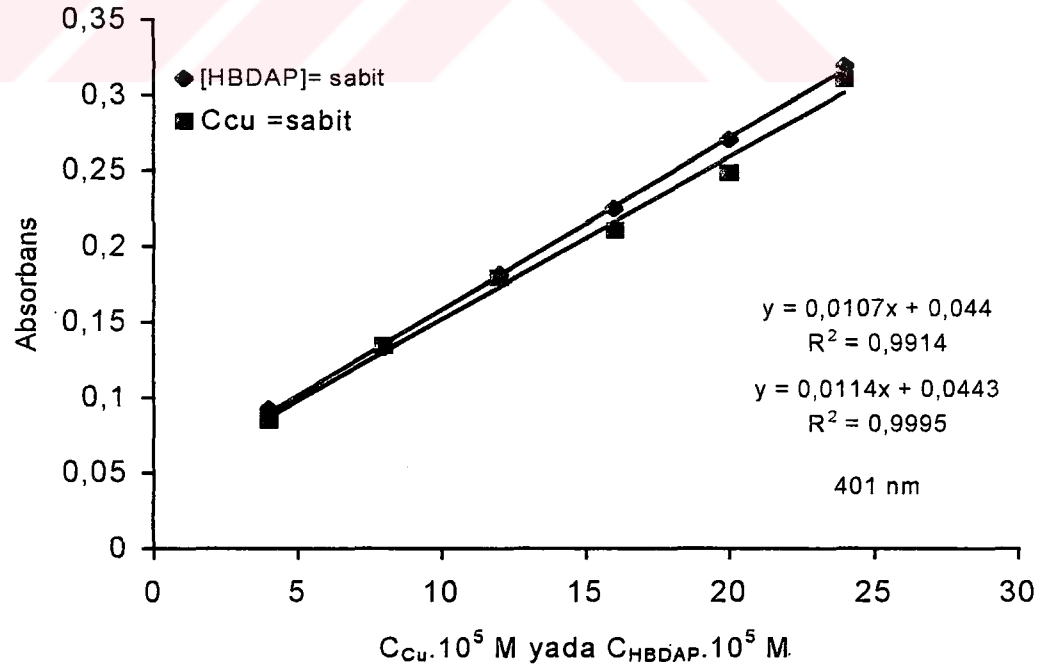
10^{-3} M Cu(II) içeren sulu çözeltiler ile 4×10^{-5} - 24×10^{-5} M aralığındaki HBDAP çözeltileri ekstrakte edilmiştir. Organik fazın absorbanı HBDAP derişimine karşı grafiğe geçirilmiştir. Aynı şekilde HBDAP derişimide 10^{-3} M da sabit tutularak Cu(II) derişimi 4×10^{-5} - 24×10^{-5} M aralığında değiştirilmiş ve organik fazın absorbanı okutulmuştur. Hem 592 nm'de hem de 406 nm de derişime karşı elde edilen absorban değerleri grafiğe geçirildiğinde iki doğrunun eğimleri oranının 1 olduğu görülmüştür. Eğim oranları yöntemi de kompleks stokiyometrisinin 1/1 olduğunu doğrulamaktadır. Yapılan deneylerden elde edilen sonuçlar Çizelge 3.14, Şekil 3.15, Şekil 3.16'da verilmiştir.

Çizelge 3.14 Eğim oranı yöntemi sonuçları (n=4)

[Cu]	[HBDAP]	Absorbans (406 nm)	Absorbans (592 nm)
4×10^{-5}	10^{-3}	0,092	0,058
8×10^{-5}	10^{-3}	0,133	0,069
12×10^{-5}	10^{-3}	0,181	0,089
16×10^{-5}	10^{-3}	0,225	0,099
20×10^{-5}	10^{-3}	0,270	0,115
24×10^{-5}	10^{-3}	0,319	0,129
10^{-3}	4×10^{-5}	0,085	0,054
10^{-3}	8×10^{-5}	0,134	0,067
10^{-3}	12×10^{-5}	0,179	0,084
10^{-3}	16×10^{-5}	0,210	0,092
10^{-3}	20×10^{-5}	0,248	0,105
10^{-3}	24×10^{-5}	0,311	0,119



Şekil 3.15 Cu(II) kompleksi için eğim oranları yöntemi ($\lambda=592$ nm)



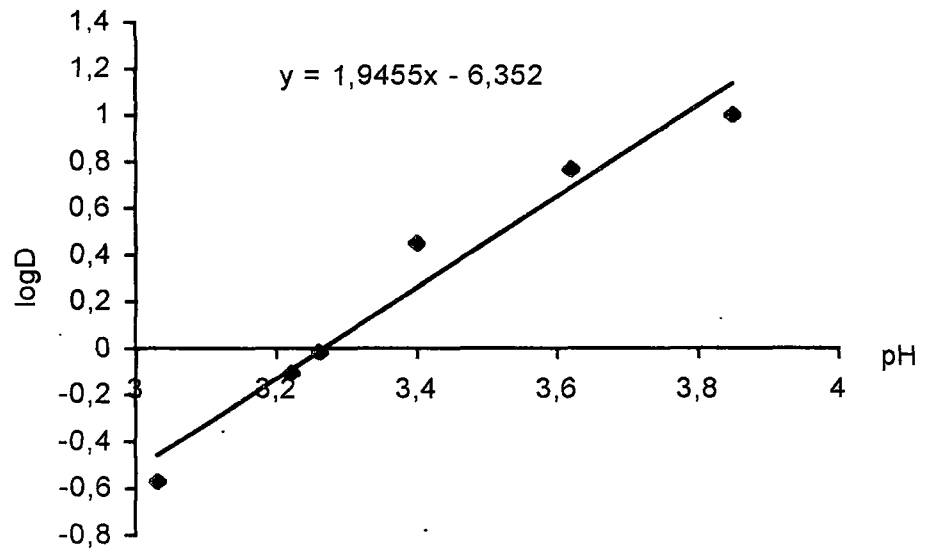
Şekil 3.16 Cu(II) kompleksi için eğim oranları yöntemi ($\lambda=406$ nm)

3.2.3.3 Grafiksel Yöntem

Farklı pH' larda 10^{-4} M Cu(II) ile 5×10^{-3} M ligand içeren sulu çözeltiler ile ekstraksiyon deneyleri yapılmıştır. Cu(II) çözeltisinin derişimi FAAS ile ölçülerek dağılma oranı hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlardan (Çizelge 3.15) pH'a karşı logD grafiğı çizilmiştir (Şekil 3.17). Ayrıca farklı pH'larda ve farklı HBDAP derişimlerde 10^{-4} M Cu(II) ekstrakte edilmiş ve logD-2pH' a karşı log HBDAP grafiğı geçirilmiştir (Çizelge 3.16 ve Şekil 3.18).

Çizelge 3.15 5×10^{-3} M HBDAP ile 10^{-4} M Cu(II)'nin ekstraksiyonunda pH'ın etkisi

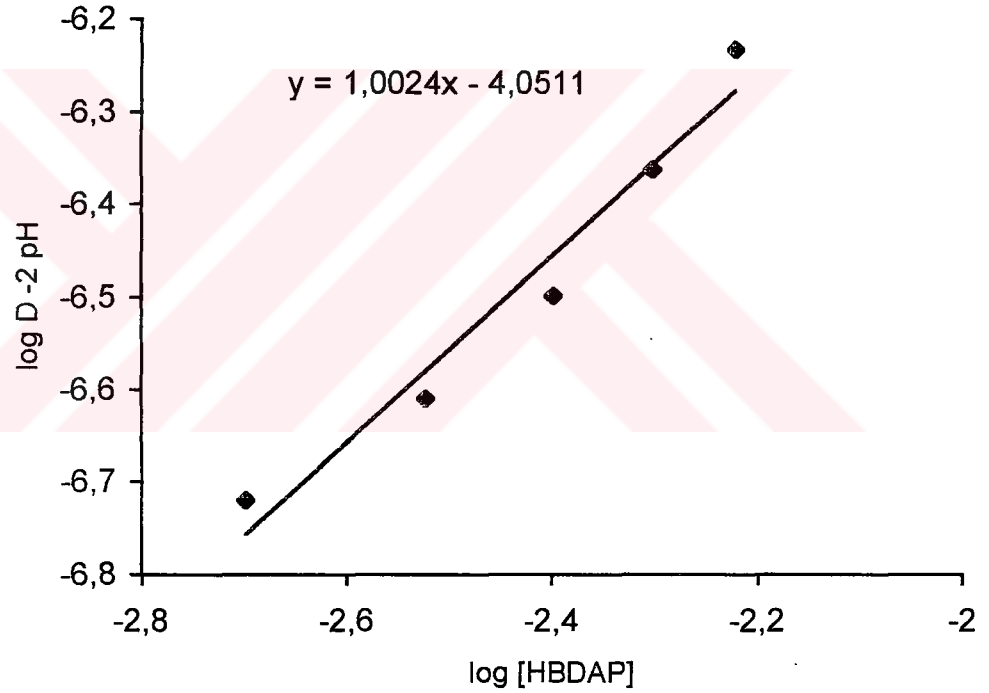
pH	logD
3,03	-0,57
3,22	-0,1046
3,26	-0,0146
3,4	0,45
3,62	0,7666
3,85	1



Şekil 3.17 logD'ye karşı pH grafiğı

Çizelge 3.16 $\log [H_2L]$ 'ye karşı $\log D-2$ pH değerleri

pH	logD	Log [H ₂ L]	Log D – 2 pH
3,03	-0,66	-2,699	-6,72
3,22	-0,17	-2,523	-6,61
3,26	0,02	-2,398	-6,50
3,41	0,46	-2,301	-6,36
3,5	0,77	-2,221	-6,23



Şekil 3.18 Cu(II) kompleksinin ekstraksiyon sabitinin grafiksel hesaplanması.

3.2.4 Cu(II)'nin Önderiştirilmesi ve FAAS ile Tayini

Sulardaki eser Cu(II)'nin FAAS ile tayini için geliştirilen önderiştirme yönteminde 0,6 ppm Cu(II), 10^{-3} M HBDAP, 0.1 M KCl, farklı derişimlerdeki HCl, HNO₃, H₂SO₄ kullanılmıştır. Çizelge 3.17'de görüldüğü gibi %3'lük HCl ve %10'luk HNO₃ kullanarak en yüksek geri kazanım değerleri elde edilmiştir. Geliştirilen yöntem daha seyreltik olan 0,06 ppm Cu(II) içeren örneklere de sıyrıcı

asit olarak %10'luk HNO₃ kullanarak uygulanmış ve Çizelge 3.18'de görüldüğü gibi geri kazanım veriminin %99,8 olduğu bulunmuştur.

Çizelge 3.17 Sıyırma üzerine farklı asitlerin etkisi (n=5)

	HCl			H ₂ SO ₄			HNO ₃		
	3%	5%	10%	5%	10%	20%	5%	10%	20%
% Asit	3%	5%	10%	5%	10%	20%	5%	10%	20%
Bulunan	60	58,8	58,2	59,3	52,3	34,0	57,0	60,0	58
%R	100,0	98,0	97,0	98,7	87,2	56,7	95,0	100,0	97

Çizelge 3.18 Farklı derişimlerdeki Cu(II) nin %10'luk HNO₃ ile sıyırılması (n=6)

	Cu(II)'nin başlangıç derişimi	
	0,6 ppm	0,06 ppm
Bulunan	0,6	0,059
% R	100	99,8
% RSD	1,1	0,85

3.2.4.1 Önderişirme Yönteminin Atık Sulara Uygulanması

Geliştirilen yöntem Balıkesir ve Bandırma bölgesindeki fabrikalardan alınan ve Bölüm 2.2.2.4'de belirtildiği şekilde hazırlanan atık sulara da uygulanmıştır. Bu deneylerde 10⁻³ M HBDAP, %10'luk HNO₃, KCl ve pH 7 tamponu kullanılmıştır. Geri kazanım miktarını hesaplayabilmek için bu örneklere 40µg Cu(II) ilave edilerek aynı yöntem tekrarlanmıştır. Sıyırılan asit çözeltisi içindeki Cu(II) miktarı FAAS ile standart katma yöntemini kullanarak ölçülmüş ve geri kazanım yüzdesi hesaplanmıştır (Çizelge 3.19).

Çizelge 3.19 Önderiştirme Yönteminin Atık Sulara Uygulanması (n=6)

Atık Su örnekleri	İlave edilen µg/ml	Bulunan µg/ml	Geri kazanılan	% Geri kazanım	% RSD
Sülfürik asit fabrikası	-	36,30	-	-	1,1
	0,4	36,72	0,42	104,8	2,1
Borik asit fabrikası	-	0,14	-	-	2,0
	0,4	0,54	0,4	100,0	2,4
Deri fabrikası I	-	0,16	-	-	1,5
	0,4	0,54	0,38	95,0	3,1
Deri fabrikası II	-	0,12	-	-	2,5
	0,4	0,51	0,39	97,5	0,8

3.2.4.2 Önderiştirme Yöntemine Yabancı İyonların Etkisi

Şularda eser miktarda bulunan Cu(II)'nin bu yöntemle önderiştirilerek FAAS ile tayini üzerine yabancı iyonların etkisini araştırmak için 100 ml örnekte 75 µg Cu(II) ve farklı derişimlerde Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, Ba²⁺, CO₃²⁻, I⁻, F⁻, NH₄⁺, tartarat iyonu, Fe³⁺, Cr³⁺, Al³⁺, Zn²⁺, Mn²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺, Co²⁺, Pb²⁺ metallerinin ikili karışımlarını içeren örnekler kullanılmış ve bu iyonların bu yöntemle girişim yapmağı gözlenmiştir. Girişim yapıcı tek iyon SCN⁻ dür ve 100 ppm den daha yüksek derişimlerde girişim yaptığı gözlenmiştir.

3.2.5 Cu(II)'nin diğler Metal İyonlarından Ayrılması

Cu(II)'nin diğler metal iyonlarından ayrılması çalışması için 3,5, 4,8, 5,8 pH tamponları, 10⁻³ M Cu(II), Cr(III), Ni(II), Fe(III), Co(II), Mn(II), Zn(II), Pb(II) ve Cd(II) çözeltileri ve 10⁻² M HBDAP kullanılmıştır. Çeşitli pH'lardaki Cu(II) için ayırma faktörleri ve ayırma hataları Çizelge 3.20'de verilmiştir.

Çizelge 3.20 Cu(II) için pH a bağlı olarak ayırma faktörleri ve ayırma hataları (n=6)

Metal İyonu	pH=3.5		pH=4.8		pH=5.8	
	S _f	E	S _f	E	S _f	E
Cr(III)	∞	-0,42	475	-0,069	265	-0,0086
Ni(II)	∞	-0,41	153	-0,054	406	0,0105
Fe(III)	0,7	-0,34	0,4	0,0478	1,5	0,077
Co(II)	∞	-0,42	1628	-0,07	101	0,0079
Mn(II)	∞	-0,42	∞	-0,05	∞	0,068
Zn(II)	∞	-0,43	26572	-0,064	4508	0,0499
Pb(II)	∞	-0,42	35908	-0,064	518	-0,0025
Cd(II)	∞	-0,42	∞	-0,060	∞	0,00013

3.3 Mangan(II) ile Yapılan Ekstraksiyon Çalışmaları

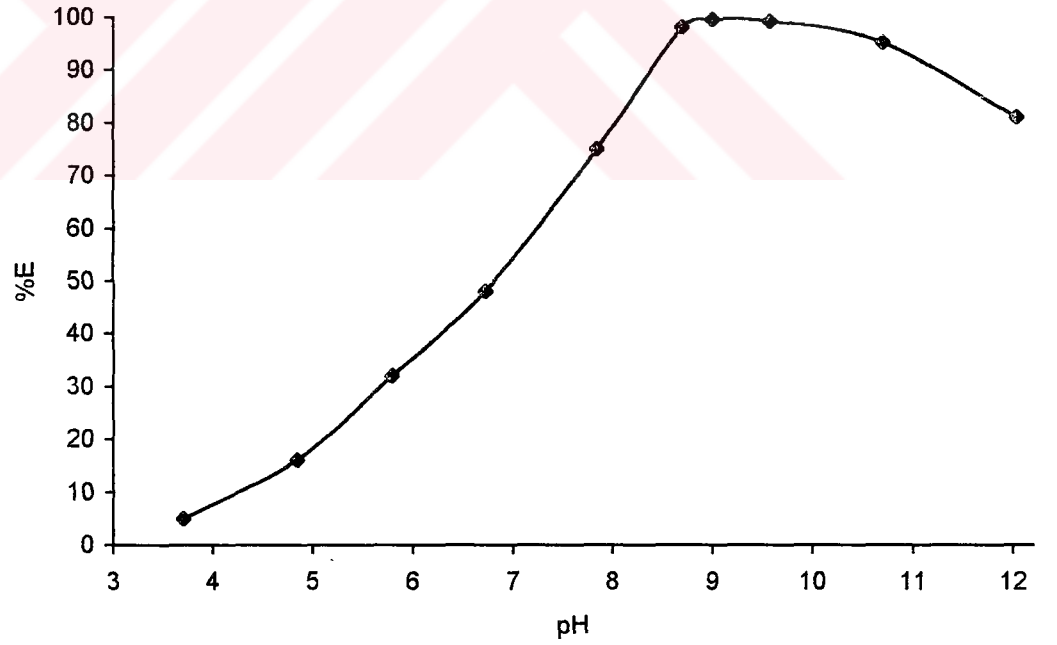
Mangan(II) iyonu pH 8-10,5 aralığında HBDAP ile ekstrakte edilebilen koyu kahverengi kompleks oluşturmaktadır. Bu nedenle manganın diğer metal iyonlarının bulunduğu bir ortamda spektrofotometrik tayini çalışmaları yapılmıştır. Ayrıca FAAS ile tayin için önderiştirme yöntemi geliştirilmiştir. Deneylerde çözücü olarak kloroform, iyon şiddeti ayarlamak için 0,1 M KCl, ekstraksiyon zamanı olarak 30 dakika ve sıcaklık 25°C seçilmiştir.

3.3.1 Mn(II)-HBDAP Kompleksinin Ekstraksiyonu Üzerine pH'ın Etkisi

Mn(II) ekstraksiyonu üzerine sulu çözeltinin pH'ının etkisi 10^{-4} M Mn(II), 10^{-3} M HBDAP, 0,1 M KCl ortamında, 25°C da, A/O 1/1 alınarak, ekstraksiyon süresi 30 dakika alınarak ve çözücü olarak kloroform kullanılarak incelenmiştir. Sulu çözeltideki Mn(II) çözeltisinin pH'ı 3,7-12,04 aralığında değiştirilerek pH'ın ekstraksiyon üzerine etkisi incelenmiştir. Ortamın pH'ını ekstraksiyon süresince sabit tutabilmek için asetik asit, fosforik asit, borik asit ve bunların tuzlarından hazırlanan tampon çözeltiler kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 3.21 ve Şekil 3.19'da verilmiştir. Mn(II) ekstraksiyonunun pH 8,7-10 aralığında yaklaşık olarak kantitatif olduğu Şekil 3.19'dan da görülmektedir. Mn(II)'nin ekstraksiyon deneyleri aksi söylenmediği sürece pH 9 da yapılmıştır.

Çizelge 3.21 Mn(II)'nin ekstraksiyonunda pH'a karşı % E değerleri (n=3)

pH	%E
3.71	5,0
4.85	16,1
5.8	32,0
6.72	48,0
7.85	75,0
8.7	98,1
9.01	99,5
9.58	99,1
10.7	95,1
12.04	81,0

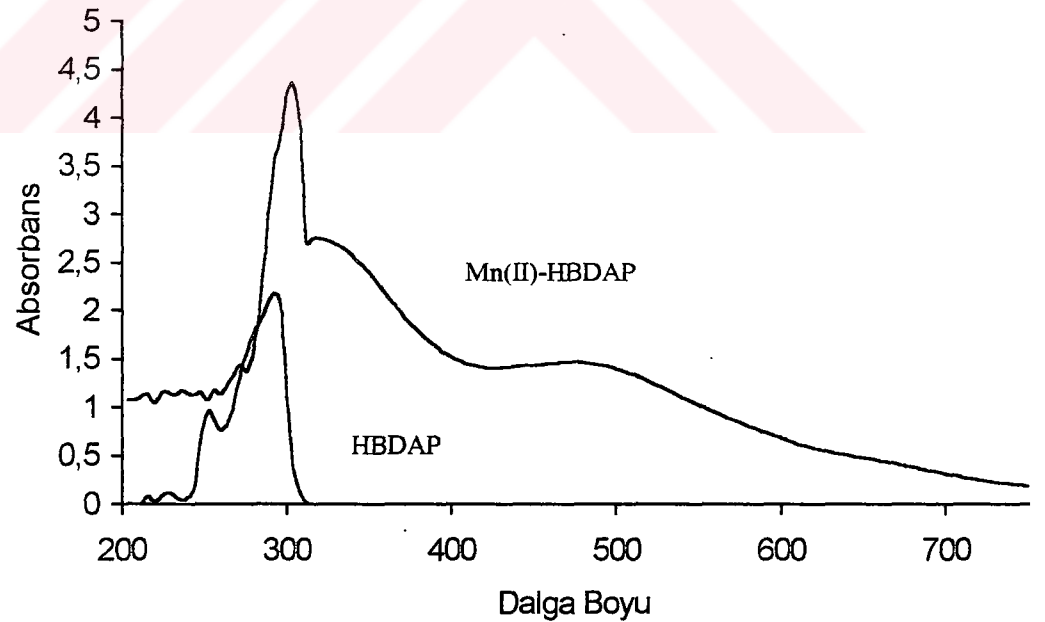


Şekil 3.19 Mn(II)'nin HBDAP ile ekstraksiyonunda pH'ın etkisi

3.3.2 Mn(II)'nin HBDAP ile Spektrofotometrik Tayini

3.3.2.1 Spektrofotometrik Tayin İçin Uygun Dalga Boyunun Seçimi

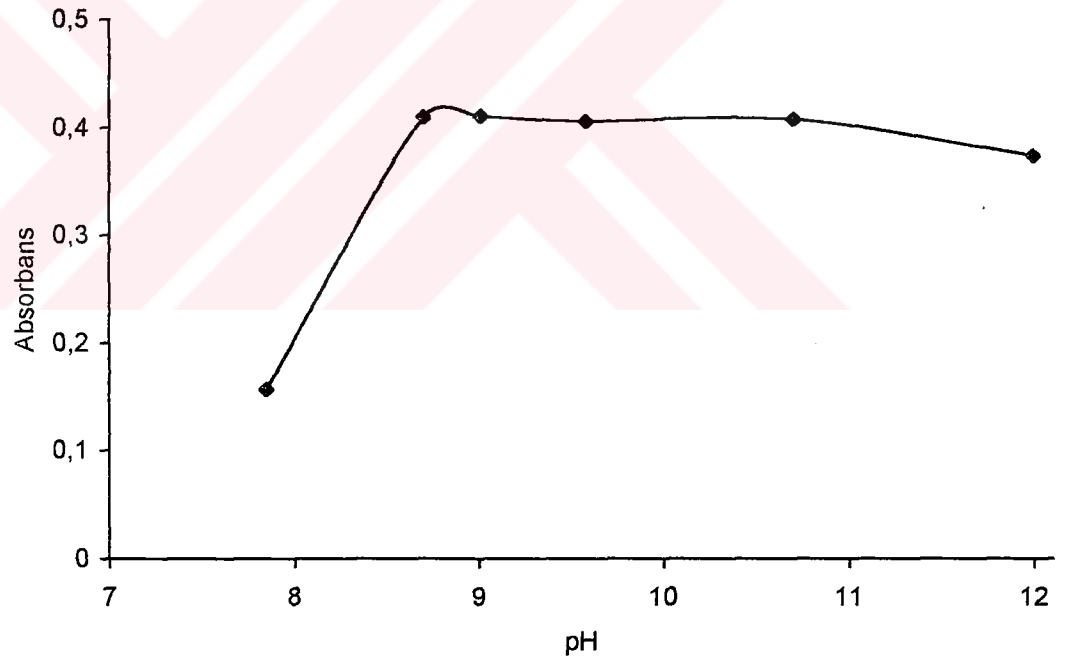
Mn (II)'nin spektrofotometrik olarak tayininde uygun dalga boyunu seçebilmek için 10^{-4} M Mn , 0,1 M KCl, pH 9 tamponu, 10^{-3} M HBDAP, 25°C da ve 30 dakikalık ekstraksiyon süresi kullanılmıştır. Ligand (HBDAP) ve Mn(II)-HBDAP kompleksinin absorpsiyon spektrumları Şekil 3.20'de verilmiştir. Mn(II)'nin spektrofotometrik ölçümleri için 494 nm dalga boyu seçilmiştir. Sulu çözeltinin pH'ı ile ligandın absorbansının değişimi grafiği Çizelge 3.22 ve Şekil 3.21'de verilmiştir. Mn(II)-HBDAP kompleksinin absorbansı üzerine sulu çözeltinin pH'nın etkisini incelemek için 0,1 M KCl, farklı pH'taki tampon çözeltiler, 10^{-3} M HBDAP kullanılmıştır. Mn(II) kompleksinin absorbans-pH grafiği (Şekil 3.21) absorbansın pH 8'den pH 9'a kadar önemli miktarda arttığını, pH 9 ve 11 arasında sabit kaldığını ve daha sonra yavaş yavaş azaldığını göstermektedir.



Şekil 3.20 Ligand (HBDAP) ve Mn-HBDAP kompleksinin absorpsiyon spektrumu

Çizelge 3.22 Mn(II)-HBDAP kompleksinin pH'a karşı absorbands değerleri (n=3)

pH	Absorbans
7,9	0,157
8,7	0,409
9,0	0,410
9,6	0,406
10,7	0,408
12,0	0,373



Şekil 3.21 Mn(II)-HBDAP kompleksinin absorbandsının pH ile değişimi

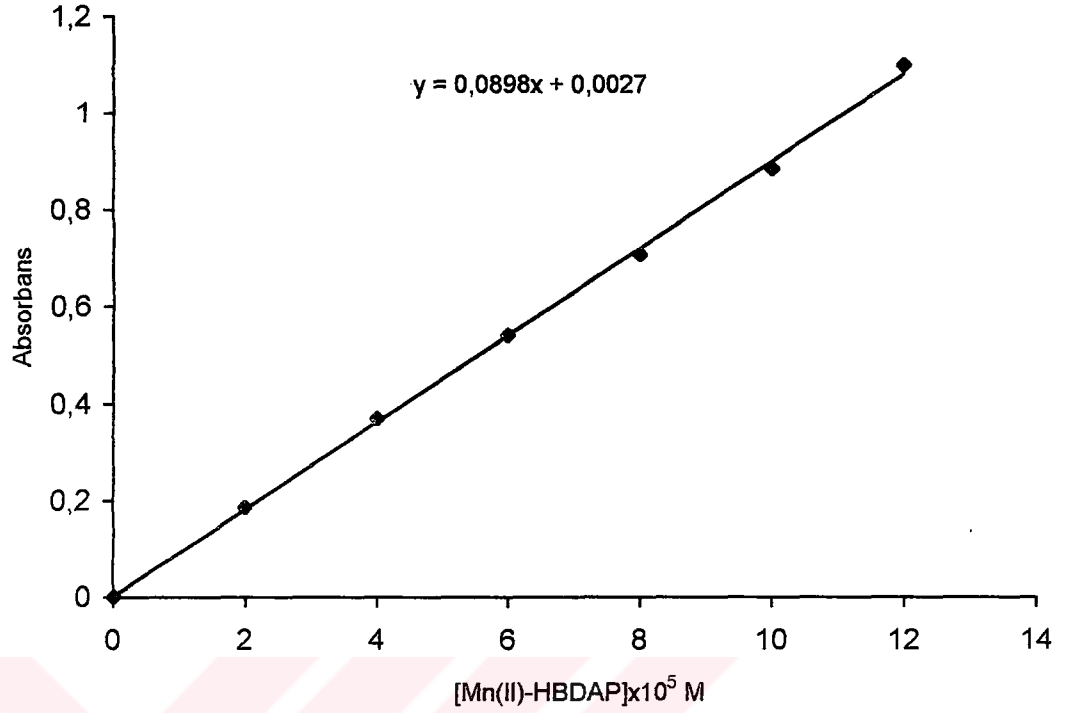
3.3.2.2 Kalibrasyon Eğrisinin Oluşturulması

Mn(II)'nin spektrofotometrik olarak tayini için HBDAP'nin uygulanabilirliğinin incelendiği deneylerde 5×10^{-5} - $2,4 \times 10^{-4}$ M aralığındaki Mn(II) çözeltileri, pH 9'da, 10^{-3} M HBDAP, 0,1 M KCl kullanılmıştır. Mn(II) derişimine karşı organik fazın absorbansı grafiğe geçirilerek kalibrasyon eğrisi çizilmiştir (Çizelge 3.23 ve Şekil 3.22). Elde edilen kalibrasyon grafiği verilen aralıkta orijinden geçen doğrudur.

Mn(II)-HBDAP kompleksinin zamanla kararlılığını incelemek için 5 gün kapalı cam tüp içinde tutarak ara ara absorbans ölçümü alınmış ve absorbansın bu zaman içinde değişmediği görülmüştür.

Çizelge 3.23 Mn(II) için kalibrasyon değerleri (n=6)

[Mn-HBDAP]	Absorbans (494 nm)
0	0,001
2×10^{-5}	0,187
4×10^{-5}	0,370
6×10^{-5}	0,541
8×10^{-5}	0,708
10×10^{-5}	0,885
12×10^{-5}	1,075



Şekil 3.22 Mn(II)'nin kalibrasyon grafiği

3.3.2.3 Spektrofotometrik Tayin Yöntemine Yabancı İyonların Etkisi

6,59 mgL⁻¹ Mn(II) ve değişik derişimlerde Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, Ba²⁺, CO₃²⁻, I⁻, F⁻, NH₄⁺, tartarat iyonu, Fe³⁺, Cr³⁺, Al³⁺, Zn²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺, Co²⁺, Pb²⁺ çözeltileri ve 10⁻³ M HBDAP kullanılmıştır. Çizelge 3.24'den de görüldüğü gibi HBDAP ile Mn²⁺ tayinine Al³⁺, Cd²⁺, Cr³⁺, Co²⁺ önemli miktarda girişim yapar. Cu²⁺, Ni²⁺ ve Fe³⁺ 50 ppm'den sonra, CO₃²⁻ 100 ppm'den sonra, Pb²⁺ 80 ppm'den sonra ve Zn²⁺ 300 ppm'den sonra girişim yapar.

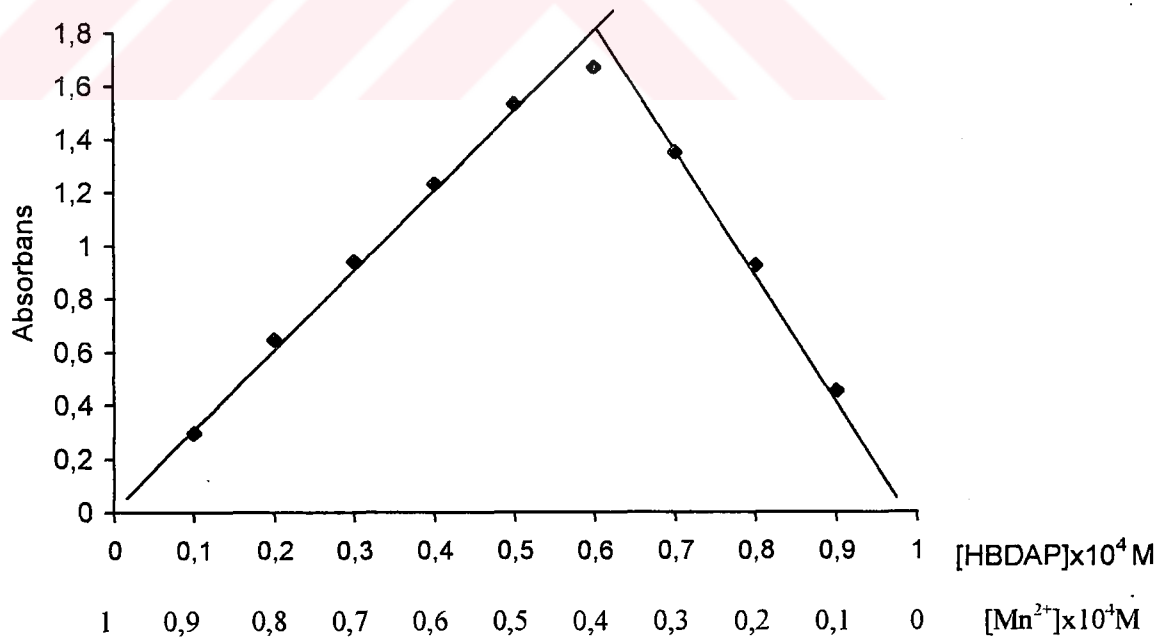
Çizelge 3.24 6,59 mgL⁻¹ Mn(II) tayini üzerine yabancı iyonların etkisi (n=3)

İyon	İlave edilmiş miktar (mg/L)	Bulunan Mn ²⁺ miktarı (mg/L)	% Hata
Yok	-	6,59	0
F ⁻	1000	6,86	4,10
C ₄ H ₄ O ₆ ²⁻	1000	6,76	2,60
Na ⁺	1000	6,59	0
Ba ²⁺	1000	6,76	2,54
Mg ²⁺	1000	6,87	4,20
Şitrat iyonu	1000	6,70	1,70
K ⁺	1000	6,59	0
NO ₃ ⁻	1000	6,59	0
Cl ⁻	1000	6,59	0
NH ₄ ⁺	1000	6,81	3,30
Br ⁻	1000	6,70	1,70
Ca ²⁺	1000	6,87	4,20
SO ₄ ²⁻	1000	6,75	2,43
I ⁻	1000	6,75	2,43
SCN ⁻	1000	6,59	0
Zn ²⁺	300	6,59	0
CO ₃ ²⁻	100	6,46	-1,97
Pb ²⁺	80	6,48	-1,63
Ni ²⁺	50	6,54	-0,80
Cu ²⁺	50	6,32	-4,12
Fe ³⁺	50	6,57	-0,38
Co ²⁺	10	6,76	2,54
Al ³⁺	5	6,58	-0,13
EDTA	5	6,70	1,70
Cr ³⁺	1	5,50	-16,60
Cd ²⁺	1	6,04	-8,30

bize Mn(II) ve ligandın kompleks stokiyometrisini vermektedir (Çizelge 3.26 ve Şekil 3.23). Elde edilen grafikten görüldüğü gibi Mn/HBDAP oranı 2/3 tür.

Çizelge 3.26 Job yöntemi sonuçları (n=3)

[L] $\times 10^3$ M	[Mn(II)] $\times 10^3$ M	Absorbans (494 nm)
0,1	0,9	0,297
0,2	0,8	0,647
0,3	0,7	0,942
0,4	0,6	1,234
0,5	0,5	1,534
0,6	0,4	1,6741
0,7	0,3	1,351
0,8	0,2	0,926
0,9	0,1	0,456



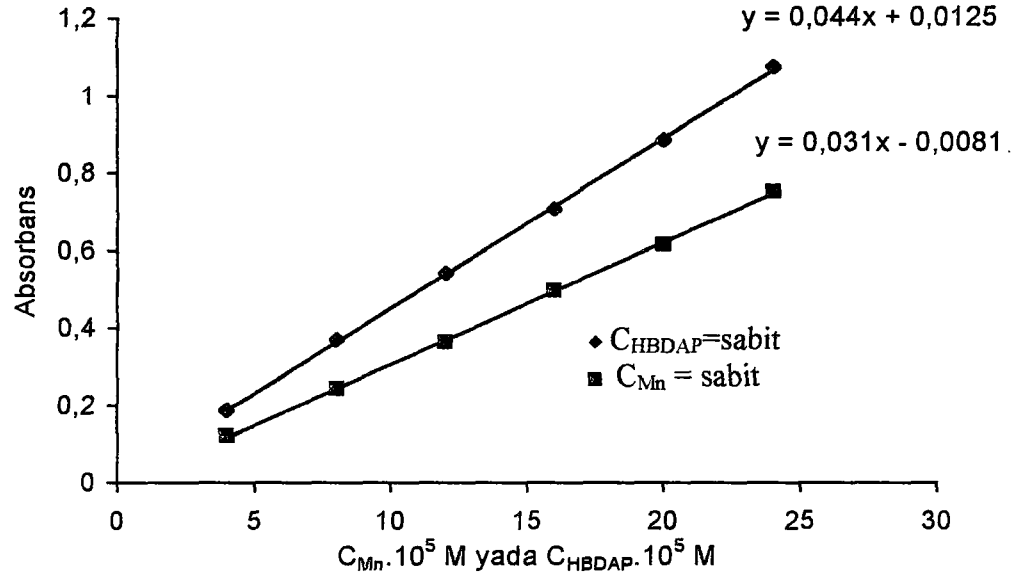
Şekil 3.23 Mn(II) kompleksi için Job yönteminin uygulanması

3.3.3.2 Eğim Oranları Yöntemi

10^{-3} M Mn(II) içeren sulu çözeltiler ile 4×10^{-5} - 24×10^{-5} M aralığındaki HBDAP çözeltileri ekstrakte edilmiştir. Organik fazın absorbansı HBDAP derişimine karşı grafiğe geçirilmiştir (Çizelge 3.27 ve Şekil 3.24). Aynı şekilde HBDAP derişimide 10^{-3} M da sabit tutularak Mn(II) derişimi 4×10^{-5} - 24×10^{-5} M aralığında değiştirilmiş ve organik fazın absorbansı 494 nm de okutulmuştur. Eğim oranları yöntemi de kompleks stokiyometrisinin Mn(II) / HBDAP 2/3 olduğunu doğrulamaktadır.

Çizelge 3.27 Eğim oranı yöntemi sonuçları (n=3)

[Mn]	[HBDAP]	Absorbans (494 nm)
4×10^{-5}	10^{-3}	0,187
8×10^{-5}	10^{-3}	0,370
12×10^{-5}	10^{-3}	0,541
16×10^{-5}	10^{-3}	0,708
20×10^{-5}	10^{-3}	0,885
24×10^{-5}	10^{-3}	1,075
10^{-3}	4×10^{-5}	0,122
10^{-3}	8×10^{-5}	0,243
10^{-3}	12×10^{-5}	0,364
10^{-3}	16×10^{-5}	0,496
10^{-3}	20×10^{-5}	0,616
10^{-3}	24×10^{-5}	0,752



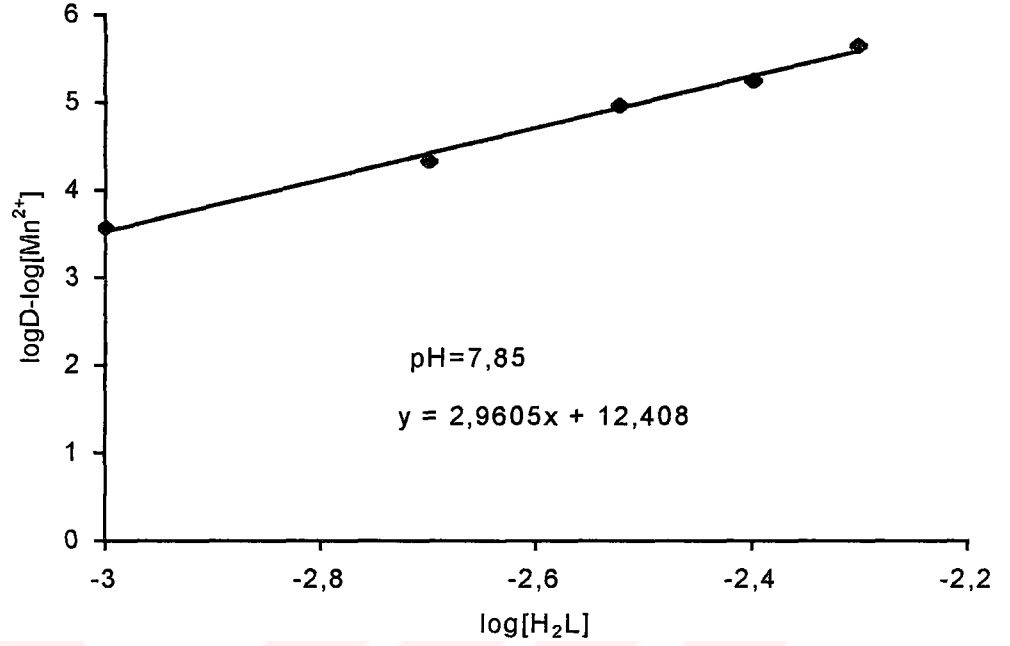
Şekil 3.24 Mn(II) kompleksi için eğim oranları yöntemi

3.3.3.3 Grafiksel Yöntem

Sabit pH 7,85 de 10^{-4} M Mn(II) içeren sulu çözeltiler ile $10^{-3} - 5 \times 10^{-3}$ M HBDAP içeren organik çözeltiler ekstrakte edilmiştir. Mn(II) çözeltisinin derişimi FAAS ile ölçülerek dağılma oranı hesaplanmıştır. $\log D - \log[Mn^{2+}]$ 'ye karşı \log HBDAP grafiğe geçirilmiştir (Çizelge 3.28 ve Şekil 3.25).

Çizelge 3.28 $\log [HBDAP]$ 'ye karşı $\log D - \log [Mn^{2+}]$ değerleri (n=3)

$\log D$	$\log [Mn^{2+}]$	$\log D - \log [Mn^{2+}]$	$\log [HBDAP]$
-0,571	-4,144	3,573	-3
-0,0073	-4,338	4,331	-2,699
0,389	-4,579	4,97	-2,523
0,555	-4,703	5,26	-2,398
0,774	-4,88	5,66	-2,301



Şekil 3.25 Mn(II) kompleksinin ekstraksiyon sabitinin grafiksel hesaplanması

3.3.4 Mn(II)'nin Önderiştirilmesi ve FAAS ile Tayini

Sulardaki eser Mn(II)'nin FAAS ile tayini için geliştirilen önderiştirme yönteminde 0,176 ppm Mn(II) ve 0,1 M KCl içeren 100 ml sulu çözelti ve 10^{-3} M HBDAP ve farklı derişimlerdeki HCl, HNO₃, H₂SO₄ kullanılmıştır. Çizelge 3.29'da görüldüğü gibi %3'lük HCl ve %10'luk HNO₃ kullanarak en yüksek geri kazanım değerleri elde edilmiştir.

Çizelge 3.29 Sıyırma üzerine farklı asitlerin etkisi (n=6)

% Asit	HCl			H ₂ SO ₄			HNO ₃		
	3%	5%	10%	5%	10%	20%	5%	10%	20%
Bulunan µg	17,6	17,3	17,1	16,2	9,5	7,7	17,3	17,6	16,2
%R	99,5	98,0	97,0	92,0	54,0	44,0	98,1	100,0	91,0

3.3.4.1 Önderiştirme Yönteminin Atık Sulara Uygulanması

Geliştirilen yöntem farklı fabrikalardan alınan ve Bölüm 2.2.2.4'de belirtildiği şekilde hazırlanan atık sulara da uygulanmıştır. Bu deneylerde 10^{-3} M HBDAP, %10'luk HNO_3 , KCl ve pH 9 tamponu kullanılmıştır. Geri kazanım miktarını hesaplayabilmek için 100 ml'lik örneklere 17,6 μg Mn (II) ilave edilerek aynı yöntem tekrarlanmıştır. Sıyrılan asit çözeltisi içindeki Mn(II) miktarı FAAS ile standart katma yöntemini kullanarak ölçülmüş ve geri kazanım yüzdesi hesaplanmıştır (Çizelge 3.30).

Çizelge 3.30 Önderiştirme yönteminin atık sulara uygulanması (n=6)

Atık su örnekleri	İlave edilen $\mu\text{g/ml}$	Bulunan $\mu\text{g/ml}$	Geri kazanılan	% Geri kazanım	% RS
Çeşme suyu	-	0,029	-	-	0,80
	0,176	0,198	0,169	96,02	1,00
Sülfürik asit fabrikası	-	1,558	-	-	1,20
	0,176	1,722	0,164	93,2	1,60
Deri sanayi	-	0,151	-	-	2,50
	0,176	0,330	0,179	101,7	1,00
Kaplıca suyu	-	0,015	-	-	2,70
	0,176	0,189	0,174	98,9	3,40
Deniz suyu	-	0,179	-	-	1,50
	0,176	0,349	0,170	96,6	3,40
Borik asit fabrikası	-	2,142	-	-	0,20
	0,176	2,301	0,159	90,3	0,80

3.3.4.2 Önderiştirme Yöntemine Yabancı İyonların Etkisi

Sularda eser miktarda bulunan Mn(II)'nin bu yöntemle önderiştirilerek FAAS ile tayini üzerine yabancı iyonların etkisini araştırmak için 100 ml örnekte 5,5 ppm Mn(II) ve farklı derişimlerde Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Ba^{2+} , CO_3^{2-} , I^- ,

F⁻, NH₄⁺, tartarat iyonu, Fe³⁺, Cr³⁺, Al³⁺, Zn²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺, Co²⁺, Pb²⁺ metallerinin ikili karışımlarını içeren örnekler kullanılmış ve bu iyonların bu yönteme girişim etkileri araştırılmıştır. Girişim yapıcı iyonlar 100 ppm Al³⁺, 100 ppm Cr³⁺ ve 250 ppm Fe³⁺ dür.



3.4 Co(II) ile Yapılan Ekstraksiyon Çalışmaları

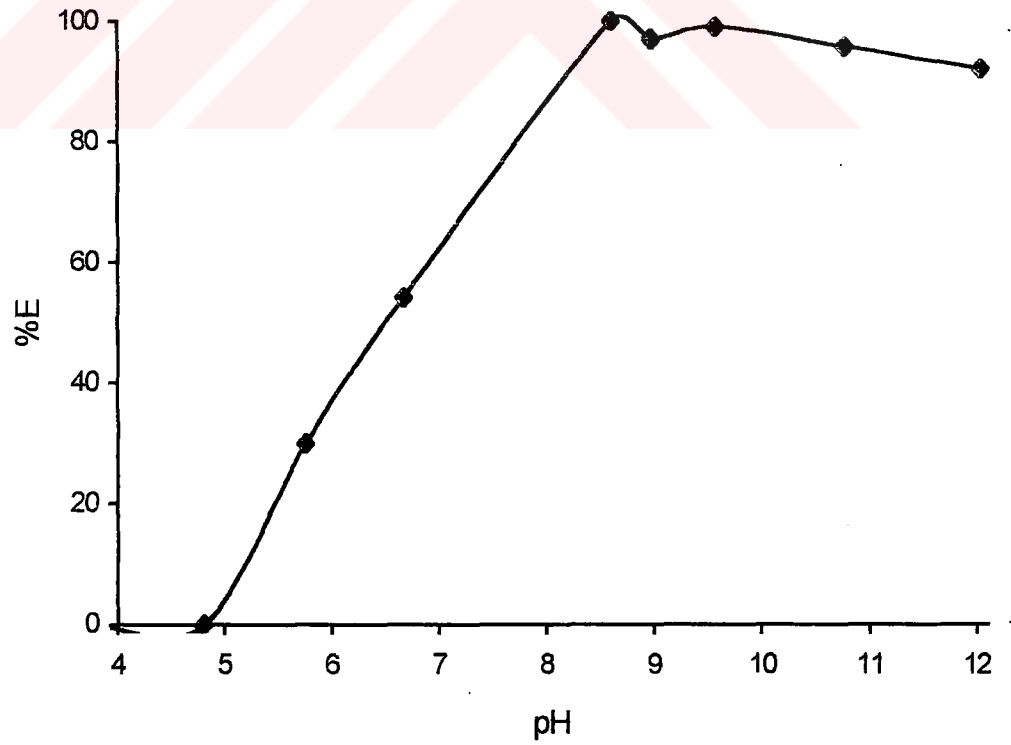
Co(II) iyonu pH 6,7-12 aralığında HBDAP ile ekstrakte edilebilen açık yeşil kompleks oluşturmaktadır. Bu nedenle kobaltın diğer metal iyonlarının bulunduğu bir ortamda spektrofotometrik tayini çalışmaları yapılmıştır. Ayrıca FAAS ile tayin için önderiştirme yöntemi geliştirilmiştir. Deneylerde çözücü olarak kloroform, iyon şiddeti ayarlamak için 0,1 M KCl, ekstraksiyon zamanı olarak 30 dakika ve sıcaklık 25°C seçilmiştir.

3.4.1 Co(II)-HBDAP Kompleksinin Ekstraksiyonu Üzerine pH'ın Etkisi

Co(II) ekstraksiyonu üzerine sulu çözeltinin pH'ının etkisi 10^{-4} M Co(II), 10^{-3} M HBDAP, 0,1 M KCl ortamında, 25°C da, A/O 1/1 alınarak, ekstraksiyon süresi 30 dakika alınarak ve çözücü olarak kloroform kullanılarak incelenmiştir. Sulu çözeltideki Co(II) çözeltisinin pH'ı 3,7-12 aralığında değiştirilerek pH'ın ekstraksiyon üzerine etkisi incelenmiştir. Ortamın pH'ını ekstraksiyon süresince sabit tutabilmek için asetik asit, fosforik asit, borik asit ve bunların tuzlarından hazırlanan tampon çözeltileri kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 3.31 ve Şekil 3.26'da verilmiştir. Co(II) ekstraksiyonunun pH 8,7-11 aralığında yaklaşık olarak kantitatif olduğu Şekil 3.26'dan da görülmektedir. Co(II)'nin ekstraksiyon deneyleri aksi söylenmediği sürece pH 9 da yapılmıştır.

Çizelge 3.31 Co(II)'nin ekstraksiyonununun pH ile değişimi (n=3)

pH	%E
3,7	0
4,8	0
5,8	30,0
6,7	54,0
8,6	100,0
8,9	97,0
9,6	99,0
10,8	95,7
12,0	92,0

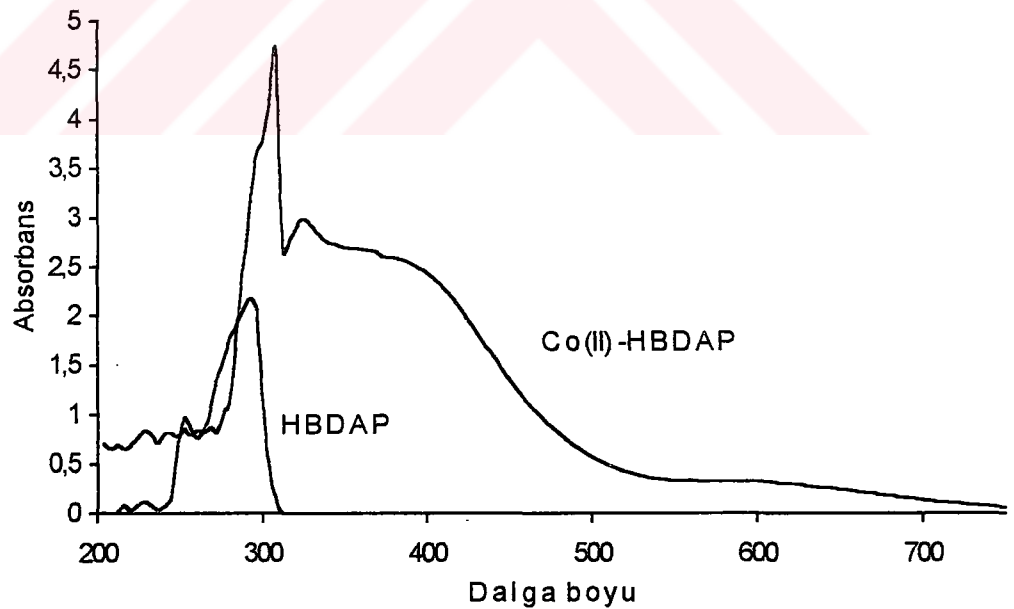


Şekil 3.26 Co(II)'nin HBDAP ile ekstraksiyonununun pH ile değişimi

3.4.2 Co(II)'nin HBDAP ile Spektrofotometrik Tayini

3.4.2.1 Spektrofotometrik Tayin İçin Uygun Dalga Boyunun Seçimi

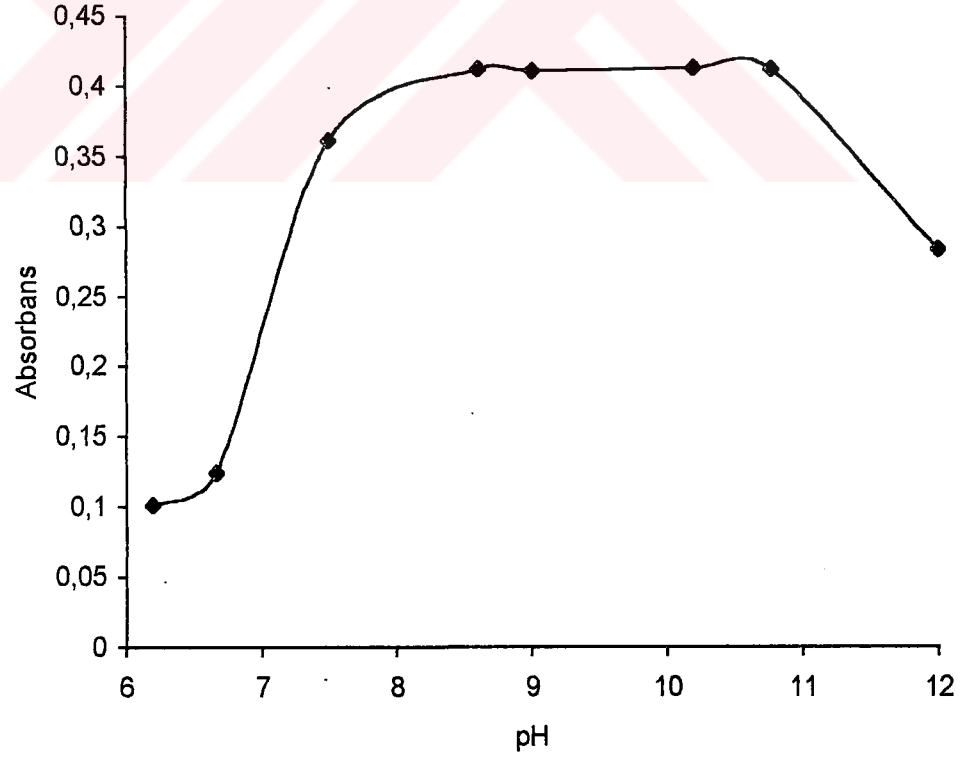
Co (II)'nin spektrofotometrik olarak tayininde uygun dalga boyunu seçebilmek için 10^{-4} M Co , 0,1 M KCl, pH 9'da, 10^{-3} M HBDAP, 25°C da ve 30 dakikalık ekstraksiyon süresi kullanılmıştır. Ligand (HBDAP) ve Co(II)-HBDAP kompleksinin absorpsiyon spektrumları Şekil 3.27'de verilmiştir. Co(II)'nin spektrofotometrik ölçümleri için 370 nm dalga boyu seçilmiştir. Sulu çözeltinin pH'ı ile ligandın absorbansının değişimi grafiği (Çizelge 3.32 ve Şekil 3.28) verilmiştir. Co(II)-HBDAP kompleksinin absorbansı üzerine sulu çözeltinin pH'ının etkisini incelemek için 0,1 M KCl, farklı pH'taki tampon çözeltiler, 10^{-3} M HBDAP kullanılmıştır. Co(II) kompleksinin absorbans-pH grafiği (Şekil 3.28) absorbansın pH 8'den pH 9'a kadar önemli miktarda arttığını, pH 9 ve 11 arasında sabit kaldığını ve daha sonra yavaş yavaş azaldığını göstermektedir.



Şekil 3.27 Ligand (HBDAP) ve Co(II)-HBDAP kompleksinin absorpsiyon spektrumu

Çizelge 3.32 Co(II)-HBDAP kompleksinin absorbansının ekstraksiyon pH'ı ile değişimi (n=3)

pH	Absorbans
6,2	0,101
6,7	0,124
7,5	0,362
8,6	0,412
9,0	0,411
10,2	0,413
10,8	0,412
12,0	0,283



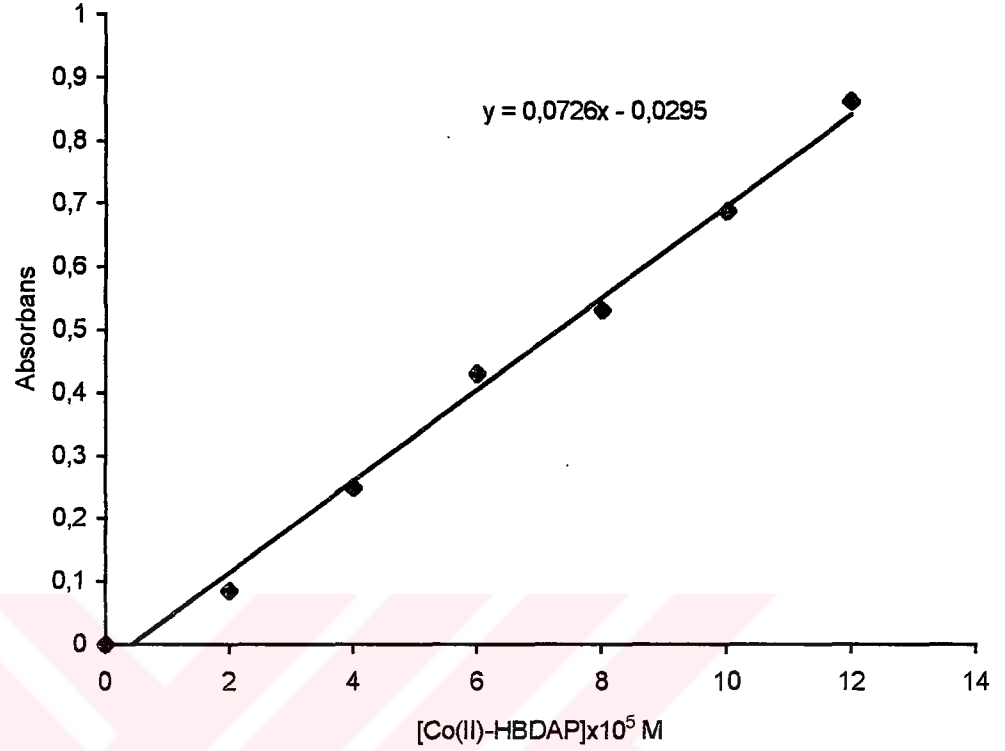
Şekil 3.28 Co(II)-HBDAP kompleksinin absorbansının pH ile değişimi

3.4.2.2 Kalibrasyon Eğrisinin Oluşturulması

Co(II)'nin spektrofotometrik olarak tayini için HBDAP'nin uygulanabilirliğinin incelendiği deneylerde 5×10^{-5} - $2,4 \times 10^{-4}$ M aralığındaki Co(II) çözeltileri, pH 9 tamponu, 10^{-3} M HBDAP, 0,1 M KCl kullanılmıştır. Co(II) derişimine karşı organik fazın absorbansı grafiğe geçirilerek kalibrasyon eğrisi çizilmiştir (Çizelge3.33 ve Şekil 3.29). Elde edilen kalibrasyon grafiği verilen aralıkta orijinden geçen doğrudur.

Çizelge 3.33 Co(II) için kalibrasyon değerleri (n=6)

[Co-HBDAP]	Absorbans (370 nm)
0	0
2×10^{-5}	0,085
4×10^{-5}	0,251
6×10^{-5}	0,430
8×10^{-5}	0,529
10×10^{-5}	0,686
12×10^{-5}	0,861



Şekil 3.29 Co(II)'nin kalibrasyon grafiği

3.4.2.3 Spektrofotometrik Tayin Yöntemine Yabancı İyonların Etkisi

7,07 mgL⁻¹ Co(II) ve değişik derişimlerde Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, Ba²⁺, CO₃²⁻, I⁻, F⁻, NH₄⁺, tartarat iyonu, Fe³⁺, Cr³⁺, Al³⁺, Zn²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺, Mn²⁺, Pb²⁺ çözeltileri ve 10⁻³ M HBDAP kullanılmıştır. Çizelge 3.34' den de görüldüğü gibi HBDAP ile Co²⁺ tayinine Al³⁺, CO₃²⁻, Cr³⁺, Cu²⁺, Fe³⁺, Mn²⁺ şiddetli girişim yapar. Cd²⁺ ve Pb²⁺ 200 ppm'den sonra, sitrat 75 ppm'den sonra, Ni²⁺ 20 ppm'den sonra girişim yapar.

Çizelge 3.34 HBDAP ile Co(II) tayinine yabancı iyonların etkisi (n=3)

İyon	İlave edilmiş miktar (mg/L)	Bulunan Co ²⁺ miktarı (mg/L)	% Hata
Yok	-	7,07	0
F ⁻	1000	7,19	1,66
C ₄ H ₄ O ₆ ²⁻	1000	7,00	-0,99
Zn ²⁺	1000	7,19	1,66
Na ⁺	1000	7,06	-0,14
NH ₄ ⁺	1000	7,19	1,66
I ⁻	1000	7,07	0
SCN ⁻	1000	7,01	-0,85
K ⁺	1000	7,07	0
NO ₃ ⁻	1000	7,07	0
Cl ⁻	1000	7,07	0
Ba ²⁺	750	7,07	0
Mg ²⁺	750	7,06	-0,14
Br ⁻	750	7,08	0,17
Ca ²⁺	750	7,19	1,66
SO ₄ ²⁻	750	7,25	2,55
Cd ²⁺	200	6,96	-1,56
Pb ²⁺	200	6,95	-1,70
Sitrat iyonu	75	7,18	1,56
Ni ²⁺	20	7,09	0,28
Cu ²⁺	5	7,36	4,10
Fe ³⁺	5	7,3	3,20
CO ₃ ²⁻	3	6,95	-1,70
EDTA	3	7,01	-0,85
Mn ²⁺	1	7,66	8,30
Al ³⁺	1	5,77	-18,4
Cr ³⁺	1	5,09	-58,0

3.4.2.4 Spektrofotometrik Yöntemle Örnek Analizleri

Önerilmiş yöntem Vitamin B12 örneklerinde Co(II) tayini için uygulanmıştır. Bölüm 2.2.2.4'de anlatıldığı şekilde hazırlanan örnek çözeltileri pH 9'da 10^{-3} M HBDAP ile ekstrakte edilmiş ve spektrofotometrik yöntem ile kobalt miktarı tayin edilmiştir (Çizelge 3.35). Örneklerdeki Co(II) tayini sonuçları 5 paralel analizin ortalaması olarak verilmiştir. Aynı örnekler standart katma yöntemi kullanılarak FAAS ile de analiz edilmiştir.

Çizelge 3.35 Vitamin B12 örneklerinde Co(II) analizi (n=3)

Örnek	Önerilen Spektrofotometrik Yöntem	FAAS	Sertifeye edilen
Nuritrex B12 (mg Co)	$0,0449 \pm 3,087 \times 10^{-3}$	$0,0442 \pm 2,76 \times 10^{-3}$	0,0438
Dovex (mg Co)	$0,0445 \pm 1,74 \times 10^{-4}$	$0,0446 \pm 1,41 \times 10^{-3}$	0,0438
Tribexol (mg Co)	$0,0439 \pm 2,01 \times 10^{-3}$	$0,0441 \pm 4,08 \times 10^{-4}$	0,0438

3.4.3 Ekstrakte Edilmiş Türlerin Stokiyometrisinin Belirlenmesi

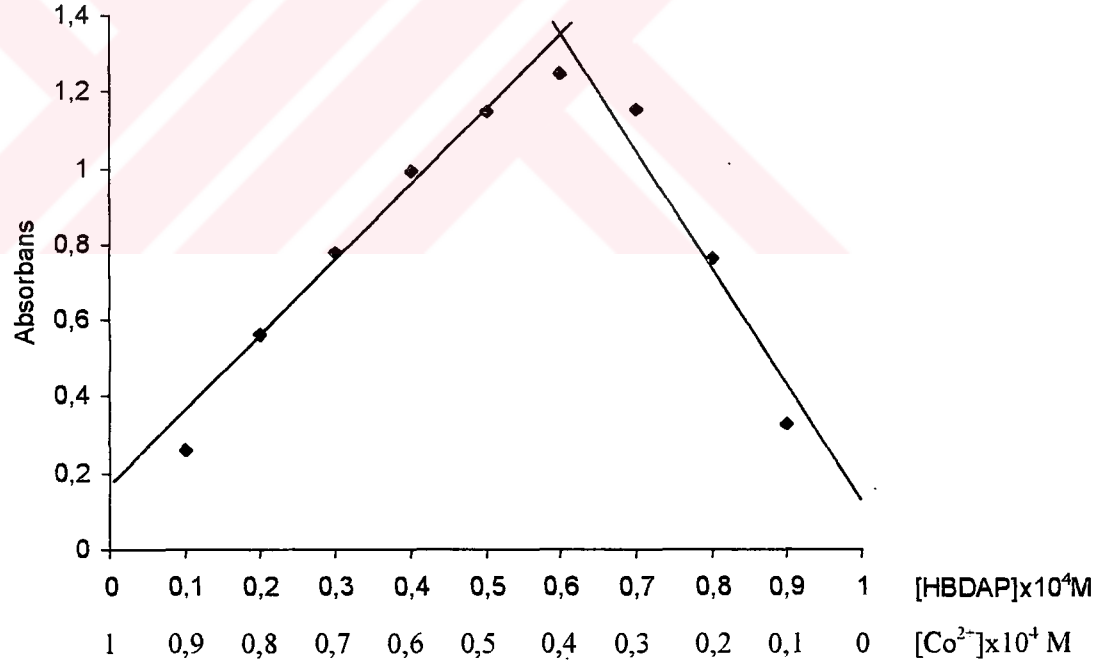
Bu amaçla kullanılan yöntemler Job yöntemi ve eğim oranları yöntemi ve grafiksel yöntemdir.

3.4.3.1 Job Yöntemi

10^{-3} M HBDAP ve 10^{-3} M Co(II) çözeltileri Job yönteminde kullanılmıştır. 370 nm dalga boyunda Job yöntemi uygulanmış ve Co(II) ve HBDAP derişimlerine karşı okunan absorbans değerleri grafiğe geçirilmiştir. Grafikten de görüldüğü gibi maksimum absorbans değerine $2/3$ Co(II)/HBDAP oranında ulaşılmıştır. Bu bize Co(II) ve ligandın kompleks stokiyometrisini vermektedir (Çizelge 3.36 ve Şekil 3.30). Elde edilen grafikten görüldüğü gibi Co/HBDAP oranı $2/3$ tür.

Çizelge 3.36 Job yöntemi sonuçları (n=3)

[L] $\times 10^3$ M	[Co(II)] $\times 10^3$ M	Absorbans (370 nm)
0,1	0,9	0,264
0,2	0,8	0,565
0,3	0,7	0,780
0,4	0,6	0,990
0,5	0,5	1,148
0,6	0,4	1,249
0,7	0,3	1,156
0,8	0,2	0,762
0,9	0,1	0,328



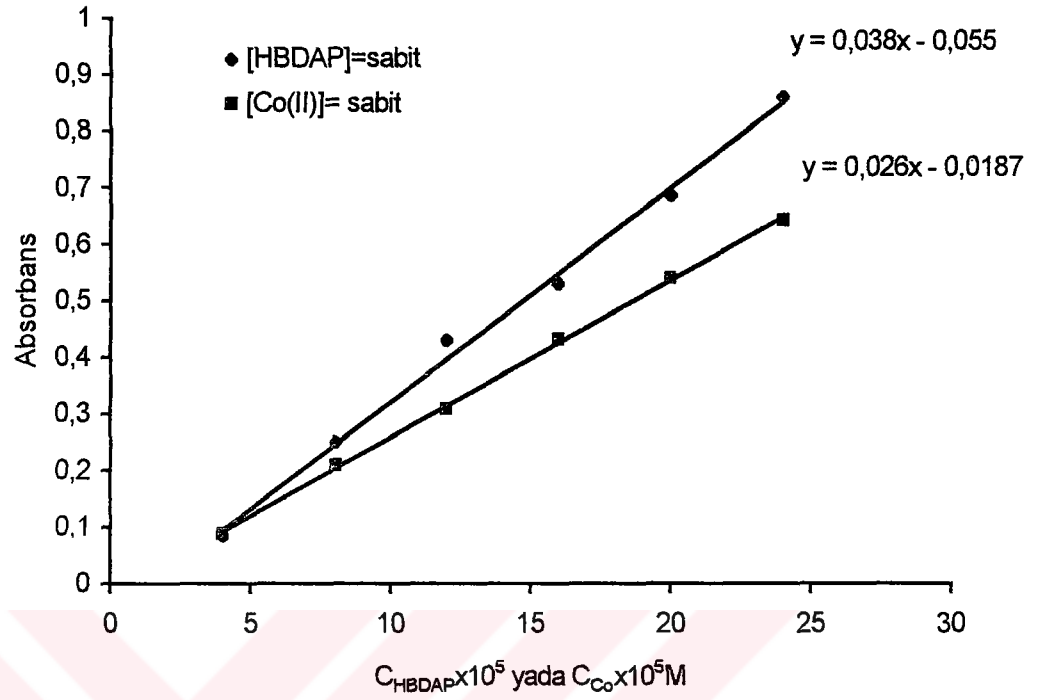
Şekil 3.30 Co(II) kompleksi için Job yönteminin uygulanması

3.4.3.2 Eğim Oranları Yöntemi

10^{-3} M Co(II) içeren sulu çözeltiler ile 4×10^{-5} - 24×10^{-5} M aralığındaki HBDAP çözeltileri ekstrakte edilmiştir. Organik fazın absorbansı HBDAP derişimine karşı grafiğe geçirilmiştir (Çizelge 3.37 ve Şekil 3.31). Aynı şekilde HBDAP derişimide 10^{-3} M da sabit tutularak Co(II) derişimi 4×10^{-5} - 24×10^{-5} aralığında değiştirilmiştir ve organik fazın absorbansı 370 nm'de okutulmuştur. Eğim oranları yöntemi de kompleks stokiyometrisinin $\text{Co}^{2+} / \text{HBDAP}$ 2/3 olduğunu doğrulamaktadır.

Çizelge 3.37 Eğim oranı yöntemi sonuçları

[Co(II)]	[HBDAP]	Absorbans (370 nm)
4×10^{-5}	10^{-3}	0,085
8×10^{-5}	10^{-3}	0,251
12×10^{-5}	10^{-3}	0,430
16×10^{-5}	10^{-3}	0,530
20×10^{-5}	10^{-3}	0,686
24×10^{-5}	10^{-3}	0,861
10^{-3}	4×10^{-5}	0,088
10^{-3}	8×10^{-5}	0,209
10^{-3}	12×10^{-5}	0,310
10^{-3}	16×10^{-5}	0,433
10^{-3}	20×10^{-5}	0,540
10^{-3}	24×10^{-5}	0,643



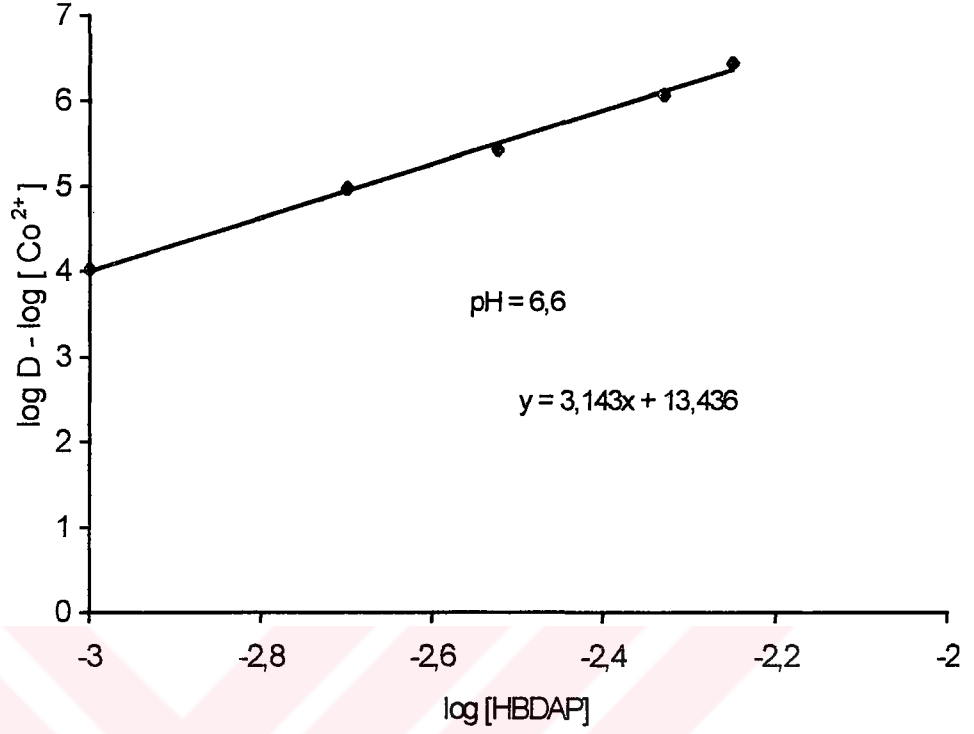
Şekil 3.31 Co(II) kompleksi için eğim oranları yöntemi

3.4.3.3 Grafiksel Yöntem

Sabit pH 6,6 da 10^{-4} M Co(II) içeren sulu çözeltiler ile $10^{-3} - 5,5 \times 10^{-3}$ M HBDAP içeren organik çözeltiler ekstrakte edilmiştir. Co(II) çözeltisinin derişimi FAAS ile ölçülerek dağılma oranı hesaplanmıştır. $\log D - \log[\text{Co(II)}]'$ ye karşı \log HBDAP grafiğe geçirilmiştir (Çizelge 3.38 ve Şekil 3.32).

Çizelge 3.38 $\log [\text{HBDAP}]'$ ye karşı $\log D - \log [\text{Co}^{2+}]$ değerleri (n=3)

$\log D$	$\log [\text{Co}^{2+}]$	$\text{Log}D - \log[\text{Co}^{2+}]$	$\text{Log}[\text{HBDAP}]$
-0,193	-4,215	6,441	-3
0,421	-4,560	6,069	-2,699
0,673	-4,756	5,430	-2,523
1,014	-5,054	4,981	-2,333
1,207	-5,234	4,023	-2,25



Şekil 3.32 Co(II) kompleksinin ekstraksiyon sabitinin grafiksel hesaplanması

3.4.4 Co(II)'nin Önderiştirilmesi ve FAAS ile Tayini

Sulardaki eser Co(II)'nin FAAS ile tayini için geliştirilen önderiştirme yönteminde 0,1886 ppm Co(II), 10⁻³ M HBDAP, 0.1 M KCl, farklı derişimlerdeki HCl, HNO₃, H₂SO₄ kullanılmıştır. Çizelge 3.39'da görüldüğü gibi %3'lük HCl ve %10'luk HNO₃ kullanarak en yüksek geri kazanım değerleri elde edilmiştir.

Çizelge 3.39 Sıyırma verimi üzerine farklı asitlerin etkisi (n=6)

% Asit	HCl			H ₂ SO ₄			HNO ₃		
	3%	5%	10%	5%	10%	20%	5%	10%	20%
Bulunan µg	18,86	18,52	14,91	10,36	9,80	10,96	17,94	19,05	18,7
%R	99,9	98,2	79,1	54,9	51,9	58,1	95,1	101,0	99,5

3.4.4.1 Önderiştirme Yönteminin Atık Sulara Uygulanması

Geliştirilen yöntem farklı fabrikalardan alınan ve Bölüm 2.2.2.4'de belirtildiği şekilde hazırlanan atık sulara da uygulanmıştır. Bu deneylerde 10^{-3} M HBDAP, %10'luk HNO_3 , KCl ve pH 9 tamponu kullanılmıştır. Geri kazanım miktarını hesaplayabilmek için 100 ml'lik örneklere $18,86\mu\text{g}$ Co(II) ilave edilerek aynı yöntem tekrarlanmıştır. Sıyrılan asit çözeltisi içindeki Co(II) miktarı FAAS ile standart katma yöntemini kullanarak ölçülmüş ve geri kazanım yüzdesi hesaplanmıştır (Çizelge 3.40).

Çizelge 3.40 Önderiştirme yönteminin atık sulara uygulanması (n=6)

Atık Su örnekleri	İlave edilen $\mu\text{g/ml}$	Bulunan $\mu\text{g/ml}$	Geri kazanılan	% Geri kazanım	% RSI
Dede halı	-	0,064	-	-	1,2
	0,1886	0,243	0,179	94,9	2,4
Sülfürik asit fabrikası	-	1,750	-	-	2,8
	0,1886	1,939	0,189	100,2	3,0
Deri fabrikası I	-	0,031	-	-	0,8
	0,1886	0,209	0,178	94,4	1,2
Deri fabrikası II	-	0,068	-	-	0,4
	0,1886	0,240	0,172	91,1	2,4
Borik asit fabrikası	-	0,052	-	-	1,7
	0,1886	0,245	0,193	102,0	1,9

3.4.4.2 Önderiştirme Yöntemine Yabancı İyonların Etkisi

Sularda eser miktarda bulunan Co(II)'nin bu yöntemle önderiştirilerek FAAS ile tayini üzerine yabancı iyonların etkisini araştırmak için 100 ml örnekte 5,9 ppm Co(II) ve farklı derişimlerde Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Ba^{2+} , CO_3^{2-} , I^- , F^- , NH_4^+ , tartarat iyonu, Fe^{3+} , Cr^{3+} , Al^{3+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Pb^{2+} metallerinin ikili karışımlarını içeren örnekler kullanılmış ve bu iyonların bu yöntemle girişim etkileri araştırılmıştır. Girişim yapıcı iyonlar 100 ppm Al^{3+} , 100 ppm Cr^{3+} ve 250 ppm Fe^{3+} dür.

3.5 HBDAP ile Fe(III) Tayini ve Fe(II)-Fe(III) Türlendirmesi

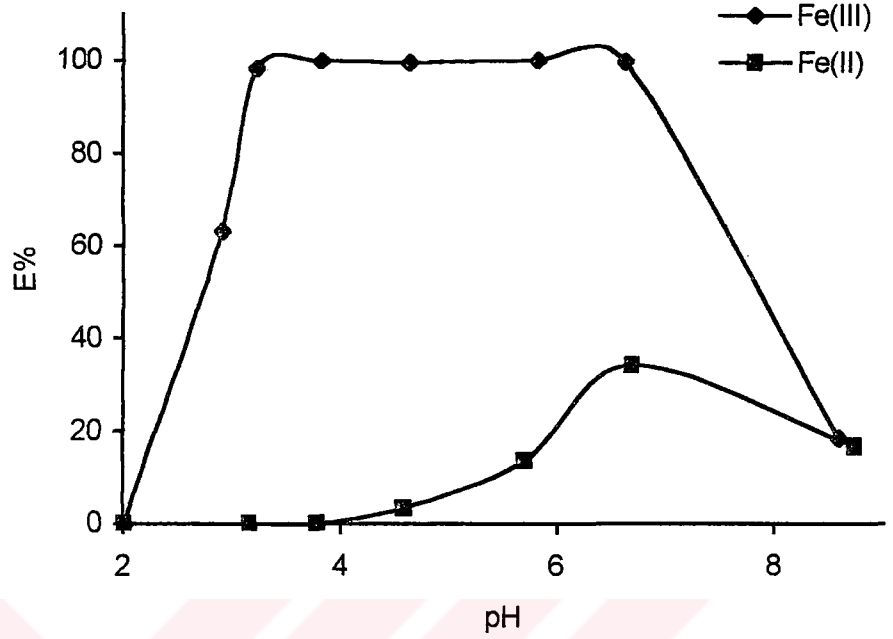
Fe(III) iyonu pH 3-7 aralığında HBDAP ile ekstrakte edilebilen kırmızı renkli kompleks oluşturmaktadır. Bu nedenle demirin diğer metal iyonlarının bulunduğu bir ortamda spektrofotometrik tayini çalışmaları yapılmıştır. Deneylerde çözücü olarak kloroform, iyon şiddeti ayarlamak için 0,1 M NaClO₄, ekstraksiyon zamanı olarak 30 dakika ve sıcaklık 25°C seçilmiştir.

3.5.1 Fe(III)-HBDAP Kompleksinin Ekstraksiyonu Üzerine pH'ın Etkisi

Fe(III) ekstraksiyonu üzerine sulu çözeltinin pH'ının etkisi 10⁻⁴ M Fe(III), 10⁻³ M HBDAP, 0,1 M NaClO₄ ortamında, 25°C da, A/O 1/1 alınarak, ekstraksiyon süresi 30 dakika alınarak ve çözücü olarak kloroform kullanılarak incelenmiştir. Sulu çözeltideki Fe(III) ve Fe(II) çözeltilerinin pH'ı 3-9 aralığında değiştirilerek pH'ın ekstraksiyon üzerine etkisi incelenmiştir. Ortamın pH'ını ekstraksiyon süresince sabit tutabilmek için asetik asit, fosforik asit, borik asit ve bunların tuzlarından hazırlanan tamponlar kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 3.41 ve Şekil 3.33'de verilmiştir. Fe(III) ekstraksiyonunun pH 3-7 aralığında yaklaşık olarak kantitatif olduğu, Fe(II) ekstraksiyonunun ise en fazla pH 7 de % 30 civarında olduğu görülmektedir. Fe(III)'ün spektrofotometrik tayini pH 3,75 de yapılmıştır.

Çizelge 3.41 HBDAP ile Fe(III) ve Fe(II) nin ekstraksiyonunda pH'ın etkisi (n=3)

Fe(III)		Fe(II)	
pH	%E	pH	%E
2,0	0	2,0	0
2,9	63,1	3,2	0
3,2	98,3	3,8	0
3,8	99,9	4,6	3,3
4,6	99,5	5,7	13,7
5,8	100,0	6,7	34,2
6,6	99,7	8,4	16,7
8,6	18,3		

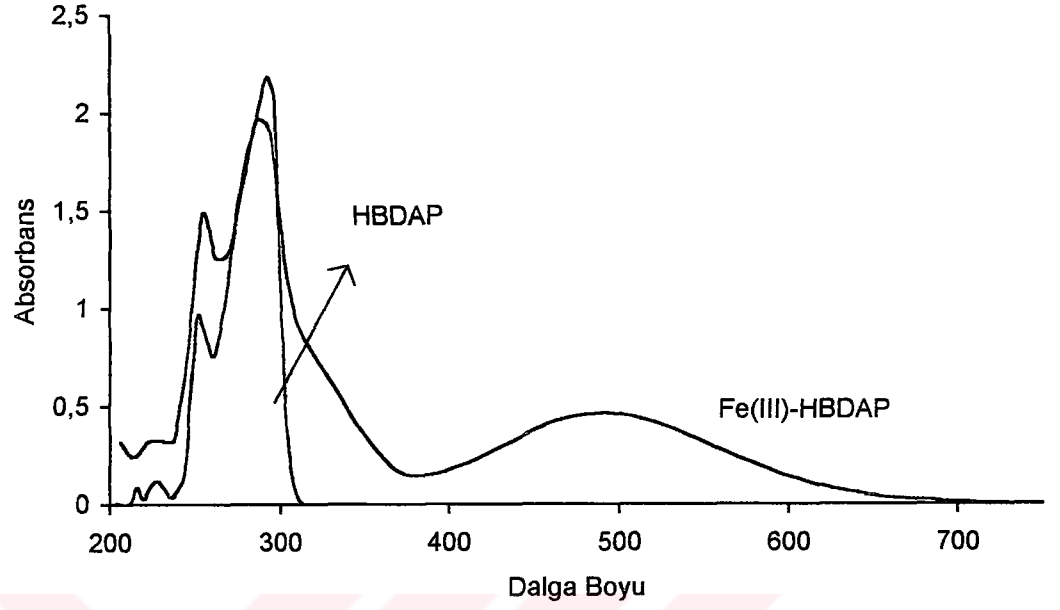


Şekil 3.33 Fe(II) ve Fe(III) iyonlarının pH ile ekstraksiyon verimlerinin değişimi

3.5.2 Fe(III)'ün HBDAP ile Spektrofotometrik Tayini

3.5.2.1 Spektrofotometrik Tayin İçin Uygun Dalga Boyunun Seçimi

Fe(III)'ün spektrofotometrik olarak tayininde dalga boyunu seçebilmek için 10^{-4} M Fe(III), 0,1 M NaClO₄, pH 3,75'de, 10^{-3} M HBDAP, 25°C da ve 30 dakikalık ekstraksiyon süresi kullanılmıştır. Ligand (HBDAP) ve Fe(III)-HBDAP kompleksinin absorpsiyon spektrumları Şekil 3.34'de verilmiştir. Fe(III)'ün spektrofotometrik ölçümleri için 500 nm dalga boyu seçilmiştir. Fe(III) ekstraktantının zamanla kararlılığını incelemek için 5 gün kapalı cam tüp içinde tutarak ara ara absorbans ölçümü alınmış ve absorbansın bu zaman içinde değişmediği görülmüştür.



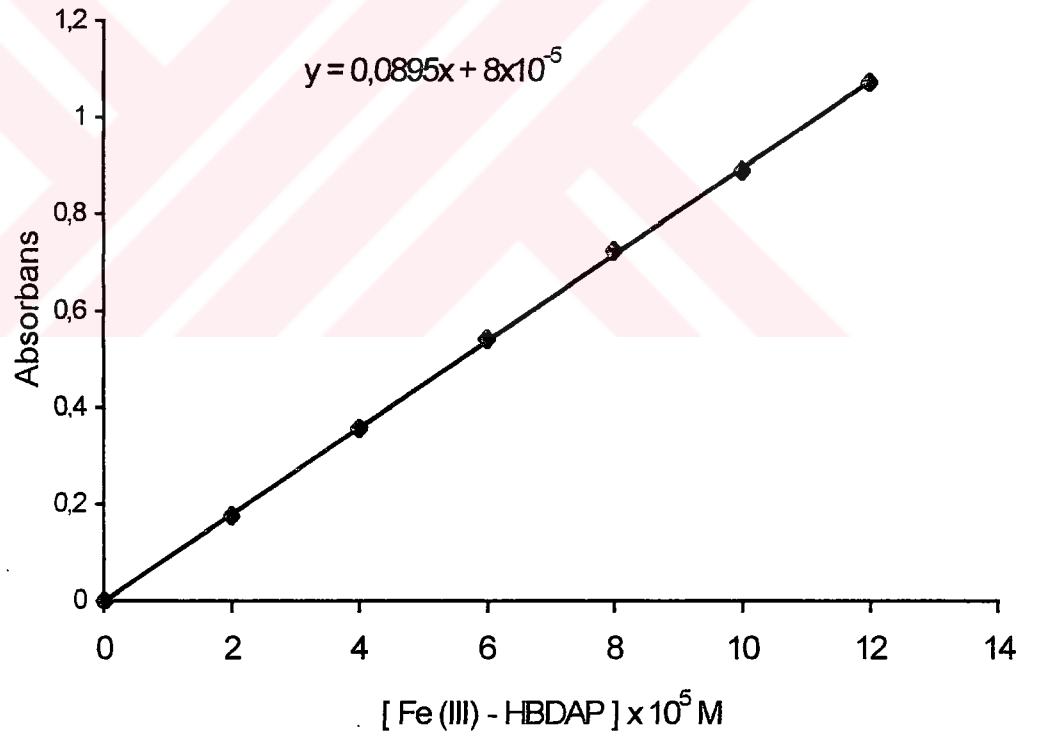
Şekil 3.34 HBDAP ve Fe(III)-HBDAP kompleksinin spektrumları

3.5.2.2 Kalibrasyon Eğrisinin Oluşturulması

Fe(III)'ün spektrofotometrik olarak tayini için HBDAP'nin uygulanabilirliğinin araştırıldığı deneylerde 5×10^{-5} - $2,4 \times 10^{-4}$ M aralığındaki Fe(III) çözeltileri, pH 3,75'de, 10^{-3} M HBDAP, 0,1 M NaClO₄ kullanılmıştır. Fe(III) derişimine karşı organik fazın absorbansı grafiğe geçirilerek kalibrasyon eğrisi çizilmiştir (Çizelge 3.42 ve Şekil 3.35). 500 nm de elde edilen kalibrasyon grafiği verilen aralıkta orijinden geçen doğrudur.

Çizelge 3.42 Fe(III) için kalibrasyon değerleri (n=6)

[Fe(III)-HBDAP]	Absorbans (500 nm)
0	0,000
2×10^{-5}	0,176
4×10^{-5}	0,356
6×10^{-5}	0,541
8×10^{-5}	0,724
10×10^{-5}	0,889
12×10^{-5}	1,072



Şekil 3.35 Fe(III)'ün kalibrasyon grafiği

3.5.2.3 Spektrofotometrik Tayin Yöntemine Yabancı İyonların Etkisi

5,585 mgL⁻¹ Fe(III) ve değişik derişimlerde Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Cl⁻, NO₃⁻, SO₄⁻², Ba²⁺, CO₃⁻², I⁻, F⁻, NH₄⁺, tartarat iyonu, Co²⁺, Cr³⁺, Al³⁺, Zn²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺, Mn²⁺, Pb²⁺ çözeltileri, 10⁻³ M HBDAP kullanılmıştır. HBDAP ile Fe(III) tayinine Cu²⁺ şiddetli girişim yapar. Cr³⁺ 80 ppm'den sonra, F⁻ ve tartarat anyonu 40 ppm'den sonra ve sitrat anyonu da 15 ppm'den sonra girişim yapar. Çizelge 3.43'den de görüldüğü gibi demir tayinine girişim yapan iyon sayısı oldukça azdır. Bu da yöntemin sunduğu bir avantajdır.

Çizelge 3.43 5,59 mgL⁻¹ Fe(III) tayini üzerine yabancı iyonların etkisi (n=3)

İyon	İlave edilmiş miktar (mg/L)	Bulunan Fe ³⁺ miktarı (mg/L)	% Hata
Yok	-	5,58	0
Zn ²⁺	1000	5,70	2,06
Na ⁺	1000	5,60	0,27
NH ₄ ⁺	1000	5,76	3,13
I ⁻	1000	5,69	1,90
SCN ⁻	1000	5,61	0,45
K ⁺	1000	5,59	0
NO ₃ ⁻	1000	5,59	0
Cl ⁻	1000	5,59	0
Ba ²⁺	1000	5,62	0,68
Mg ²⁺	1000	5,56	-0,54
Br ⁻	1000	5,73	2,65
Ca ²⁺	1000	5,58	-0,09
SO ₄ ²⁻	1000	5,48	-1,88
Cd ²⁺	1000	5,70	2,06
Pb ²⁺	1000	5,45	-2,41
Ni ²⁺	1000	5,66	1,34
Co ²⁺	1000	5,67	1,52
CO ₃ ²⁻	1000	5,72	2,42
Mn ²⁺	1000	5,65	1,16
Al ³⁺	1000	5,69	1,88
Cr ³⁺	80	5,55	-0,62
F ⁻	40	5,59	0,02
C ₄ H ₄ O ₆ ²⁻	40	5,34	-4,45
Sitrat iyonu	15	5,54	-0,80
Cu ²⁺	2	5,89	5,50
EDTA	1	5,49	-1,75

3.5.2.4 Fe(III) Tayinine Fe(II)'nin Etkisi

5,585 ppm Fe(III) ve değişen miktarlarda Fe(II) (5,585-44,6 ppm) içeren çözeltiler ile pH 3,75'de, 0,1 M NaClO₄ ortamında, 10⁻³ M HBDAP ile ekstraksiyonlar yapılmıştır. Çözeltilerin absorbands değerinin Fe(II) derişimi ile değişmediği gözlenmiştir. Sonuçlar Çizelge 3.44'de verilmiştir.

Çizelge 3.44 Fe(III) çözeltilerinin absorbandsı üzerine Fe(II) iyonunun etkisi (n=6)

İlave edilen Fe(II) miktarı (ppm)	Ortalama Absorbans
-	0,453
5,59	0,458
11,17	0,455
33,51	0,449
44,68	0,451

3.5.2.5 Spektrofotometrik Yöntemle Örnek Analizleri

Önerilmiş yöntem Fe(III) içeren farklı örneklerin analizi için uygulanmıştır. Bölüm 2.2.2.4'de anlatıldığı şekilde hazırlanan örnek çözeltileri pH 3,75'de, 10⁻³ M HBDAP ile ekstrakte edilmiştir. Toprak ve maden örneklerinin spektrofotometrik yöntemle elde edilen sonuçları, FAAS ile bu örneklerin analizinden elde edilen sonuçlarla karşılaştırılmıştır (Çizelge 3.45). Su örneklerinde ise geliştirilen spektrofotometrik yöntem ile Fe(II)-Fe(III) türlendirme çalışması yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar 1-10 fenantrolin [98] yönteminden elde edilen sonuçlarla karşılaştırılmıştır (Çizelge 3.46). Örneklerdeki Fe(III) tayini sonuçları 6 paralel analizin ortalaması olarak verilmiştir.

Çizelge 3.45 Toprak ve maden örneklerinden ekstraksiyon ve FAAS yöntemiyle elde edilen Fe(III) miktarının sonuçları (n=6)

Örnek	Önerilen Spektrofotometrik Yöntem		FAAS	
	Ortalama	Standart Sapma	Ortalama	Standart Sapma
Pb Madeni(g Fe/g)	0,12	0,03	0,12	0,02
Arseno Pirit (g Fe /g)	0,367	0,002	0,367	0,01
Manyetit (g Fe/g)	0,66	0,02	0,66	0,05
Toprak 1 (mg Fe/g)	20,43	0,45	20,95	0,65
Toprak 2 (mg Fe /g)	9,18	0,48	9,22	0,33

Çizelge 3.46 Su örneklerinde ekstraksiyon ve 1,10 fenantrolin yöntemlerinden elde edilen Fe(II)-Fe(III) miktarlarının sonuçları (n=6)

Örnek	Önerilen Spektrofotometrik Yöntem		1,10 Fenantrolin	
	Fe(III) (ppb)	Fe(II) (ppb)	Fe(III) (ppb)	Fe(II) (ppb)
Deniz suyu	83,89 ± 5,2	7,32 ± 3,2	82,11 ± 4,85	6,29 ± 3,4
Çeşme suyu	50,00 ± 6,6	13,01 ± 3,3	54,97 ± 5,20	9,73 ± 2,5
Kuyu suyu	64,19 ± 0,92	19,53 ± 2,3	63,98 ± 0,81	19,10 ± 2,25

3.5.3 Ekstrakte Edilmiş Türlerin Stokiyometrisinin Belirlenmesi

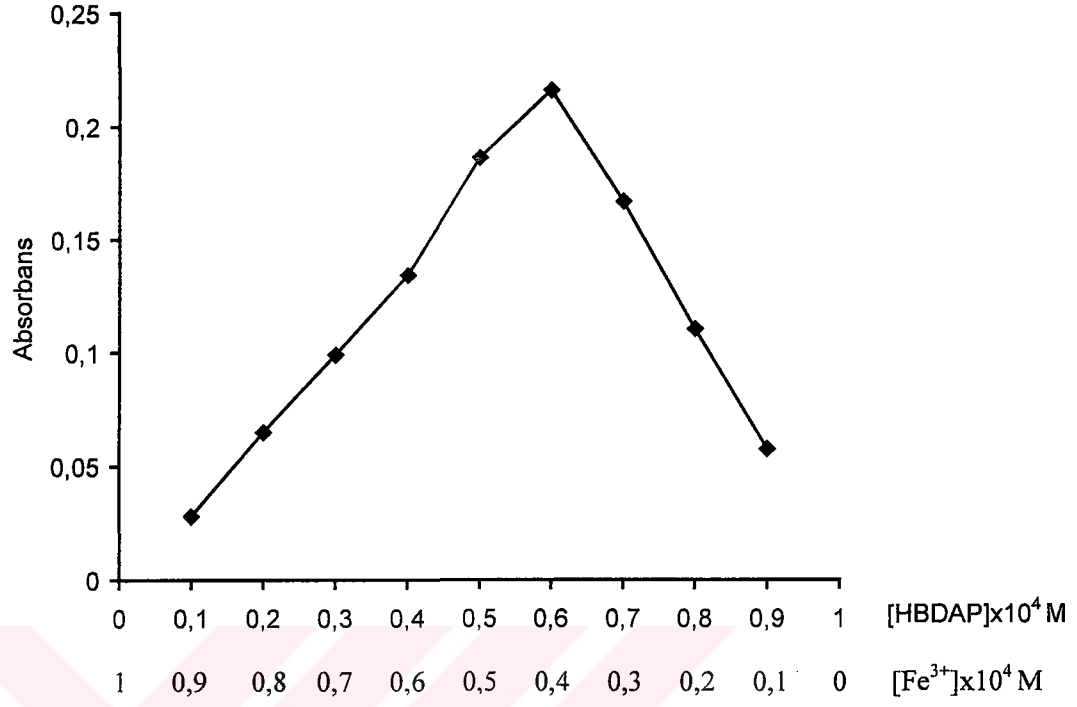
Bu amaçla kullanılan yöntemler Job yöntemi ve eğim oranları yöntemi ve grafiksel yöntemdir.

3.5.3.1 Job Yöntemi

10^{-4} M HBDAP ve 10^{-5} M Fe(III) çözeltileri Job yönteminde kullanılmıştır. 500 nm dalga boyunda Job yöntemi uygulanmış ve Fe(III) ve HBDAP derişimlerine karşı okunan absorbans değerleri grafiğe geçirilmiştir. Grafikten de görüldüğü gibi maksimum absorbans değerine $2/3$ Fe(III)/HBDAP oranında ulaşılmıştır. Bu da bize Fe(III) ve ligandın kompleks stokiyometrisini vermektedir (Çizelge 3.47 ve Şekil 3.36). Elde edilen grafikten görüldüğü gibi Fe(III) / HBDAP oranı $2/3$ tür.

Çizelge 3.47 Job yöntemi sonuçları (n=3)

[L] $\times 10^4$ M	[Fe(III)] $\times 10^4$ M	Absorbans (500 nm)
0,1	0,9	0,028
0,2	0,8	0,065
0,3	0,7	0,099
0,4	0,6	0,134
0,5	0,5	0,186
0,6	0,4	0,216
0,7	0,3	0,167
0,8	0,2	0,110
0,9	0,1	0,058



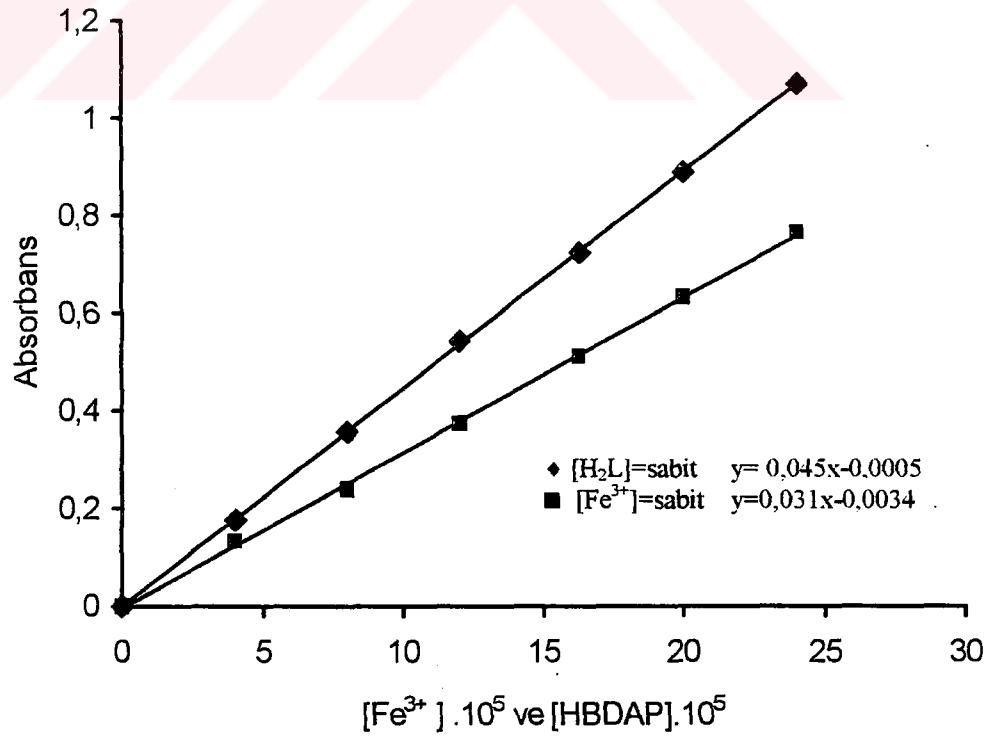
Şekil 3.36 Fe(III) kompleksi için Job yönteminin sonuçları

3.5.3.2 Eğim Oranları Yöntemi

10^{-3} M Fe(III) içeren sulu çözeltiler ile 4×10^{-5} - 24×10^{-5} M aralığındaki HBDAP çözeltileri ekstrakte edilmiştir. Organik fazın absorbansı HBDAP derişimine karşı grafiğe geçirilmiştir. Aynı şekilde HBDAP derişimide 10^{-3} M da sabit tutularak Fe(III) derişimi 4×10^{-5} - 24×10^{-5} M aralığında değiştirilmiş ve organik fazın absorbansı 500 nm de okutulmuştur. Eğim oranları yöntemi de kompleks stokiyometrisinin $Fe^{3+} / HBDAP$ 2/3 olduğunu doğrulamaktadır (Çizelge 3.48 ve Şekil 3.37) .

Çizelge 3.43 Eğim oranı yöntemi sonuçları (n=3)

[Fe(III)]	[HBDAP]	Absorbans (500 nm)
4×10^{-5}	10^{-3}	0,176
8×10^{-5}	10^{-3}	0,3557
12×10^{-5}	10^{-3}	0,541
16×10^{-5}	10^{-3}	0,724
20×10^{-5}	10^{-3}	0,889
24×10^{-5}	10^{-3}	1,072
10^{-3}	4×10^{-5}	0,132
10^{-3}	8×10^{-5}	0,240
10^{-3}	12×10^{-5}	0,375
10^{-3}	16×10^{-5}	0,510
10^{-3}	20×10^{-5}	0,632
10^{-3}	24×10^{-5}	0,765



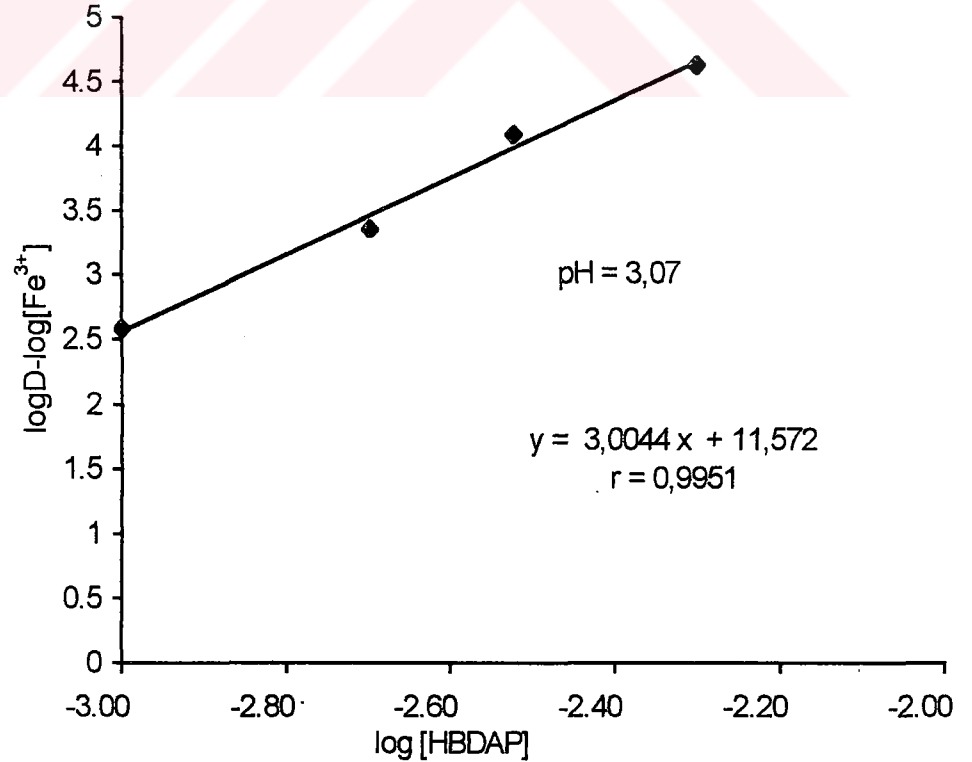
Şekil 3.37 Fe(III) kompleksi için eğim oranları yöntemi

3.5.3.3 Grafiksel Yöntem

Sabit pH 3,17 de 10^{-4} M Fe(III) içeren sulu çözeltiler ile 10^{-3} – 5×10^{-3} M HBDAP içeren organik çözeltiler ekstrakte edilmiştir. Fe(III) çözeltisinin derişimini FAAS ile ölçülerek dağılma oranı hesaplanmıştır. $\log D - \log [Fe^{3+}]$ 'a karşı \log HBDAP grafiğe geçirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 3.49 ve Şekil 3.38'de verilmiştir.

Çizelge 3.49 $\log [H_2L]$ 'ye karşı $\log D - \log [Fe]$ değerleri

$\log D$	$\log [Fe^{3+}]$	$\log D - \log [Fe^{3+}]$	$\log [HBDAP]$
-1,43	-4,01576	2,585757	-3
-0,7182	-4,07604	3,357836	-2,699
-0,1404	-4,23648	4,096078	-2,523
0,213	-4,42048	4,633483	-2,301



Şekil 3.38 Fe(III) kompleksinin ekstraksiyon sabitinin grafiksel hesaplanması

3.5.4 Fe(III)'ün Diğer Metal İyonlarından Ayrılması

Fe(III)'ün diğer metal iyonlarından ayrılması çalışması için 3,23, 3,82, 4,8, 5,7 ve 6,63 pH tamponları, 10^{-4} M Fe(III), Cu(II), Ni(II), Fe(II), Co(II), Mn(II), Zn(II), Pb(II) ve Cd(II) çözeltileri ve 10^{-2} M HBDAP kullanılmıştır. Çeşitli pH'lardaki Fe(III) için ayırma faktörleri ve ayırma hataları (E) Çizelge 3.50'de verilmiştir.

Çizelge 3.50 Fe(III) için pH a bağlı olarak ayırma faktörleri ve ayırma hataları
(n=3)

pH		Cu(II)	Ni(II)	Fe(II)	Co(II)	Mn(II)	Zn(II)	Pb(II)	Cd(II)
3,23	S _f	70	240,9	4717	615,2	114	∞	49,9	∞
	E	4,074	-0,017	-0,017	-0,017	0,011	-0,017	-0,017	-0,017
3,82	S _f	82,75	4174	26507	∞	13153	∞	24040	8299
	E	6,63	-0,001	-0,001	-0,001	0,07	-0,001	-0,001	-0,001
4,63	S _f	13,55	365,61	1572	21822	928,3	7465	611648	2036
	E	10,27	0,039	0,025	0,0027	0,22	0,0013	0,022	-0,005
5,72	S _f	10,2	371	586	956	897	6984	568561	1564
	E	10,74	0,055	0,1366	0,193	0,451	0,031	0,043	0
6,63	S _f	3,72	350	13,1	263	336,2	1718	2258	6,76
	E	10,94	0,253	0,34	0,34	0,67	0,48	0,062	0,123

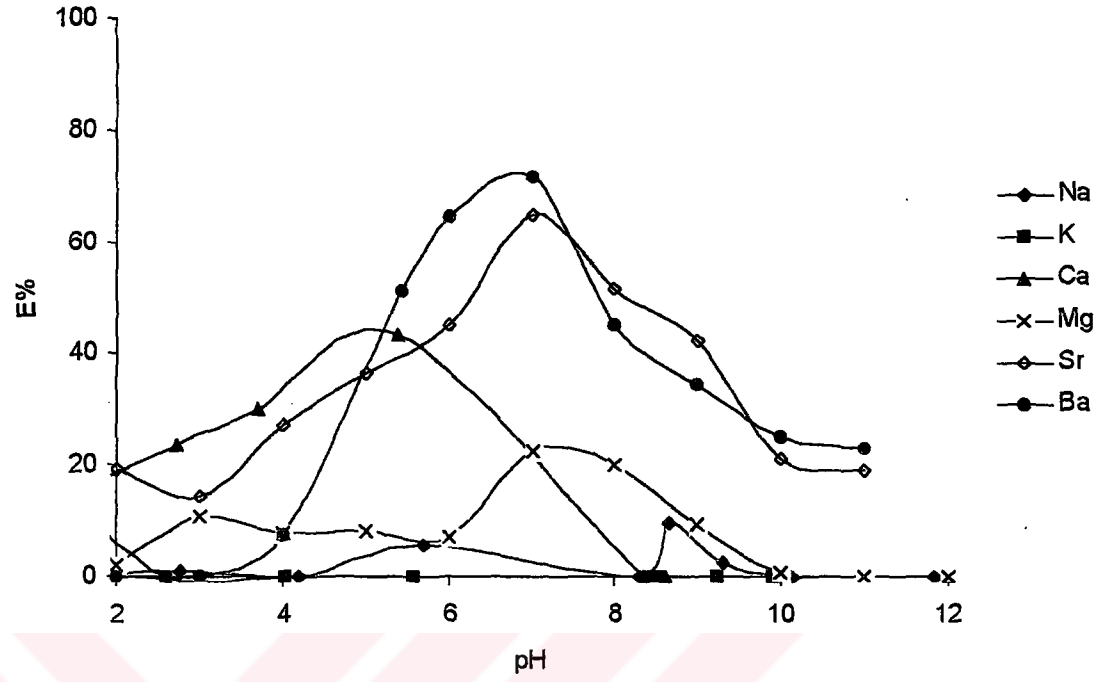
3.6 1A-2A Grubu Katyonlarının Ekstraksiyonu

Bu grup elementlerinden ve Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} elementlerinin HBDAP ile ekstraksiyonlarında pH'in etkisi 10^{-4} M Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , 10^{-3} M Ba^{2+} , 10^{-3} M HBDAP, 0,1 M KCl ortamında, 25°C da, A/O 1/1 alınarak, ekstraksiyon süresi 30 dakika alınarak ve çözücü olarak kloroform kullanılarak incelenmiştir. Sulu çözeltinin pH'ı 2-12 aralığında değiştirilerek pH'in ekstraksiyon üzerine etkisi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 3.51 ve Şekil 3.39'da verilmiştir.

Çizelge 3.51 Alkali metal iyonlarının HBDAP ile ekstraksiyonununun pH ile değişimi

(n=3)

Na^+		K^+		Ca^{2+}		Ba^{2+}		Mg^{2+}		Sr^{2+}	
pH	%E	pH	%E	pH	%E	pH	%E	pH	%E	pH	%E
2,8	1,2	2,6	0	2,7	14,1	2,1	0	2,9	10,6	2,1	19,2
4,2	0	4,0	0	3,7	23,8	3,0	0	4,3	7,9	2,9	14,2
5,7	5,7	5,6	0	5,4	30,1	4,3	7,6	4,6	8,3	4,3	27,2
8,3	0	8,4	0	8,4	43,3	5,4	51,3	5,7	7,0	4,6	36,6
8,7	9,6	8,5	0	8,6	0	6,0	64,6	7,0	22,7	5,7	45,0
9,3	2,7	9,2	0	9,2	0	7,0	71,5	8,3	20,0	7,0	64,8
10,1	0	9,9	0	9,9	0	8,3	45,0	9,0	9,3	8,3	51,6
11,8	0	12,0	0	12,0	0	9,0	34,3	9,9	0,6	9,0	42,2
						10,0	25,1			9,9	21,0
						11	23,0			11,0	19,0



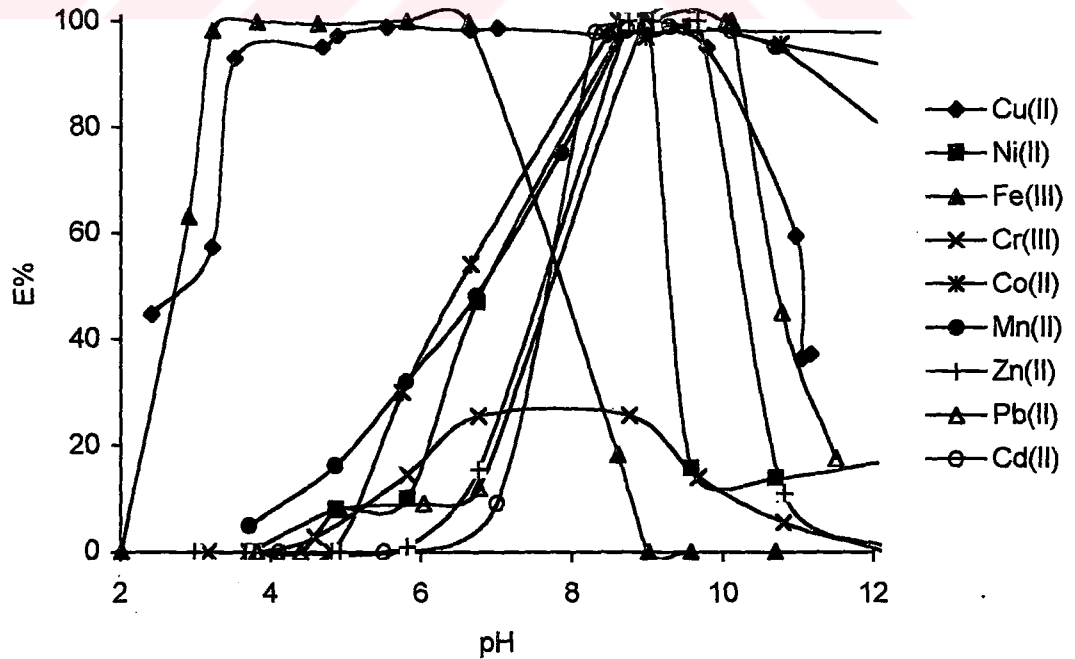
Şekil 3.39 Alkali metal iyonlarının HBDAP ile ekstraksiyonunun pH ile değişimi

3.7 Ağır Metal Katyonlarının Atık Sulardan Uzaklaştırılması ve Geri Kazanılması

Sulu çözeltilerde bulunan Cu(II), Ni(II), Co(II), Mn(II), Zn(II), Cr(III), Pb(II) ve Cd(II) elementlerinin HBDAP ile birlikte ekstraksiyonla geri kazanılması ve ön deriştirme üzerine yöntem geliştirilmiştir.

3.7.1 Ağır Metal Katyonlarının Ekstraksiyonu Üzerine pH'ın Etkisi

Ekstraksiyonlarda pH'ın etkisi 10^{-4} M Cu(II), Ni(II), Co(II), Mn(II), Zn(II), Cr(III), Pb(II) ve Cd(II), 10^{-2} M HBDAP, 0,1 M KCl ortamında, 25°C da, A/O 1/1 alınarak, ekstraksiyon süresi 30 dakika alınarak ve çözücü olarak kloroform kullanılarak incelenmiştir. Sulu çözeltinin pH'ı 2-12 aralığında değiştirilerek pH'ın ekstraksiyon üzerine etkisi incelenmiştir (Çizelge 3.52 ve Şekil 3.40). Bakır ekstraksiyonu pH 4-10 aralığında kantitatifdir. Ni(II), Co(II), Mn(II), Zn(II), Cd(II) ve Pb(II) ise pH 8'den sonra %99 civarında ekstrakte edilmektedir. Yedi metalin birlikte ekstraksiyonu için uygun pH olarak pH 8,7 seçilmiştir.



Şekil 3.40 Ağır metallerin ekstraksiyonununun pH ile değişimi

Çizelge 3.52 Cu(II), Mn(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II) ve Pb(II)'nin pH'a karşı %E değerleri (n= 3)

Cu ²⁺		Mn ²⁺		Co ²⁺		Ni ²⁺		Zn ²⁺		Cd ²⁺		Pb ²⁺	
pH	%E	pH	%E	pH	%E	pH	%E	pH	%E	pH	%E	pH	%E
3,5	57,4	3,7	5,0	3,7	0	3,7	0	2,9	0	4,1	0	3,8	0
4,7	93,0	4,9	16,1	4,8	0	4,9	8,0	3,8	0	5,5	0	4,4	0,1
4,9	95,1	5,8	32,0	5,8	30	5,8	10,0	4,9	0,1	7,0	9,0	4,9	8,0
5,6	97,2	6,7	48,0	6,7	54,0	6,7	46,9	5,8	1	8,3	97,9	6,0	9,0
6,7	99,3	7,9	75,0	8,6	100	8,7	99,7	6,8	15,3	8,7	98,6	6,8	12,0
7,0	98,2	8,7	98,1	8,9	97,0	9,0	100	8,8	100	9,3	98,9	9,0	100
8,5	98,6	9,0	99,5	9,6	99,0	9,6	15,8	9,1	100	10,1	98,1	10,0	100
9,0	97,4	9,6	99,1	10,8	95,7	10,7	13,8	9,7	100	12,4	97,9	10,1	100
9,8	97,8	10,7	95,1	12,0	92,0	12,0	16,8	10,8	11,0			10,8	45,0
10,9	94,9	12,0	81,0					12,2	1			11,5	17,5
11,0	59,4												

3.7.2 Ağır Metallerin Birlikte Önderiştirilmesi, Geri kazanılması ve FAAS ile Tayini

3.7.2.1 Sıyırıcı Asit Türünün Etkisi

Sulardaki eser ağır metallerin (Co(II), Mn(II), Zn(II), Cd(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II)) FAAS ile tayini için geliştirilen önderiştirme ve geri kazanım yöntemine organik fazı sıyırmak için kullandığımız asidin etkisi incelenmiştir. Bu deneyde 3,75 ppm Cd(II), 2,94 ppm Ni(II), 3,75 ppm Pb(II), 4 ppm Co(II), 2,75 ppm Mn(II), 3,75 ppm Cu(II) ve 3,3 ppm Zn(II) içeren 0,1 M KCl ortamında 100 ml sulu çözelti ve 10^{-2} M HBDAP kullanılmıştır. Farklı derişimlerdeki HCl, HNO₃, H₂SO₄ sıyırıcı asit olarak kullanılmıştır. Çizelge 3.53'de görüldüğü gibi %3'lük HCl ve %10'luk HNO₃ kullanarak en yüksek geri kazanım değerleri elde edilmiştir. %3'lük HCl kullanarak hazırlanan sentetik örnekte sıyırmamanın kaç adımda gerçekleştiğini bulmak içinde ayrıca deney yapılmış ve sulu çözeltideki metal iyonlarının büyük bir yüzdesinin ilk sıyırmada geri ekstrakte edildikleri bulunmuştur (Çizelge 3.54). %10'luk HNO₃ kullanarak ise Çizelge 3.53'de görüldüğü gibi tek adımda büyük ekstraksiyon verimi sağlanmıştır.

Çizelge 3.53 Metallerin sıyırılma yüzdesi üzerine sıyırıcı asidin etkisi (n=3)

Asit Cinsi	%	Cu(II)	Mn(II)	Zn(II)	Cd(II)	Co(II)	Ni(II)	Pb(II)
Sülfürik asit	5	98,8	83,0	100,0	75,0	62,0	87,8	89,0
	10	80,5	54,0	87,2	48,8	55,0	99,5	91,0
	20	61,3	44,0	72,2	43,0	49,0	100,0	75,8
Nitrik Asit	5	96,2	97,2	98,5	95,6	98,0	99,9	99,0
	10	99,9	101,0	100,0	98,9	99,9	100	99,9
	15	98,5	96,9	100,0	99,0	99,5	99,9	99,5
Hidroklorik Asit	3	100,0	80,5	92,1	88,0	100,0	100,0	99,9
	5	98,7	79,2	101,0	81,0	92,0	97,5	99,2
	10	96,5	70,8	100,0	80,7	85,0	95,0	98,5

Çizelge 3.54 %3'lük HCl ile sıyırma işlemi (n=3)

Metal iyonu	İlave Edilen (ppm)	1.Sıyırma %	2. Sıyırma %	3.Sıyırma %	4.Sıyırma %	Toplar %
Cd	3,75	88,0	6,21	2,64	1,20	98,05
Ni	2,94	100,0	-	-	-	100
Pb	3,75	99,9	0,09	-	-	100,01
Co	4,00	100,0	-	-	-	100
Mn	2,75	80,5	17,18	3,17	-	100,8
Cu	3,75	100,0	-	-	-	100
Zn	3,30	92,1	7,90	-	-	100

3.7.2.2 Önderiştirme Yönteminin Atık Sulara Uygulanması

Geliştirilen yöntem farklı fabrikalardan alınan ve Bölüm 2.2.2.4'de belirtildiği şekilde hazırlanan atık sulara da uygulanmıştır. Bu deneylerde pH 9'da, 10^{-2} M HBDAP, %10'luk HNO_3 , % 3'lük HCl, 0,1 M KCl kullanılmıştır. Geri kazanım miktarını hesaplayabilmek için bu örneklere belirli miktarlarda metal iyonu ilave edilmiştir. Sıyrılan asit çözeltisi içindeki metal miktarı FAAS ile standart katma yöntemini kullanarak ölçülmüş ve geri kazanım yüzdesi hesaplanmıştır. %3'lük HCl ile verilen sonuçlar 3 adımda yapılan sıyırma işleminin sonucudur (Çizelge 3.55). %10'luk HNO_3 ile verilen sonuçlar ise tek adımlı sıyırma ile elde edilen sonuçlardır (Çizelge 3.56).

3.6 HBDAP'nin Asitlik Sabitlerinin ve Metallerle Oluşturdukları Komplekslerin Oluşum Sabitlerinin Tayini

HBDAP'nin asitlik sabitlerini bulmak için yapılan deneylerde, %50'lik etil alkol ortamında $1,5 \times 10^{-3}$ M HBDAP, 6×10^{-3} M perklorik asit, 0,1 M NaClO_4 ve 0,1 M ayarlı NaOH kullanılmıştır. HBDAP ile metal iyonlarının oluşturduğu komplekslerin kompleks oluşum sabitlerini tayin etmek için yapılan deneylerde, %50'lik etil alkol ortamında 3×10^{-3} M HBDAP, $1,5 \times 10^{-3}$ M metal iyonu, 6×10^{-3} M perklorik asit, 0,1 M NaClO_4 ve 0,1 M ayarlı NaOH kullanılmıştır. Okunan E(mV)

değerleri Denklem 2.3 de verildiği şekilde pH'a çevrilir. Hesaplanan pH ve ilave edilen baz hacmini kullanarak hem hesap yöntemi ile [99] hem de bilgisayar programı kullanarak asitlik sabitleri ve kompleks oluşum sabitleri bulunmuştur . Asitlik sabitlerini hesaplayabilmek için PKAS [100] ve kompleks oluşum sabitlerini hesaplayabilmek için BEST [97] programları kullanılmıştır.



Çizelge 3.55 . %3 'lük HCl ile atık sulardan Cd(II), Cu(II), Zn(II), Ni(II), Mn(II), Pb(II) veCo(II) nin geri kazanılması ve bu atıklara belirli miktarda ilave edilen bu metallerin geri kazanılması (n= 5)

Metal İyonu	Sülfürik Asit			Borik Asit			Deri Fabrikası 1			Deri Fabrikası 2		
	İlave edilen	Bulunan ppm	% R	İlave edilen	Bulunan ppm	% R	İlave edilen	Bulunan ppm	% R	İlave edilen	Bulunan ppm	% R
Cd	-	0,177	99,3	-	0,074	92,7	-	0,011	100,3	-	0,013	91,2
	0,6	0,761		0,6	0,630		0,6	0,613		0,6	0,560	
Ni	-	0,347	10,3	-	0,24	100	-	Yok	103	-	Yok	93,0
	0,3	0,660		0,3	0,54		0,3	0,31		0,3	0,28	
Pb	-	0,210	80,0	-	0,45	87,5	-	0,18	105	-	0,072	109,5
	0,4	0,530		0,4	0,80		0,4	0,60		0,4	0,510	
Co	-	1,78	106,7	-	0,045	111	-	0,026	90,3	-	0,071	91,7
	0,3	2,10		0,3	0,380		0,3	0,297		0,3	0,346	
Mn	-	1,542	105,0	-	2,22	114	-	0,120	98,2	-	0,16	96,4
	0,28	1,840		0,28	2,54		0,28	0,395		0,28	0,43	
Cu	-	35,8	105,0	-	0,140	97,0	-	0,15	107,5	-	0,117	98,5
	0,4	36,2		0,4	0,528		0,4	0,58		0,4	0,511	
Zn	-	9,70	93,3	-	0,360	99,7	-	0,41	113	-	0,36	110
	0,3	9,98		0,3	0,659		0,3	0,75		0,3	0,69	

Çizelge 3.56 %10'luk HNO₃ ile atık sularından Cd(II), Cu(II), Zn(II), Ni(II), Mn(II), Pb(II) ve Co(II) nin geri kazanılması ve bu atıklara belirli miktarda ilave edilen bu metallerin geri kazanılması (n= 5)

Metal İyonu	Sülfürik Asit			Borik Asit			Deri Fabrikası 1			Deri Fabrikası 2		
	İlave edilen	Bulunan ppm	% R	İlave edilen	Bulunan ppm	% R	İlave edilen	Bulunan ppm	% R	İlave edilen	Bulunan ppm	% R
Cd	-	0,205	-	-	0,076	-	-	0,030	-	-	0,018	-
	0,25	0,459	101,6	0,25	0,328	100,8	0,25	0,273	97,2	0,25	0,251	93,2
Ni	-	0,340	-	-	0,24	-	-	0,011	-	-	-	-
	0,188	0,511	91,0	0,188	0,42	95,7	0,188	0,200	100,5	0,188	0,179	95,2
Pb	-	0,240	-	-	0,32	-	-	0,177	-	-	0,075	-
	0,25	0,508	107	0,25	0,55	92,0	0,25	0,406	91,6	0,25	0,327	100,8
Co	-	1,750	-	-	0,052	-	-	0,031	-	-	0,068	-
	0,1886	1,939	100,2	0,1886	0,245	102	0,1886	0,209	94,4	0,1886	0,240	91,1
Mn	-	1,558	-	-	2,142	-	-	0,134	-	-	0,151	-
	0,176	1,722	93,2	0,176	2,301	90,3	0,176	0,321	106,2	0,176	0,330	101,7
Cu	-	36,30	-	-	0,14	-	-	0,16	-	-	0,121	-
	0,4	36,72	105	0,4	0,54	100	0,4	0,54	95,0	0,4	0,511	97,5
Zn	-	8,900	-	-	0,27	-	-	0,47	-	-	0,302	-
	0,2	9,081	90,5	0,2	0,45	90,0	0,2	0,68	105	0,2	0,493	95,5

4. TARTIŞMA ve SONUÇ

4.1 HBDAP'nin Yapısının Aydınlatılması

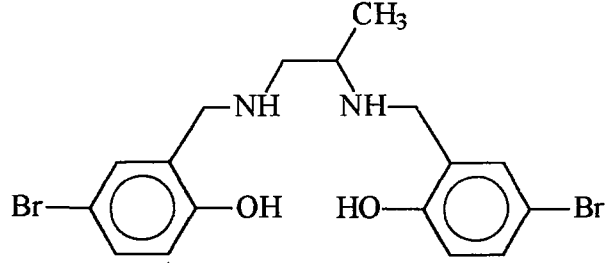
2.1.4'de verilen yöntemle sentezlenen HBDAP ligandının yapısının aydınlatılması için IR, ^{13}C -NMR ve ^1H -NMR spektrumları alınmıştır (Şekil 3.1, 3.2 ve 3.3). HBDAP'nin erime noktası $84,9^\circ\text{C}$ olarak ölçülmüştür.

^1H -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.3) 1,08 ppm de CH_3 bir protondan (CH protonu) etkilenip dublet vermiştir. NH'a bağlı metin (CH-) protonu hem metilden hemde metilenden etkilenecek şekilde tripletin quartetini yaygın bir şekilde 2,9 ppm de vermektedir. NH'a bağlı benzilik metilenler 3,8 ile 4,1 ppm arasında AB sistemi vermektedir. HC protonlarında aromatik olup allilik etkileşmeden dolayı 6,35 ppm'de dublet vermektedir. 2,65 ppm deki dublet ise NH'a bağlı metilen grubuna aittir. Bu değer yapıyla uyum içindedir. NH- protonlarında benzilik metilenlerle üst üste birleşerek keskin singlet halinde görülmektedir. Aynı şekilde fenolik OH'larda 4 ppm de çakışık halde olduğu integrasyondanda anlaşılmaktadır.

^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.2), 20,141 metil karbonu (CH_3), 51,541 NH'a bağlı CH_2 karbonu, 53,793 NH ve CH_3 'e bağlı CH- (metin karbonu), 54,272 ile 55,663 deki benzilik iki metilen karbonu (120,253), (120,314), (121,514), (126,008), (126,402), (127,540), (132,870), (133,080), (133,129), (133,679), (159,068), (159,137) ppm deki 12 karbon aromatik yapıya denk gelmektedir.

HBDAP'nin IR spektrumu incelendiğinde (Şekil 3.1) 3347 ve 3436,78 cm^{-1} 'de NH ve OH bağları üst üste çakışmış, NH ve OH arasında hidrojen bağı meydana geldiğini göstermektedir. gerilimi, 2971,76 cm^{-1} 'de aromatik CH gerilimi, 1584,61 cm^{-1} 'de CH_2 gerilimi, ve 821,90 cm^{-1} 'de C-Br gerilimi görülmektedir.

Bu spektrumların incelenmesi sonucunda sentezlenen bileşiğin 2.1.4 de ligandın sentezi yönteminde anlatıldığı gibi aşağıdaki yapıya sahip olduğu görülmüştür.



Şekil 4.1 Ligandın yapısı

4.2 Bakır(II) İle Yapılan Ekstraksiyon Çalışmaları

4.2.1 Organik Faz İçine Cu(II)'nin Ekstraksiyonu

4.2.1.1 pH'ın Etkisi

Ekstraksiyon üzerine pH'ın etkisi 3.2.1.3'de verilen şartlarda çalışılmıştır. Şekil 3.5'den de görüldüğü gibi HBDAP ile Cu(II) ekstraksiyon yüzdesi pH 3 den 5'e kadar yavaş yavaş artmış, pH 5-10 aralığında ise yaklaşık %100 olmuş ve pH 10'dan sonra yavaş yavaş düşmüştür. HBDAP ile Cu(II) iyonlarını ekstrakte etmek için deney pH'ı 6,72 olarak seçilmiştir.

4.2.1.2 İyonik Şiddetin Etkisi

Ekstraksiyon üzerine iyonik şiddetin etkisi 3.2.1.4'de verilen şartlarda çalışılmıştır. Deneyler iyonik şiddeti 0,1-1 M KCl aralığında değiştirerek tekrarlanmıştır. Şekil 3.6'dan da görüldüğü gibi iyonik şiddet arttıkça ekstraksiyon verimi düşmüştür. Ekstraksiyon dengesine (Denklem. (4.6)) dayanarak sıfır iyonik şiddetteki ekstraksiyon sabiti (K_{ext}^0) ve iyonik şiddet arasında şöyle bir ilişki vardır.

$$K_{\text{ext}}^0 = K_{\text{ext}} \frac{\gamma_{\text{II}^+}^2}{\gamma_{\text{Cu}^{2+}}} \quad (4.1)$$

$$K_{\text{ext}} = K_{\text{ext}}^0 \frac{\gamma_{\text{Cu}^{2+}}}{\gamma_{\text{H}^+}^2} \quad (4.2)$$

Debye Huckel sınır kanununa göre,

$$\log \gamma_{\pm} = -0.5 z_i^2 \sqrt{I} \quad (4.3)$$

aktivite katsayısı (γ_{\pm}) iyonik şiddetle azalır. Sabit pH'da , iyonik şiddet arttıkça Cu(II)'nin aktivite katsayısı azalır, böylece K_{ext} ' de azalır.

4.2.1.3 Sıcaklığın Etkisi

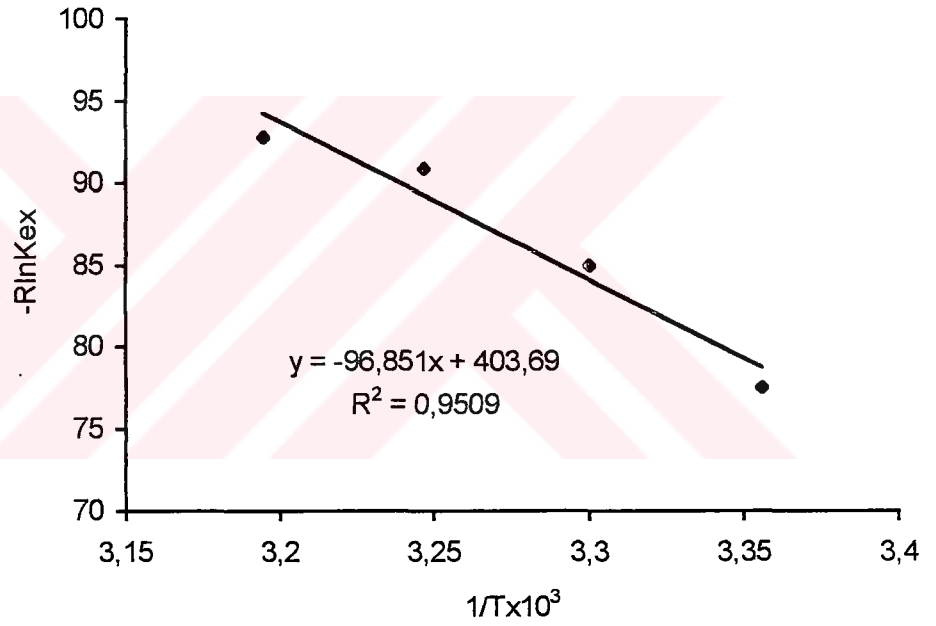
Ekstraksiyon üzerine sıcaklığın etkisi 3.2.1.5'de verilen şartlarda çalışılmıştır. Ekstraksiyon üzerine sıcaklığın etkisi 25-40 °C arasında çalışılmıştır. Sıcaklık arttıkça ekstraksiyon veriminin düştüğü gözlenmiştir (Şekil 3.7). Ekstraksiyon sabiti (K_{ex}) ile sıcaklık arasında

$$-R \ln K_{\text{ex}} = \frac{\Delta H}{T} - \Delta S \quad (4.4)$$

ilişkisi vardır. Denklem (4.4)'e göre $-R \ln K_{\text{ex}}$ 'a karşı $1/T$ grafiğe geçirildiğinde (Çizelge 4.1 ve Şekil 4.2) eğim ΔH 'ı ve kesim noktası da $-\Delta S$ 'yi verir. Bu durumda $\Delta H = -96,851$ kJ/mol ve $\Delta S = -403,69$ J/mol'dür. Bu verilerde bize reaksiyonun ekzotermik ve entalpi sürümlü olduğunu gösterir.

Çizelge 4.1 $-R\ln K_{ex}$ 'e karşı $1/T$ değerleri

T.	$1/T$	$-R\ln K_{ex}$
313	$3,195 \times 10^{-3}$	92,826
308	$3,247 \times 10^{-3}$	90,872
303	$3,3 \times 10^{-3}$	85,01
298	$3,356 \times 10^{-3}$	77,53



Şekil 4.2 Cu(II) ekstraksiyonu üzerine sıcaklığın etkisi ($1/T$ 'ye karşı $-R\ln K_{ex}$ grafiği)

4.2.1 4 A/O Oranının Etkisi

Ekstraksiyon üzerine sulu fazın hacminin organik fazın hacmine oranının (A/O) etkisi 3.2.1.6'da verilen şartlarda çalışılmıştır. Faz oranı (A/O) ekstraksiyon verimini etkileyen faktörlerden birisidir. Ekstraksiyon verimi A/O ile şöyle değişir:

$$\%E = \frac{D}{D + A/O} \times 100 \quad (4.5)$$

Bu denklem ekstraksiyon veriminin A/O oranının arttıkça azalacağını göstermektedir. Şekil 3.8'de verilen yüzde ekstraksiyon ile A/O oranının değişimi grafiğinin Denklem 4.5 ile uyumlu olduğu anlaşılmaktadır.

4.2.1.5 Ligand Değişiminin Etkisi

Ekstraksiyon üzerine ligand değişiminin etkisi 3.2.1.7'de verilen şartlarda çalışılmıştır. Kompleksin organik faza ekstrakte edilebilirliği HBDAP/Cu(II) oranının fonksiyonu olarak incelenmiş sonuçlar Şekil 3.9'da grafik olarak verilmiştir. pH 6,72 de maksimum ekstraksiyon HBDAP/Cu(II) mol oranının 1:1 olduğu durumda ve daha büyük oranlarda gözlenmiştir. Tekrar edilebilir sonuçlar elde edebilmek için çalışmaların devamında HBDAP : Cu(II) mol oranı 10:1 olarak alınmıştır.

4.2.2 Cu(II)'nin HBDAP ile Spektrofotometrik Tayini

4.2.2.1 Cu(II) Kompleksinin Absorbansı Üzerine pH'ın Etkisi

Ligand (HBDAP) ve Cu(II)-HBDAP kompleksinin absorpsiyon spektrumları Şekil 3.10'da verilmiştir. Görüldüğü gibi Cu(II)-HBDAP kompleksinin spektrumu iki maksimuma sahiptir, bunlardan birisi 285 nm'de ligandın maksimumuyla örtüşür. Diğer maksimum ligandın absorbans değerine sahip olmadığı 401 nm'de görülür. Bu nedenle, absorbans ölçümleri 401 nm de alınmıştır. Ligandın absorbansının pH ile değişimi grafiği (Şekil 3.11), spektrumun maksimumunun pH ile değişmediğini ve pH 4,92'den daha yüksek pH'lar da sulu fazda ligandın çözünmediğini göstermektedir. Cu(II) kompleksinin absorbansının pH ile değişim grafiği Şekil 3.12'de verilmiştir. Şekil 3.12'den de görüldüğü gibi pH 5-6 arasında maksimum absorbans değerleri okunmuş daha sonraki pH'larda absorbans değeri yavaş yavaş azalmıştır.

4.2.2.2 Kompleksin Ekstrakte Edilebilirliği

10^{-4} M Cu (II), pH 6,72 fosfat tamponu ve 0,1 M KCl içeren sulu faz (15 ml), kloroform içindeki 15 ml 10^{-3} M HBDAP ile ardı ardına ekstrakte edilmiştir. Her bir ekstraksiyondan sonra referans olarak kloroform kullanılarak organik fazın absorpsiyonu 401 nm'de llmüştür. Sonuçlar izelge 3.9'da verilmiştir. Cu(II)'nin ikinci ve diğer ekstraksiyonlardaki absorpsiyon değerinin krn absorpsiyon değerleriyle uyum içinde olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar 15ml 10^{-3} M HBDAP ile Cu(II)'nin bir adımlı ekstraksiyonla tamamının ekstrakte edilebileceğini göstermektedir.

4.2.2.3 Cu(II)'nin Tayini

Cu(II) tayini için spektrofotometrik olarak HBDAP'nin uygulanabilirliği 5×10^{-6} - 7×10^{-4} M aralığındaki tamponlanmış Cu(II) zelteleriyle çalışılmıştır. Kloroform içindeki HBDAP'nin derişimi 10^{-3} M alınmıştır. Elde edilen kalibrasyon grafiği verilen aralıktaki orijinden geçen doğrudur (Şekil 3.13). 401 nm'de molar absorpsiyon katsayısı $1,511 \times 10^3$ mol L cm^{-1} olarak bulunmuştur. Kompleks, Beer kanununa 0,32-44,5 $\mu\text{g ml}^{-1}$ Cu aralığında uymakta olup $31,77 \mu\text{g ml}^{-1}$ Cu içeren 11 örnekten elde edilen sonuçlara göre bağlı standart sapma %0,16 olarak hesaplanmıştır. 5×10^{-4} M Cu(II) için 30 sonuçtan kesinlik tayin edilmiştir, Cu(II)'nin ortalama değerini $5,06 \times 10^{-4}$ M ve standart sapması ise $8,27 \times 10^{-7}$ M Cu(II) olarak bulunmuştur.

Cu(II) ekstraktantının zamana karşı kararlılığını incelemek için 5 gün kapalı cam tüp içinde tutarak ara ara absorpsiyon ölümü alınmış ve absorpsiyonun bu zaman içinde değişmediği görülmüştür.

4.2.2.4 Yabancı İyonların Etkisi

Spektrofotometrik yöntem üzerine yabancı iyonların etkisi 3.2.2.4'de verilen Şartlarda alışılmıştır. Geliştirilen spektrofotometrik yönteme yabancı iyonların etkisini incelemek için Cu(II) ve yabancı iyonun değerli derişimlerini içeren sulu zelti genel ekstraksiyon yöntemi ile ekstrakte edilmiştir. Elde edilen organik fazın

401 nm de spektrofotometrik olarak absorbansı ölçülmüştür. Kalibrasyon eğrisinden Cu(II) derişimi hesaplanarak başlangıçta ilave edilen Cu(II) ve deney sonucunda bulunan Cu(II) arasında fark bu iyonun seçilen derişiminin girişim yaptığını gösterecektir. Yabancı iyonun bu şekilde farklı derişimleri seçilerek yöntemle girişim yapmayan derişimi belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre 10 mg L^{-1} Fe(II) ve Fe(III) kompleksin absorbansına girişim yapmaktadır. Bu girişim Fe(II) ve Fe(III)'ün oluşturduğu komplekslerin seçilen dalga boyunda absorbans yapmaları sonucu absorbansı artırmalarından kaynaklanmaktadır ve yöntemle pozitif yönde hata getirmektedirler. Fe(III)'den kaynaklanan girişim aşırı F^- kullanarak giderilmiştir. Fe(II)'den kaynaklanan girişim de Fe(II)'yi Fe(III)'e yükseltgeyip sonra F^- ile maskeleyerek giderilebilmektedir. Co(II) ve SCN^- 'den kaynaklanan girişim 100 mgL^{-1} ' den sonra gözlenmiştir. SCN^- 'den kaynaklanan girişim ise bu iyonun sulu çözeltide Cu(II) ile kompleksleşmesi sonucunda organik faza ekstraksiyonunu azaltır ve organik fazdaki kompleks derişimi azaldığından dolayı okunan absorbans değerinde azalmasına neden olur. SCN^- iyonu tayin üzerine negatif yönde girişim yapar. Co(II)'den kaynaklanan girişim ise Fe(II) ve Fe(III) iyonlarında olduğu gibi aynı dalga boyunda absorbans yaptığından dolayı pozitif yöndedir. Çizelge 3.11'deki listelenmiş diğer iyonlar %4'ün altındaki bağıl hata ile 1000 mgL^{-1} 'ye kadar olan miktarlarda girişim yapmamaktadırlar.

4.2.2.5 Spektrofotometrik Yöntemle Örnek Analizleri

Spektrofotometrik yöntemle örnek analizleri Bölüm 3.2.2.5'de verilen şartlarda yapılmıştır. Önerilmiş yöntem Cu(II) içeren farklı örneklerin analizi için uygulanmıştır. Elde edilmiş sonuçlar FAAS den elde edilen sonuçlarla karşılaştırılmış ve önerilmiş yöntemin iyi bir kesinliğe sahip olduğu görülmüştür. FAAS ve geliştirilen spektrofotometrik yöntem ile elde edilen sonuçların birbiriyle uyumlu olduğu Çizelge 3.12'de görülmektedir. Farklı maden ve atık su örneklerinde tayine girişim yapan tek iyon Fe(III) tür. Bu iyonu maskelemek için NaF kullanılmıştır. Örneklerdeki Cu(II) tayini sonuçları 6 paralel analizin ortalaması olarak verilmiştir.

4.2.2.6 Geliştirilen Spektrofotometrik Yöntem Üzerine Tartışma

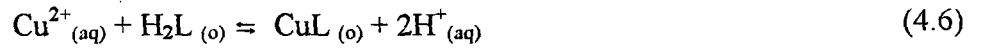
Geliştirilen yöntem 0,32-44,5 ppm arasındaki derişimlerde Cu(II) içeren örneklere uygulanabilir. Ayrıca daha küçük derişimlere daha geniş küvet kullanarak yada fazla hacimdeki sulu fazı küçük hacimdeki organik faz ile ekstrakte ederek inilebilir. Yöntem yüksek kesinliğe ve düşük standart sapmaya sahiptir. Ekstraksiyon dengesine çok kısa sürede ulaşılmaktadır. Cu(II)-HBDAP kompleksinin molar absorpsiyon katsayısı çözücü ekstraksiyonu için kullanılan diğer ligandlardan (Çizelge 4.2) daha küçük görünmesine rağmen önerilmiş yönteme yalnızca birkaç iyon girişim yapmaktadır. Yalnızca 10 ppm Fe(III), ve 100 ppm Co(II) ve SCN⁻ yönteme girişim yapmaktadır. Standart yöntem olarak kabul edilen Bathocuproine yönteminde [98] 10 ppm Cr(III), 100 ppm Fe(III), Mg(II), Cd, Al(III), 5 ppm Co(II), 500 ppm Mn(II), Ni(II), 500 ppm F⁻, 200ppm Zn(II), 200 ppm nitrat, 200 ppm stronsiyum gibi bir çok girişim yapıcı iyon bulunmaktadır. Sunulan bu çalışmadaki analizlerde kullanılan örneklerde girişim yapan tek iyon Fe(III)'tür ve bu iyonu maskelemek için NaF kullanıldığında, girişim etkisinin giderildiği görülmüştür.

Çizelge 4.2 Cu(II) tayini için kullanılan diğer ayıraçların molar absorpsiyon katsayıları

Ayıraç	λ_{max} (nm)	ϵ (mol ⁻¹ l cm ⁻¹)	Çözücü
Cuproine [101]	546	6,43x10 ³	İzoamilalkol
Neocuproine [98]	454	7,95x10 ³	İzoamilalkol
Sodyum dietilditiyakarbamat [101]	436	1,3x10 ⁴	Tetraklorometan
Bathacuproine [98]	479	1,42x10 ⁴	1-Hegzanol
HBDAP	401	1,5x10 ³	Kloroform

4.2.3 Ekstrakte edilmiş Türlerin Stokiyometrisinin Belirlenmesi

Ekstrakte edilmiş türlerin stokiyometrilere Bölüm 3.2.3'de verilen şartlarda çalışılmıştır. Kompleks stokiyometresini belirleyebilmek için Job, eğim oranları ve grafiksel yöntemler kullanılmıştır. Bu yöntemler ekstrakte edilen kompleksin 1/1 Cu/HBDAP oranında olduğunu ve kompleksin stokiyometrisinin CuL olduğunu göstermektedir. Buna göre ekstraksiyon dengesi şöyle verilebilir,



H_2L , HBDAP ligandını; (aq) ve (o) sırasıyla sulu ve organik fazları göstermektedir. CuL türünün ekstraksiyon sabiti şöyle verilebilir:

$$K_{\text{ext}} = \frac{[\text{CuL}]_o [\text{H}^+]_{\text{aq}}^2}{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{aq}} [\text{H}_2\text{L}]_o} \quad (4.7)$$

Bakırın organik ve sulu fazlar arasındaki dağılım oranı (D):

$$D = \frac{[\text{CuL}]_o}{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{aq}}} \quad (4.8)$$

şeklinde tanımlanmıştır. (4.7) ve (4.8) denklemlerine göre dağılım oranı (D) ve ekstraksiyon sabiti arasındaki ilişki şöyle verilebilir:

$$\log D = \log K_{\text{ext}} + 2\text{pH} + \log [\text{H}_2\text{L}]_o \quad (4.9)$$

Denklem 4.9'a göre $\log D - 2\text{pH}$ 'a karşı $\log [\text{H}_2\text{L}]_o$ grafiği çizilirse, eğimi 1 ve kesim noktası da $\log K_{\text{ext}}$ olan bir doğru elde edilmektedir. Şekil 3.18'de görüldüğü gibi $(\log D - 2\text{pH})$ 'nın $\log [\text{HBDAP}]$ 'ye karşı grafik edildiğinde eğimi yaklaşık 1 olan bir doğru elde edilmiştir. Doğrunun kesim noktasından $\log K_{\text{ext}}$ değerleri (Çizelge 3.16), buradan da K_{ext} değeri, 25°C sıcaklıkta $8,91 \times 10^{-5}$ olarak hesaplanmıştır. Ayrıca yapılan diğer bir deneyde HBDAP derişimi çok yüksek tutularak farklı pH

değerlerinde 10^{-4} M Cu(II)'nin ekstraksiyonu yapılmış ve LogD'nin pH'a karşı grafiği çizildiğinde (Şekil 3.17) eğimi 2 olan bir doğru elde edilmiştir. Böylece 4.9 denkleminin yazılabileceği görülmüştür.

4.2.4 Cu(II)'nin Önderiştirilmesi ve FAAS ile Tayini

Organik faza ekstrakte edilen Cu(II) kompleksinin ön deriştirme amaçlı olarak asit çözeltisi ile sıyırılması işleminde asit türünün ve derişimin etkisi incelenmiştir. En uygun asidi ve derişimini bulabilmek için yapılan deneylerde HCl, HNO₃, H₂SO₄ kullanılmıştır. Bu amaçla 100 ml 0,6 ppm Cu(II) içeren sulu çözeltiler 30 ml 10^{-3} M HBDAP ile ekstrakte edildikten sonra, elde edilen organik faz 15 ml farklı derişimlerdeki HCl, HNO₃, H₂SO₄ ile geri ekstrakte edilmiştir. Çizelge 3.17'de görüldüğü gibi %3'lük HCl ve %10'luk HNO₃ kullanarak en yüksek geri kazanım değerleri elde edilmiştir. Nitrik asit organik faza ekstrakte edilen kompleksi çok kısa sürede tamamıyla parçaladığından en yüksek sıyırma verimi elde edilmiştir. Aynı zamanda %3'lük HCl ile de yüksek sıyırma verimi elde edilmiştir. Geri kazanım amaçlı olarak bu teknik kullanılırsa hidroklorik asit ligandın organik fazdaki yapısını bozmadığından tercih edilmelidir. Geliştirilen yöntem daha seyreltik olan 0,06 ppm Cu(II) içeren örneklerde sıyırıcı asit olarak %10'luk HNO₃ kullanarak uygulanmış ve Çizelge 3.18'de görüleceği gibi geri kazanım veriminin %99,8 olduğu bulunmuştur.

4.2.4.1 Önderiştirme Yönteminin Atık Sulara Uygulanması

Bakır bir çok biyolojik sistem için hem gerekli hemde zararlı bir maddedir [102,103]. Cu(II)'nin eser miktarlarının tayin edilmesi çevre kirliliğine artan ilgi nedeni ile önemli olmaktadır [104]. Doğal sularda ve atık sularda Cu(II)'nin doğru ve hızlı tayini alevli ve grafit fırınlı atomik absorpsiyon spektrometresi ve spektrofotometrik yöntemlerle yapılabilir [98]. Ne yazık ki sulardaki Cu(II) miktarı sık olarak çok eser miktarda bulunduğundan direk tayin bir ayırma ve önderiştirme işlemi olmaksızın uygulanamaz. Cu(II)'nin eser miktarlarını ayırma ve önderiştirmek için kullanılan teknikler sıvı ekstraksiyonu [98], çöktürme [105,106] ve şelatlaştırıcı reçinelerdir [107]. Çözücü ekstraksiyonu sistemi ile büyük dağılma

oranları tayin edilemeyecek kadar küçük derişimlerde bulunan maddelerin tayinine izin verir. Orijinal örnekte analit analitiksel yöntemle tayin edilebilecek seviyede olsa bile çözücü ekstraksiyonu yolu ile ön deriştirme daha küçük örneklerin kullanımını, yöntemin basitleşmesini ve analizlerin doğruluğunu ve diğer yandan hassasiyette büyük bir artış meydana getirir. Çok sık olarak analizlerde hem ayırma hemde önderiştirme işlemi gereklidir, çözücü ekstraksiyonu yönteminin avantajıda aynı adımda ikisininide sağlamasıdır.

Geliştirilen yöntem ile atık sulardan Cu(II)'nin önderiştirilmesi ve FAAS yöntemi ile tayini yapılmıştır. Farklı fabrikalardan alınan atık sular ön işlem olarak HCl ve HNO₃ ile yaş yakılmış ve böylece su örneğindeki tüm bakırın Cu(II) iyonuna dönüşmesi sağlanmıştır. 100 ml atık su örneği 20 ml 10⁻³ M HBDAP ile ekstrakte edilmiştir. Ekstraksiyondan sonra elde edilen organik faz 10 ml %10'luk HNO₃ ile sıyrılmıştır. Geri kazanım miktarını hesaplayabilmek için bu örneklere 40µg Cu(II) ilave edilerek aynı yöntem tekrarlanmıştır. Sıyrılan asit çözeltisi içindeki Cu(II) miktarı FAAS ile standart katma yöntemini kullanarak ölçülmüş ve geri kazanım yüzdesi hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlardan geri kazanım yüzdesinin oldukça yüksek olduğu görülmektedir. Bu da geliştirilen yöntemin eser miktarlarda Cu(II) içeren örneklerde FAAS ile Cu(II) tayinine bir ön işlem olarak kullanılabilceğini göstermektedir.

4.2.4.2 Yabancı İyonların Etkisi

Yabancı iyonların etkisi Bölüm 3.2.4.2'de verilen şartlarda çalışılmıştır. Geliştirilen bu önderiştirme yöntemi ile sulu çözeltide FAAS ile Cu(II) tayini üzerine yabancı iyonların etkisini incelemek için Cu(II) ve 3.2.4.2 de verilen iyonlardan birini içen ikili karışımlar genel yöntemle ekstrakte edilmiştir. %10'luk HNO₃ ile sıyırma işleminden sonra sulu fazdaki Cu(II) miktarı FAAS ile ölçülmüştür. Deneyden önce konulan Cu(II) ve ölçülen Cu(II) arasında fark varsa ilave edilen iyon yönteme girişim yapıyor demektir. Yapılan deneyler sonucunda 100 ml suda 75 µg of Cu(II) analizi üzerine 1000 mg/L of Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Cl⁻, NO₃⁻, SO₄⁻², Ba²⁺, CO₃²⁻, I⁻, F⁻, NH₄⁺, tartarat iyonu, Fe³⁺, Cr³⁺, Al³⁺, Zn²⁺, Mn²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺, Co²⁺, Pb²⁺ iyonlarının girişim yapmadığı yalnızca çalışılan iyonlar içinde tek girişim yapıcı

iyon SCN^- dir ve 100 ppm SCN^- yöntemine girişim yapmaktadır. SCN^- den kaynaklı girişimin bu iyonla Cu(II) metalinin sulu çözeltide kompleks oluşturmasından dolayı Cu(II) 'nin organik faza ekstraksiyonunu azaltmasından kaynakladığı düşünülmektedir. Doğal su örneklerinde ise bu iyondan kaynaklanan girişim su örneklerinde zaten SCN^- derişimi 100 ppm'den düşük olduğu için pek problem yaratmaz. Ele alınan atık su örneklerinde de geri kazanım yüzdelerinin çok yüksek olması bize bu düşüncüyü doğrulamaktadır.

4.2.5 Cu(II) 'nin Diğer Metal İyonlarından Ayrılması

Bir çok metal kompleksinin çözücü ekstraksiyonu uzun zamandır bir ayırma yöntemi olarak kullanılmıştır. Çözücü ekstraksiyonu ile sulu fazdan metallerin geri kazanılması çözücü içinde çözünen metale karşı seçimli ligand içeren organik faz ile sulu fazı temas ettirmekle başarılabilir. Metal iyonlarının ekstraksiyonu için seçilen sistemde şelatlaştırıcı ayıracın büyük dağılıma oranına sahip olması ve pH'a bağımlı olması istenir. Bakırın çözücü ekstraksiyonu önemli bir prosestir ve atık sulardan bakırı ayırmak ve geri kazanmak için bir çok hidrometallurjik prosesde fabrikalarda kullanılmıştır. pH ayarlamasına dayanarak çözücü ekstraksiyonu yöntemiyle metal iyonlarının birbirlerinden ayrılması yapılabilir. Bazı metallerin kantitatif olarak ekstrakte edildiği diğer metallerin ise minimum miktarda yada tamamıyla ekstrakte olmadığı pH değerlerinde ayırma işlemleri yapılabilir. Bu sonuçlar diğer metal iyonlarından Cu(II) 'in ayrılabilceğini göstermektedir. Ayrılma derecesi, ayırma faktörü (S_f) terimiyle belirtilir ve istenilen metalin (M_1) dağılıma oranının (D_1), istenmeyen metalin (M_2) dağılıma oranına (D_2) oranı olarak tanımlanır.

$$S_f = D_1/D_2 = \frac{M_{1(\text{org})}/M_{1(\text{aq})}}{M_{2(\text{org})}/M_{2(\text{aq})}} \quad (4.10)$$

A bileşeninden B bileşenini ayırırken eğer A maddesi tamamıyla geri kazanılamıyorsa ayırma işleminde negatif bir hata vardır. Eğer B maddesinde tamamıyla geri kazanılamıyorsa ayırma işlemindeki hata pozitif yada negatif olabilir. Ayırma işlemindeki hata aşağıda verilen formülle ifade edilir [108].

$$E = \frac{\kappa_A Q_A + \kappa_B Q_B - \kappa_A (Q_A)_0}{\kappa_A (Q_A)_0} \quad (4.11)$$

Bu formülde κ orantı sabitidir, örneğin spektrofotometrik işlemlerde molar absorptivite katsayısıdır. Q_A A bileşeninin ayırma işleminden sonra geri kazanılan miktarı $(Q_A)_0$ ise başlangıçtaki A bileşeninin miktarıdır.

Cu(II) iyonunun diğer metallere ayrılması Bölüm 3.2.5'de verilen şartlarda yapılmıştır. Mevcut pH değerlerinde, Cu(II) ve diğer metal iyonlarından oluşan ikili sentetik karışımlardan Cu(II), HBDAP içeren kloroform fazına ekstrakte edilmiştir. Çizelge 3.20 de Cu(II)'nin diğer metal iyonlarından ayrılmasında elde edilen ayırma faktörleri ve ilgili ayırma hataları verilmiştir. Bu ayırmalar ayırma faktörünün (S_f) büyüklüğüne dayanır. Ayırma için optimum şartlar seçilirken büyük ayırma faktörünü gösteren ($S_f = \infty$) ayırmalar tercih edilir. Çizelge 3.20'den anlaşılacağı gibi Cu(II) nin Ni(II), Cr(III), Co(II), Cd(II), Mn(II), Zn(II), Pb(II) den ayrılması pH 3,5 de yapılabilir. Bu pH da Cu(II)'nin ekstraksiyonu tam olmadığından (%54) çizelgeden de görüldüğü gibi ayırma işlemlerinin hatası negatiftir ve diğer pH'lardan daha büyüktür. Ayırma hatalarının en az olduğu pH ise Cu(II) ekstraksiyonun yaklaşık kantitatif olduğu pH 5,8'dir. Bundan başka Fe(III) den Cu(II)'nin ayrılması ayırma faktörünün küçük olmasından dolayı zordur. Ayırma faktörü NaF varlığında artırılabilir, bu durumda Fe(III) ekstrakte edilmezken Cu(II) organik faz içine kantitatif olarak ekstrakte edilir.

4.3 Mangan(II) İle Yapılan Ekstraksiyon Çalışmaları

Mangan birkaç enzimin fonksiyonları için organizmalara ve bitkilere gerekli olan önemli bir eser element; hatta normal kemik gelişimi, sinir sistemi ve beyin fonksiyonları için gerekli olan mikro bir besindir [109]. Ancak aşırı miktarlarda alındığı zaman sistematik bir zehirdir [110]. Mangan sertleştirici madde olarak değişik çelik malzemelerinde bulunmaktadır. İlaçlarda da özellikle bazı vitamin haplarında kullanılmaktadır. Sularda manganın varlığı genellikle bir sağlık problemi değildir. Gerçekte küçük derişimleri insan sağlığı için faydalıdır. Mangan miktarı yüksek olan su metalik bir tada sahiptir. Mangan miktarı yüksek olan sularla hazırlanan çay yada yeşil yapraklı sebzeler çok koyu olabilir. Manganın büyük miktarları (0,05 mg/L olan içme suyu standartlarından daha büyük seviyeler) porselenlerde kahverengi yada siyah lekelere neden olabilir [111]. Bu gerçeklerin ışığında örneklerde bulunan manganı tayin etmek önemlidir ve basit ve doğru bir yöntem arzu edilir. Bu amaçla HBDAP ile mangan analizi yapabilmek için çalışmalar yapılmıştır. Mangan(II) iyonu pH 8-10,5 aralığında HBDAP ile ekstrakte edilebilen koyu kahverengi kompleks oluşturmaktadır. Bu nedenle manganın diğer metal iyonlarının bulunduğu bir ortamda spektrofotometrik tayini çalışmaları yapılmıştır. Ayrıca sulu çözeltideki manganın HBDAP ile ekstrakte edildikten sonra organik fazın asit ile sıyrılması ile de manganın önderiştirilmesi yapılmış ve FAAS ile mangan tayini için bir önderiştirme yöntemi de önerilmiştir.

4.3.1 Mn(II)-HBDAP Kompleksinin Ekstraksiyonu Üzerine pH'ın Etkisi

Mn(II)-HBDAP kompleksinin ekstraksiyonu üzerine pH'ın etkisi Bölüm 3.3.1'de verilen şartlarda incelenmiştir. Mn(II)'nin HBDAP ile ekstraksiyonunda sulu çözeltinin pH'ının etkisi incelenmek üzere yapılan deneyler sonucunda Mn(II) ekstraksiyonunun pH 8,7-10 aralığında yaklaşık olarak kantitatif olduğu Şekil 3.19'dan da görülmektedir. Mn(II)'nin ekstraksiyon deneyleri için pH 9 seçilmiştir.

4.3.2 Mn(II)'nin HBDAP ile Spektrofotometrik Tayini

4.3.2.1 Spektrofotometrik Tayin İçin Uygun Dalga Boyunun Seçimi

Ligand (HBDAP) ve Mn(II)-HBDAP kompleksinin absorpsiyon spektrumları Şekil 3.20'de verilmiştir. Görüldüğü gibi Mn(II)-HBDAP kompleksinin spektrumu iki maksimuma sahiptir, bunlardan birisi 285 nm'de ligandın maksimumuyla örtüşmektedir. Diğer maksimum ligandın absorpsiyon yapmadığı 494 nm'de görülmektedir. Bu nedenle takip eden absorpsiyon ölçümleri 494 nm de alınmıştır. Mn(II) kompleksinin absorpsiyon-pH grafiği (Şekil 3.21), absorpsiyonun pH 7,8'den pH 8,7'e önemli miktarda arttığını, pH 8,7 ve 11 arasında sabit kaldığını ve daha sonra yavaş yavaş azaldığını göstermektedir. Bu sonuç %E-pH grafiği ile de uyumludur.

4.3.2.2 Mn(II)'nin Spektrofotometrik Tayin Yöntemi

Mn(II)'nin spektrofotometrik olarak tayininde HBDAP'nin uygulanabilirliğini araştırmak için 4×10^{-5} - $2,4 \times 10^{-4}$ M aralığındaki pH 9'da tamponlanmış Mn(II) çözeltileriyle çalışılmıştır. Kloroform içindeki HBDAP'nin derişimi 10^{-3} M olarak alınmıştır. Elde edilen kalibrasyon grafiği verilen aralıkta orijinden geçen doğrudur (Şekil 3.22). 494 nm'de molar absorpsiyon katsayısı $8,98 \times 10^3$ mol L cm^{-1} olarak bulunmuştur. Kompleks, Beer kanununa 0,12-13,2 $\mu\text{g ml}^{-1}$ Mn(II) aralığında uymakta olup $3,2 \mu\text{g ml}^{-1}$ Mn(II) içeren 10 örnekten elde edilen sonuçlara göre bağıl standart sapma %0,02 dir. 5×10^{-5} M Mn(II) için 30 sonuçtan kesinlik tayin edilmiştir, Mn(II)'nin ortalama değeri $5,04 \times 10^{-5}$ M ve standart sapması ise $3,27 \times 10^{-7}$ M Mn(II) olarak bulunmuştur.

Mn(II)'nin spektrofotometrik analizi için kullanılan diğer yöntemlerin molar absorptivite katsayıları ile HBDAP-Mn(II) kompleksinin molar absorptivite katsayısını karşılaştırdığımızda (Çizelge 4.3) yalnızca formaldoksim ile olan mangan kompleksinden küçük, diğerlerinden ise büyük olduğu görülmektedir. Özellikle geliştirilen yöntem, sulara standart yöntem olarak kabul edilen persülfat yönteminden [98] hem daha hassas hem de uygulanması kolaydır. Persülfat yönteminde H_2O_2 ve persülfat iyonu ile kaynatılarak manganın yükseltgenmesi gibi

işlemler yapılmaktadır. Oysa sunulan bu yöntemde doğrudan ekstraksiyon ile Mn(II) tayini yapılmaktadır.

Çizelge 4.3 Mn(II) tayini için kullanılan diğer ayıraçların molar absorpsiyon katsayıları

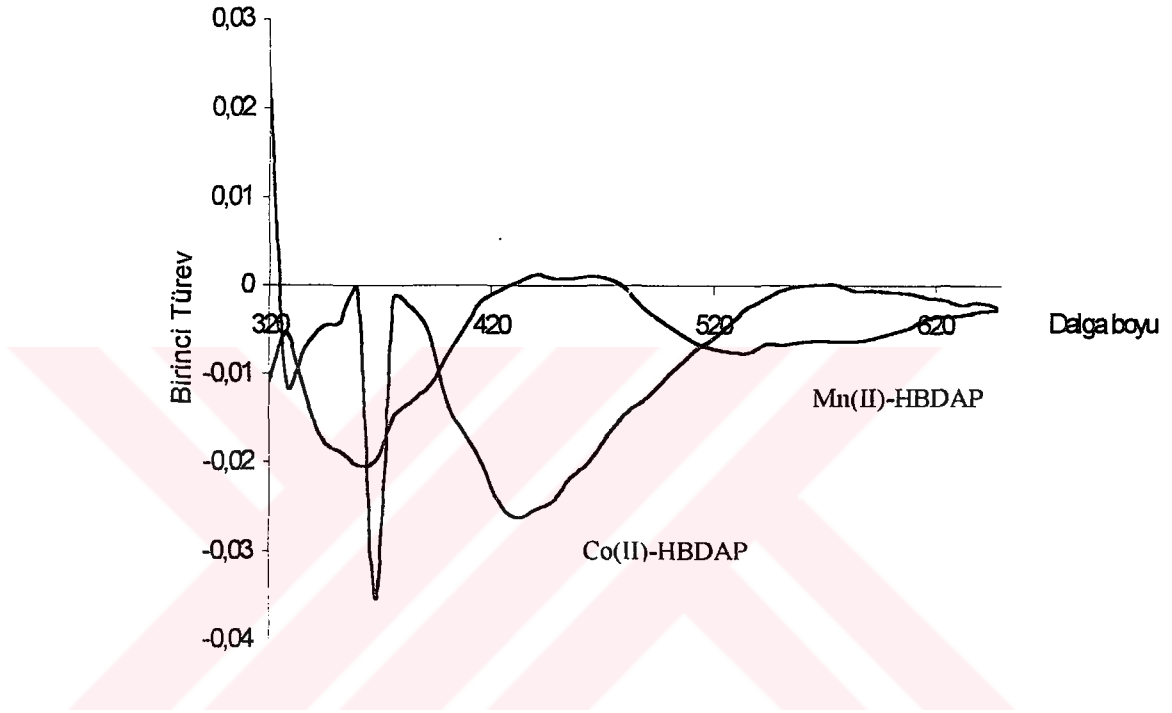
Ayıraç	λ_{max} (nm)	ϵ ($\text{mol}^{-1} \text{l cm}^{-1}$) $\times 10^3$	Çözücü
Permanganat	525	2,3	Sulu ortam
1,6-bis{2-hidroksi-5-[2-(4-hidroksifenil) propan-2-yl]}2,5-diazahegza-1,5- dien	435	5,4	Nitrobenzen
Formaldoksım	455	12	Toluen
HBDAP	470	8,98	CHCl ₃

Mn(II) ekstraktantının zamanla kararlılığını incelemek için 5 gün kapalı cam tüp içinde tutarak ara ara absorbans ölçümü alınmış ve absorbansın bu zaman içinde değişmediği görülmüştür.

4.3.2.3 Spektrofotometrik Tayin Yöntemine Yabancı İyonların Etkisi

6,59 ppm Mn(II) ve değişik miktarlarda yabancı iyon içeren 15 ml sulu çözelti Bölüm 3.3.2.3'de anlatıldığı gibi ele alınmıştır. Sonuçlar Çizelge 3.24'de verilmiştir. HBDAP ile Mn²⁺ tayinine Al³⁺, Cd²⁺, Cr³⁺, Co²⁺ şiddetli miktarda girişim yapar. Cu²⁺ ve Ni²⁺ 50 ppm'den sonra, Fe³⁺ 25 ppm'den sonra, CO₃²⁻ 100 ppm'den sonra, Pb²⁺ 80 ppm'den sonra ve Zn²⁺ 300 ppm'den sonra girişim yapmaktadır. Fe³⁺dan kaynaklanan girişim aşırı florür ortamında giderilebilmektedir. Co²⁺, Mn²⁺ ile aynı dalga boyunda absorbans yaptığı için türev spektrofotometresi kullanarak Co²⁺ ve Mn²⁺ miktarları ayrı ayrı belirlenebilir. Şekil 4.3'de Co²⁺ ve Mn²⁺ komplekslerinin türev spektrumları gösterilmektedir. Spektrumdan da görüldüğü gibi, Co²⁺ tayini 432 nm de, Mn²⁺ tayini 360 nm de türev spektrofotometresi kullanarak yapılabilir. Al³⁺, Cr³⁺, Cd²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺ ve Pb²⁺ den kaynaklanan girişim bu iyonlarda HBDAP ile kompleks oluşturdıkları için HBDAP ile manganın kompleksleşmesini azaltmaktadırlar ve dolayısıyla sulu çözeltideki tüm mangan

iyonları kompleksleşmemektedir. Bu iyonların HBDAP ile kompleks oluşum sabitlerine baktığımızda bu iyonlarla da HBDAP nin kararlı kompleksler oluşturduğu görülmektedir. Organik fazdaki HBDAP derişimi artırılarak bu girişimler azaltılabilir.



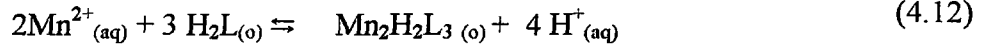
Şekil 4.3 Co(II) ve Mn(II) komplekslerinin türev spektrumları

4.3.2.4 Spektrofotometrik Yöntemle Örnek Analizleri

Spektrofotometrik yöntemle örnek analizleri Bölüm 3.3.2.4'de anlatıldığı şekilde yapılmıştır. Önerilmiş yöntem Mn(II) içeren atık su örneklerinin analizi için uygulanmıştır. Atık su örneklerinde tayine girişim yapan herhangi bir iyon yoktur. Örneklerdeki Mn(II) tayini sonuçları 6 paralel analizin ortalaması olarak verilmiştir Çizelge 3.25'de verilmiştir. Yöntem yüksek kesinliğe ve düşük standart sapmaya sahiptir. Ekstraksiyon dengesine çok kısa sürede ulaşılmaktadır.

4.3.3 Ekstrakte Edilmiş Türlerin Stokiyometrisinin Belirlenmesi

Kompleks stokiyometresini belirleyebilmek için Job, eğim oranları ve grafiksel yöntemler kullanılmıştır. Bu yöntemler ekstrakte edilen kompleksin 2/3 Mn(II)/HBDAP oranında olduğunu ve kompleksin stokiyometrisinin $Mn_2H_2L_3$ olduğunu göstermektedir. Buna göre ekstraksiyon dengesi şöyle verilebilir,



Bu denklemden H_2L , ekstraktantı; (aq) ve (o) sırasıyla sulu ve organik fazları göstermektedir. $Mn_2H_2L_3$ türünün ekstraksiyon sabiti şöyle verilebilir:

$$K_{ext} = \frac{[Mn_2H_2L_3]_o [H^+]_w^4}{[Mn^{2+}]_w^2 [H_2L]_o^3} \quad (4.13)$$

Manganın organik ve sulu fazlar arasındaki dağılım oranı (D):

$$D = \frac{2[Mn_2H_2L_3]_o}{[Mn^{2+}]_{aq}} \quad (4.14)$$

şeklinde tanımlanmıştır. Dağılım oranı (D) ve ekstraksiyon sabiti arasındaki ilişki şöyle verilebilir:

$$\log D = \log K_{ext} + 4pH + \log[Mn^{2+}] + \log 2 + 3 \log[H_2L]_o \quad (4.15)$$

Denklemin 4.15'e göre sabit pH'da $\log D - \log[Mn^{2+}]$ 'a karşı $\log[H_2L]_o$ grafiği çizilirse (Şekil 3.25), eğimi 3 ve kesim noktası da $(\log K_{ext} + 4pH + \log 2)$ dir. Grafikten bulunan ekstraksiyon sabiti $(-\log K_{ext})$ 19,3 dür.

4.3.4 Mn(II)'nin Önderiştirilmesi ve FAAS ile Tayini

Genellikle mangan su örneklerinde 0,02-130 $\mu\text{g/l}$ aralığında bulunur. O nedenle bu metalin tayini bir ön deriştirme tekniği kullanarak atomik absorpsiyon

yöntemi ile yapılır. Organik faza ekstrakte edilen Mn(II) kompleksinin ön deriştirme amaçlı olarak asit çözeltisi ile sıyırılması işleminde asit türünün ve derişiminin etkisi incelenmiştir. En uygun asidi ve derişimini bulabilmek için yapılan deneylerde HCl, HNO₃, H₂SO₄ kullanılmıştır. Bu amaçla 100 ml 0,176 ppm Mn(II) içeren sulu çözeltiler 30 ml 10⁻³ M HBDAP ile ekstrakte edildikten sonra elde edilen organik faz 15 ml farklı derişimlerdeki HCl, HNO₃, H₂SO₄ ile geri ekstrakte edilmiştir. Çizelge 3.29'da görüldüğü gibi %3'lük HCl ve %10'luk HNO₃ kullanarak en yüksek geri kazanım değerleri elde edilmiştir. Nitrik asit organik faza ekstrakte edilen kompleksi çok kısa sürede tamamıyla parçaladığından en yüksek sıyırma verimi elde edilmiştir. Aynı zamanda %3'lük HCl ile de yüksek sıyırma verimi elde edilmiştir. Geri kazanım amaçlı olarak bu teknik kullanılırsa hidroklorik asit ligandın organik fazda yapısını bozmadığından tercih edilmelidir.

4.3.4.1 Önderiştirme Yönteminin Atık Sulara Uygulanması

Geliştirilen yöntem ile atık sulardan Mn(II)'nin önderiştirilmesi ve FAAS yöntemi ile tayini yapılmıştır. Farklı fabrikalardan alınan atık sular ön işlem olarak HCl ve HNO₃ ile yaş yakılmış ve böylece su örneğindeki tüm manganın Mn(II) iyonuna dönüşmesi sağlanmıştır. Atık su örneği 20 ml 10⁻³ M HBDAP ile ekstrakte edilmiştir. Ekstraksiyondan sonra elde edilen organik faz 10 ml %10'luk HNO₃ ile sıyırılmıştır. Geri kazanım miktarını hesaplayabilmek için bu örneklere 17,6 µg Mn(II) ilave edilerek aynı yöntem tekrarlanmıştır. Sıyırılan asit çözeltisi içindeki Mn(II) miktarı FAAS ile standart katma yöntemini kullanarak ölçülmüş ve geri kazanım yüzdesi hesaplanmıştır. Çizelge 3.30'da verilen sonuçlardan geri kazanım yüzdesinin oldukça yüksek olduğu görülmektedir. Bu da geliştirilen yöntemin eser miktarlarda Mn(II) içeren örneklerde Mn(II) tayinine bir ön işlem olarak kullanılabilceğini göstermektedir.

4.3.4.2 Yabancı İyonların Etkisi

Geliştirilen bu önderiştirme yöntemi ile sulu çözeltide FAAS ile Mn(II) tayini üzerine yabancı iyonların etkisini incelemek için Mn(II) ve diğer iyonlardan birini içeren ikili karışımlar genel yöntemle ekstrakte edilmiştir. %10'luk HNO₃ ile sıyırma

işleminden sonra sulu fazdaki Mn (II) miktarı FAAS ile ölçülmüştür. Deneyden önce konulan Mn(II) ve ölçülen Mn (II) arasında fark olması durumunda ilave edilen iyonun yönteme girişim yaptığı sonucuna varılmıştır. Sularda eser miktarda bulunan Mn(II)'nin bu yöntemle önderiştirilerek FAAS ile tayini üzerine yabancı iyonların etkisini araştırmak için 100 ml örnekte 5,5 ppm Mn(II) ve farklı derişimlerde Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Cl⁻, NO₃⁻, SO₄⁻², Ba²⁺, CO₃²⁻, I⁻, F⁻, NH₄⁺, tartarat iyonu, Fe³⁺, Cr³⁺, Al³⁺, Zn²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺, Co²⁺, Pb²⁺ metallerinin ikili karışımlarını içeren örnekler kullanıldı ve bu iyonların bu yönteme girişim etkileri araştırılmıştır. Girişim yapıcı iyonlar 100 ppm Al³⁺, 100 ppm Cr³⁺ ve 250 ppm Fe³⁺ dür.

4.3.5 Spektrofotometrik ve FAAS ile Bulunan Sonuçların Karşılaştırılması

Spektrofotometrik olarak ve FAAS ile önderiştirme yöntemini kullanarak aynı örneklerin analizleri yapılmış ve elde edilen sonuçların birbiriyle uyumlu olduğu görülmüştür (Çizelge 4.4). Hem spektrofotometrik yöntemde hemde FAAS ile yapılan tayinlerde önderiştirme adımı yapılmıştır. Spektrofotometrik yöntemde 100 ml atık su 20 ml HBDAP ile ekstrakte edilmiştir. Ekstrakte edilen organik fazın absorbansı UV-Görünür spektrofotometrede okutulmuştur. Kalibrasyon eğrisinden örnekteki Mn(II) derişimi hesaplanmıştır. FAAS ile ise 100 ml atık su önce 20 ml HBDAP ile ekstrakte edilmiş daha sonra organik faz 10 ml %10'luk HNO₃ ile geri ekstrakte edilmiştir. Sıyrılan asit fazı standart katma yöntemi kullanarak FAAS ile analiz edilmiştir.

Çizelge 4.4 Su örneklerinden ekstraksiyon ve FAAS yöntemi ile elde edilen Mn(II) miktarının sonuçları (n=6)

Örnek	Önerilen Spektrofotometrik Yöntem		FAAS	
	Ortalama (ppm)	Standart Sapma (ppm)	Ortalama (ppm)	Standart Sapma (ppm)
Çeşme suyu	0,035	0,008	0,029	0,002
Sülfürik asit	1,563	0,001	1,558	0,019
Deri sanayi	0,138	0,002	0,151	0,0038
Kaplıca suyu	0,013	0,002	0,015	0,002
Deniz suyu	0,188	0,01	0,179	0,03
Borik asit	2,120	0,03	2,142	0,04

4.4 Co(II) İle Yapılan Ekstraksiyon Çalışmaları

Doğa ve çevre örneklerindeki kobaltın varlığıyla çok ilgilenilmiştir. Koenzim Vitamin B 12 için gerekli bir element olmasına rağmen zehirli olduğuna inanılır. Havadan tozla gelen kobaltın bronşların hassaslaşmasına ve akciğerlerin zarar görmesine neden olduğu bilinmektedir. DNA yenilenmesini inhibe ettiği ve kardiyotoksik olduğu bildirilmektedir. Bu nedenle eser kobaltın tayini çok önemli olmuştur. Spektrofotometrik olarak kobalt tayini için bir çok ayıraç kullanılmıştır [112].

Kobalt(II) iyonu pH 6,66-12,04 aralığında HBDAP ile ekstrakte edilebilen sarımsak yeşil renkli kompleks oluşturmaktadır. Bu nedenle kobaltın diğer metal iyonları yanında spektrofotometrik tayini çalışmaları yapılmıştır. Ayrıca çok eser derişimlerdeki kobaltın önderiştirilerek FAAS ile tayini içinde bir ön deriştirme yöntemi önerilmiştir. Deneyleerde çözücü olarak kloroform, iyon şiddeti ayarlamak için 0,1 M KCl, ekstraksiyon zamanı olarak 30 dak. ve sıcaklık 25°C seçilmiştir.

4.4.1 Co(II)-HBDAP Kompleksinin Ekstraksiyonu Üzerine pH'ın Etkisi

Co(II)-HBDAP kompleksinin ekstraksiyonu üzerine pH'ın etkisi Bölüm 3.4.1'de verilen şartlarda yapılmıştır. Co(II)'nin HBDAP ile ekstraksiyonunda sulu çözeltinin pH'ının etkisi incelendiğinde yapılan deneyler sonucunda Co (II) ekstraksiyonunun pH 8,7-10 aralığında yaklaşık olarak kantitatif olduğu Şekil 3.26'dan da görülmektedir. Co(II)'nin ekstraksiyon deneyleri için pH 9 seçilmiştir.

4.4.2 Co(II)'nin HBDAP ile Spektrofotometrik Tayini

4.4.2.1 Spektrofotometrik Tayin İçin Uygun Dalga Boyunun Seçimi

Ligand (HBDAP) ve Co(II)-HBDAP kompleksinin absorpsiyon spektrumları Şekil 3.27'de verilmiştir. Görüldüğü gibi Co(II)-HBDAP kompleksinin spektrumu iki maksimuma sahiptir; bunlardan birisi 285 nm'de ligandın maksimumuyla örtüşür. Diğer maksimum ligandın absorbans değerine sahip olmadığı 370 nm'de görülür. Bu nedenle takip eden absorbans ölçümleri 370 nm de alınmıştır. Co(II) kompleksinin absorbans-pH grafiği (Şekil 3.28) absorbansın pH 6,66'dan pH 8,6'ya kadar önemli miktarda arttığını, pH 8,6 ve 11 arasında sabit kaldığını ve daha sonra yavaş yavaş azaldığını göstermektedir. Bu sonuç %E-pH grafiği ile de uyumludur.

4.4.2.2 Co(II)'nin Spektrofotometrik Tayin Yöntemi

Co(II)'nin spektrofotometrik olarak tayini için HBDAP'nin kullanılabilirliğinin araştırıldığı deneylerde 4×10^{-5} - $2,4 \times 10^{-4}$ M aralığındaki pH 9'da tamponlanmış Co(II) çözeltileri ile çalışılmıştır. Kloroform içindeki HBDAP'nin derişimi 10^{-3} M alınmıştır. Elde edilen kalibrasyon grafiği (Şekil 3.29) verilen aralıkta orijinden geçen doğrudur. 370 nm'de molar absorpsiyon katsayısı $7,26 \times 10^3$ mol L cm^{-1} olarak bulunmuştur. Kompleks, Beer kanununa $0,7-7,25$ $\mu\text{g ml}^{-1}$ Co(II) aralığında uymakta olup $4,2$ $\mu\text{g ml}^{-1}$ Co(II) içeren 13 örnekten elde edilen sonuçlara göre bağıl standart sapma %0,05 dir. 1×10^{-5} M Co(II) için 25 sonuçtan kesinlik tayin edilmiştir, Co(II)'nin ortalama değeri $1,03 \times 10^{-5}$ M ve standart sapması ise $2,35 \times 10^{-7}$ M Co(II) olarak bulunmuştur.

Spektrofotometrik olarak kobalt analizi için kullanılan bir çok ayıraç vardır, bunların molar absorptivite katsayıları Çizelge 4.5'de verilmiştir. Görüldüğü gibi HBDAP ile kobalt kompleksinin molar absorptivite katsayısı bazı ayıraçların değerinden büyük, bazı ayıraçlarınkinden ise küçüktür. Bu da HBDAP nin de kobalt analizi için kullanılabilceğini göstermektedir. Geliştirilen yöntem 0,7 ppm den daha fazla kobalt içeren örneklere uygulanabilmektedir. Ayrıca örneği küçük hacimde organik fazla ekstrakte ederek veya geniş küvet kullanarak daha küçük derişimlere inilebilir. Ayrıca yukarıdaki değerlerden yöntemin kesinliğinin yüksek olduğu görülmektedir.

Co(II) ekstraktantının zamanla kararlılığını incelemek için 5 gün kapalı cam tüp içinde tutarak ara ara absorbans ölçümü alınmış ve absorbansın bu zaman içinde değişmediği görülmüştür.

Çizelge 4.5 Kobalt tayini için kullanılan ayıraçların molar absorptivite katsayıları

Ayıraç	Λ_{\max} (nm)	$\epsilon \times 10^{-3}$ ($\text{mol}^{-1} \text{l cm}^{-1}$)	Girişim yapıcı iyonlar	Çözücü
2-klorokinolin-3-karboksialdehit tiyasemikarbazon [112]	415	1,75		DMF
Ditizon [112]	550	4,6	Sn^{2+} , Fe^{2+}	CCl_4
3-bromo-4-merkaptasetamidotoluen [112]	490	8,575		CHCl_3
N-hidroksi- N,N-difenilbenzamidin [112]	405	7	Fe^{3+} , Cu	Toluen
p-metilizonitro izoasetofenon [112]	380	23	Cu^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , U, Zr, Th, Be, Ce, Cd, Ag, Cr, Pd, Ru, sitrat, okzalit,	CHCl_3
Ephedrine [112]	620	4,3	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, Cu, Fe	IBMK
3-hidroksil-3-klorofenil-1-p-karboksifeniltriazin [112]	418	38		Dithizonat
HBDAP	370	7,26		Kloroform

4.4.2.3 Spektrofotometrik Tayin Yöntemine Yabancı İyonların Etkisi

Spektrofotometrik tayin yöntemine yabancı iyonların etkisi Bölüm 3.4.2.3'de verilen şartlarda çalışılmıştır. 7,07 ppm Co(II) ve değişik miktarlarda yabancı iyon içeren 15 ml sulu çözelti yönteminde anlatıldığı gibi analiz edilmiştir. Sonuçlar Çizelge 3.34'de verilmiştir. HBDAP ile kobalt tayinine Al^{3+} , CO_3^{2-} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} şiddetli girişim yapar. Cd^{2+} ve Pb^{2+} 200 ppm'den sonra, sitrat 75 ppm'den sonra, Ni^{2+} 20ppm'den sonra girişim yapar. Fe^{3+} 'dan kaynaklanan girişim aşırı File maskelenebilir. CO_3^{2-} ortamdan çözelti asitlendirilip uzaklaştırılabilir. Mn^{2+} 'dan kaynaklanan girişim de türev spektrofotometresiyle tayini yapılarak giderilebilir veya MnO_4^- 'a yükseltgenerek giderilebilir. Al^{3+} , Cr^{3+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} den kaynaklanan girişim bu iyonlarda HBDAP ile kompleks oluşturdukları için HBDAP ile kobaltın kompleksleşmesini azaltmaktadırlar ve dolayısıyla sulu çözeltideki tüm kobalt iyonları kompleksleşmemektedir. Bu iyonların HBDAP ile kompleks oluşum sabitlerine baktığımızda (Çizelge 4.8) bu iyonlarla da HBDAP' nin kararlı kompleksler oluşturduğu görülmektedir. Bunu engellemek için organik fazdaki HBDAP derişimi artırılabilir. Cu^{2+} , Mn^{2+} ve Fe^{3+} iyonlarının oluşturduğu kompleksler Co(II)'nin absorpsiyon yaptığı dalga boyunda girişim yaptıkları için pozitif hatalara neden olurlar.

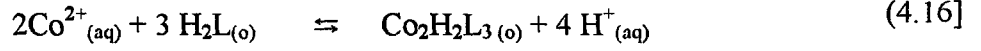
4.4.2.4 Spektrofotometrik Yöntemle Örnek Analizleri

Kobalt kobalamin olarak adlandırılan vitamin B 12 nin bir bileşeni olduğundan gerekli bir elementtir. Vitamin B 12 kırmızı kan hücrelerinin oluşması için kullanılır ve hücrelerin devamı ve normal fonksiyonları için gereklidir [112]. Önerilmiş yöntem Vitamin B 12 örneklerinde Co(II) analizi için Bölüm 3.4.2.4'de verilen şartlarda uygulanmıştır. Örneklerdeki Co(II) tayini sonuçları 5 paralel analizin ortalaması olarak verilmiştir ve sonuçlar Çizelge 3.35'de verilmiştir.

4.4.3 Ekstrakte Edilmiş Türlerin Stokiyometrisinin Belirlenmesi

Kompleks stokiyometresini belirleyebilmek için Job, eğim oranları ve grafiksel yöntemler kullanılmıştır. Bu yöntemler ekstrakte edilen kompleksin 2/3

Co(II)/HBDAP oranında olduğunu ve kompleksin stokiyometrisinin $\text{Co}_2\text{H}_2\text{L}_3$ olduğunu göstermektedir. Buna göre ekstraksiyon dengesi şöyle verilebilir,



Bu denklemde H_2L , ekstraktantı; (aq) ve (o) sırasıyla sulu ve organik fazları göstermektedir. $\text{Co}_2\text{H}_2\text{L}_3$ türünün ekstraksiyon sabiti şöyle verilebilir:

$$K_{\text{ext}} = \frac{[\text{Co}_2\text{H}_2\text{L}_3]_o [\text{H}^+]_w^4}{[\text{Co}^{2+}]_w^2 [\text{H}_2\text{L}]_o^3} \quad (4.17)$$

Co(II)'nin organik ve sulu fazlar arasındaki dağılım oranı (D):

$$D = \frac{2[\text{Co}_2\text{H}_2\text{L}_3]_o}{[\text{Co}^{2+}]_{\text{aq}}} \quad (4.18)$$

şeklinde tanımlanmıştır. Dağılım oranı (D) ve ekstraksiyon sabiti arasındaki ilişki şöyle verilebilir:

$$\log D = \log K_{\text{ext}} + 4\text{pH} + \log 2 + 3 \log [\text{H}_2\text{L}]_o \quad (4.19)$$

Denklem 4.19'a göre sabit pH'da $\log D - \log [\text{Co}^{2+}]$ 'a karşı $\log [\text{H}_2\text{L}]_o$ grafiği çizilirse (Şekil 3.32), eğimi 3 ve kesim noktası da $(\log K_{\text{ext}} + 4\text{pH} + \log 2)$ dir. Grafikten bulunan ekstraksiyon sabiti $(-\log K_{\text{ext}})$ 13,3 dür.

4.4.4 Co(II)'nin Önderiştirilmesi ve FAAS ile Tayini

Su örneklerinde eser miktarda bulunan kobaltı ön deriştirme yapılmaksızın atomik absorpsiyon spektrometresiyle tayin etmek mümkün değildir. O nedenle bu metalin tayini bir ön deriştirme tekniği kullanarak atomik absorpsiyon yöntemi ile yapılır. Bu amaçla kobaltın ön deriştirilerek FAAS ile tayininde HBDAP ile bir önderiştirme yöntemi önerilmiştir. Organik faza ekstrakte edilen Co(II)

kompleksinin ön deriştirme amaçlı olarak asit çözeltisi ile sıyrılması işleminde asit türünün ve derişiminin etkisi incelenmiştir. En uygun asidi ve derişimini bulabilmek için yapılan deneylerde HCl, HNO₃, H₂SO₄ kullanılmıştır. Bu amaçla 100 ml 0,1886 ppm Co(II) içeren sulu çözelti 30 ml 10⁻³ M HBDAP ile ekstrakte edildikten sonra elde edilen organik faz 15 ml farklı derişimlerdeki HCl, HNO₃, H₂SO₄ ile geri ekstrakte edilmiştir. Çizelge 3.39'da görüldüğü gibi %3'lük HCl ve %10'luk HNO₃ kullanarak en yüksek geri kazanım değerleri elde edilmiştir. Nitrik asit organik faza ekstrakte edilen kompleksi çok kısa sürede tamamıyla parçaladığından en yüksek sıyrma verimi bu asitle elde edilmiştir. Aynı zamanda %3'lük HCl ile de yüksek sıyrma verimi elde edilmiştir. Geri kazanım amaçlı olarak bu teknik kullanılırsa hidroklorik asit ligandın organik fazda yapısını bozmadığından tercih edilmelidir.

4.4.4.1 Önderiştirme Yönteminin Atık Sulara Uygulanması

Geliştirilen yöntem ile atık sulardan Co(II)'nin önderiştirilmesi ve FAAS yöntemi ile tayini yapılmıştır. Farklı fabrikalardan alınan atık sular ön işlem olarak HCl ve HNO₃ ile yaş yakılmış ve böylece su örneğindeki tüm kobaltın Co(II) iyonuna dönüşmesi sağlanmıştır. Atık su örneği 20 ml 10⁻³ M HBDAP ile ekstrakte edilmiştir. Ekstraksiyondan sonra elde edilen organik faz 10 ml %10'luk HNO₃ ile sıyrılmıştır. Geri kazanım miktarını hesaplayabilmek için bu örneklere 18,86 µg Co(II) ilave edilerek aynı yöntem tekrarlanmıştır. Sıyrılan asit çözeltisi içindeki Co(II) miktarı FAAS ile standart katma yöntemini kullanarak ölçülmüştür ve geri kazanım yüzdesi hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlardan geri kazanım yüzdesinin oldukça yüksek olduğu görülmektedir (izelge 3.40). Bu da geliştirilen yöntemin eser miktarlarda Co(II) içeren örneklere Co(II) tayinine bir ön işlem olarak kullanılabileceğini göstermektedir.

4.4.4.2 Yabancı İyonların Etkisi

Geliştirilen bu önderiştirme yöntemi ile sulu özeltide FAAS ile Co(II) tayini üzerine yabancı iyonların etkisini incelemek için Co(II) ve diğer iyonlardan birini içen ikili karışımlar genel yöntemle ekstrakte edilmiştir. %10'luk HNO₃ ile sıyrma

işlemeden sonra sulu fazdaki Co (II) miktarı FAAS ile ölçülmüştür. Deneyden önce konulan Co(II) ve ölçülen Co (II) arasında fark varsa ilave edilen iyon yönteme girişim yapıyor demektir. Sularda eser miktarda bulunan Co(II)'nin bu yöntemle önderiştirilerek FAAS ile tayini üzerine yabancı iyonların etkisini araştırmak için 100 ml örnekte 5,893 ppm Co(II) ve farklı derişimlerde Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Cl⁻, NO₃⁻, SO₄⁻², Ba²⁺, CO₃²⁻, I⁻, F⁻, NH₄⁺, tartarat iyonu, Fe³⁺, Cr³⁺, Al³⁺, Zn²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺, Mn²⁺, Pb²⁺ metallerinin ikili karışımlarını içeren örnekler kullanılmış ve bu iyonların bu yönteme girişim etkileri araştırılmıştır. Girişim yapıcı iyonlar 100 ppm Al³⁺, 100 ppm Cr³⁺ ve 250 ppm Fe³⁺ dür.



4.5 HBDAP İle Fe(III) Tayini ve Fe(II)-Fe(III) Türlendirmesi

Demir sulara doğal olarak bulunan elementtir. Demir, çelik yada diğer metal yüzeylerinin korrozyonu ile demir sulara çözünebilir. Sulara demirin varlığı genellikle bir sağlık problemi değildir. Gerçekte küçük derişimleri insan sağlığı için gereklidir. Bundan başka yüksek derişimleri suyun kullanımını ve görünümünü etkiler. İyi sulara çözünmeyen demir oksit çözünebilir Fe(II) formuna dönüştürülür. Fe(II) çözelti içinde renksizdir. Demir içilmesi pek hoş olmayan suya metalik bir tat verebilir [111].

Fe(II) iyonu yada ferrous demir oksijenle yada klorla temas ettiği zaman Fe(III)'e dönüşür. Fe(III) suda çözünmez ve santrallerde, su arıtma cihazlarında ve su kullanan aletlerde problemlere neden olabilir. Demir bir çok toprakta ve kayalarda değişen miktarlarda mevcut olduğundan bir çok yüzey suyu ve yer altı suyunda bulunabilir. Fakat bir miktar demir korrozyon yoluyla da geçebilir. Metalik yüzeylerin suyla temasıyla daha fazla demir ve mineraller çözünecektir. Genel olarak demir içme sularında Fe^{2+} , Fe^{3+} , organik ve demir bakterisi olarak bulunur. Fe(II) ile kirlenmiş suda demir tamamıyla çözüldüğünden temiz görünür. Fe(II) havaya bırakıldığı zaman Fe(III)'e bir çökelek olarak dönüşür. Fe(III) ile kirlenmiş su bulanıktır ve altta kırmızı kahverengi maddeler çöker. Organik demir suya renk verebilir fakat çökmez [111].

Son birkaç yıldır deniz sularındaki demirin biyokimyasına büyük bir ilgi duyulmaktadır. Okyanusların bazı bölgelerinde ölçülen çok küçük derişimdeki Fe miktarının fitoplankton üretimini sınırladığından ve hatta atmosferdeki CO_2 derişimini kontrol etmede önemli bir rol oynadığından şüphelenilmektedir. Nano molar derişimin altında örnek kirlenmesinin riski yüksektir ve demirin doğru ve kesin tayini çok zordur [113]. Bundan başka deniz sularında demirin redoks türlerinin tayini elementin koloidal kimyası, biyo yararlılığı, fotokimyası, çözünürlüğü ile ilişkili olarak çok önemlidir o nedenle Fe(III) ün varlığında Fe(II) nin tayini ve önderştirilmesi için selektif bir yöntemin olması önemli olmaktadır. Elementin redoks türlerinin basit, selektif ve hassas olarak tayin edilmesi gereklidir [114]. Fe(II)'nin yüksek miktarları sahile yakın deniz suyunda ve hidrotermal

santrallerde bulunur ve bu gibi yerlerde demirin redoks türlemesini çalışmak faydalıdır [113].

Fe tayini için bir çok yöntem organik faz içine demir kompleksinin ekstraksiyonuna dayanır ve sonra kompleksin spektrofotometrik tayini yapılır. Bu yöntemler arasında asetilaseton, benzoat, klorür, kapferron, 4,7-difenil fenantrolin, 8-quinolinol, tiyosiyanat, dibenzoil metan, ditizon yöntemleri uzun bir zamandır bilinen en iyi örneklerdir [3,98]. Bu yöntemler bir çok metali aynı anda ekstrakte ettiklerinden uygun değildir. Bu yöntemler içinde en çok kullanılmış yöntem portakal rengi-kırmızı kompleks oluşturan Fe(II)-fenantrolin şelatıdır [98].

Demir (III) iyonu pH 3-7 aralığında HBDAP ile ekstrakte edilebilen kırmızı renkli kompleks oluşturmaktadır. Bu nedenle demirin diğer metal iyonları yanında spektrofotometrik tayini çalışmaları yapılmıştır. Deneylerde çözücü olarak kloroform, iyon şiddeti ayarlamak için 0,1 M NaClO₄, ekstraksiyon zamanı olarak 30 dak ve sıcaklık 25°C seçilmiştir.

4.5.1 Fe(III)'ün HBDAP ile Ekstraksiyonu Üzerine pH'ın Etkisi

Fe(III)'ün HBDAP ile ekstraksiyonu üzerine pH'ın etkisi Bölüm 3.5.1'de verilen şartlarda çalışılmıştır. Fe(II) ve Fe(III) iyonlarının denge pH'ının fonksiyonu olarak ekstraksiyon eğrileri çizilmiştir (Şekil 3.33). Fe(III)-HBDAP kompleksinin ekstraksiyonu pH 2'den 3'e kadar önemlice artar. pH 3 ve 6,5 arasında sabit kalır ve sonra yavaş yavaş azalır. Sulu çözeltideki Fe(III) iyonları pH 3'den büyük olduğunda çökmesine rağmen organik fazda kompleksleştirici ayıraç ilave edildikten sonra kompleksleşme reaksiyonuna göre çökelek çözünür. HBDAP ile Fe(II) ekstraksiyonu zayıftır ve pH 3-9 aralığında kantitatif bir ekstraksiyon gözlenmemiştir. Fe(II)'nin ekstraksiyonu üzerine pH'ın etkisi çalışılırken Fe(II)'nin Fe(III)'e yükseltgenmesini önlemek için 10 ml %10'luk hidrosilamin hidroklorür ilave edilmiştir. Fe(III) iyonunun HBDAP ile ekstraksiyonunda iyon şiddetini ayarlamak için hacimli anyona sahip olan NaClO₄ kullanıldığında ekstraksiyon veriminin arttığı gözlenmiştir. KCl kullanıldığında 3,7-6 pH aralığında %96 olan ekstraksiyon verimini 3-6,63 pH aralığında %99,9 a yükselmiştir. NaClO₄ iyonunun

varlığı Fe(II) ekstraksiyonunun verimini artırmamıştır. Fe(III) ile yapılan çalışmalar pH 3,75’de yapılmıştır. Bu pH’da Fe(II) ekstrakte olmamaktadır.

4.5.2 Fe(III)’nin HBDAP ile Spektrofotometrik Tayini

4.5.2.1 Spektrofotometrik Tayin İçin Uygun Dalga Boyunun Seçimi

Ligand (HBDAP) ve Fe(III)-HBDAP kompleksinin absorpsiyon spektrumları Şekil 3.34’de verilmiştir. Görüldüğü gibi Fe(III)-HBDAP kompleksi spektrumu iki maksimuma sahiptir, bunlardan birisi 285 nm’de ligandın maksimumuyla örtüşür. Diğer maksimum ligandın absorpsiyon değerine sahip olmadığı 500 nm’de görülür. Bu nedenle takip eden absorpsiyon ölçümleri 500 nm de alınmıştır.

4.5.2.2 Fe(III)’ün Spektrofotometrik Tayin Yöntemi

Fe(III)’ün spektrofotometrik tayini için HBDAP’nin kullanılabilirliği 4×10^{-5} - $2,4 \times 10^{-4}$ M aralığındaki tamponlanmış Fe(III) çözeltilerinde çalışılmıştır. Kloroform içindeki HBDAP’nin derişimi 10^{-3} M’ dı. Elde edilen kalibrasyon grafiğı (Şekil 3.35) verilen aralıkta orijinden geçen doğrudur. 500 nm’de molar absorpsiyon katsayısı $8,95 \times 10^3$ mol L cm^{-1} olarak bulunmuştur. Kompleks, Beer kanununa 0,056- $1,68 \mu\text{g ml}^{-1}$ Fe(III) aralığında uymakta olup $1,5 \mu\text{g ml}^{-1}$ Fe(III) içeren 11 örnekten elde edilen sonuçlara göre bağıl standart sapma %0,41 dir. 2×10^{-5} M Fe(III) için 30 sonuçtan kesinlik tayin edilmiştir, Fe(III)’ün ortalama değeri $2,08 \times 10^{-5}$ M ve standart sapması ise $2,69 \times 10^{-8}$ M Fe(III) olarak bulunmuştur.

Fe(III) analizi için kullanılan diğer ayıraçlarla HBDAP-Fe(III) kompleksinin molar absorptivitesi karşılaştırıldığında molar absorptivite katsayısının oldukça iyi olduğu Çizelge 4.6’dan görülmektedir. Fakat Fe(II) üzerinden giderek demir analizi yapılan yöntemler olan ferrozin ve 1,10-fenantrolin [98] yöntemlerinden molar absorptivite katsayısının daha küçük olduğu görülmektedir. Ancak bu yöntemlere çizelgeden de görüldüğü gibi oldukça fazla girişim yapıcı iyon bulunmaktadır. Bu da geliştirilen yöntemin bu yöntemlerden girişim yapıcı iyon bakımından üstün olduğunu göstermektedir. Fe (II) üzerinden toplam demir analizi yapabilmek için

önce sudaki tüm demir iyonları indirgeyici bir reaktif aracılığıyla Fe(II)'ye indirgenir ve analizi yapılır, indirgenme yapılmadan direk analizle Fe(II) miktarı belirlenir ve farktan Fe(III) miktarı belirlenir. Sularda çok eser seviyede bulunan Fe(II)'yi analiz etmek bu yöntemlerle belli bir sınıra kadar yapılabilir. Örneğin 1-10 fenantrolin yöntemi 5 cm'lik küvet ile 10 ppb Fe(II) miktarını sularda analiz edebilir. Oysa bizim geliştirdiğimiz yöntemde direk tayinle su örneklerinde daha yüksek derişimde olan Fe(III) analizi yapılır ve nitrik asit hidroklorik asit ortamında Fe(II) iyonları Fe(III)'e yükseltgenerek toplam demir miktarı belirlenir farktan Fe(II) derişimi hesaplanır. Farktan Fe(II) miktarı hesaplandığı için ppb seviyesinde olsa bile daha yüksek derişimdeki Fe(III)'ün yanında toplam demir olarak analiz edileceğinden hassasiyeti daha fazla olur. Bu da geliştirilen yöntemin su örneklerinde Fe(II)-Fe(III) türlelendirmesi için uygun olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.6 Demir analizi için kullanılan yöntemler

Ayıraç	λ_{max} (nm)	ϵ ($mol^{-1} l cm^{-1}$)	Girişim yapıcı iyonlar	Çözücü
1-10, Fenantrolin (Fe(II)) [98]	510	$2,2 \times 10^4$	Fosfat, Cr, Zn, Co, Cu, Ni, Bi, Cd, Hg, Mo, Ag	Sulu ortamda
Ferrozin (Fe(II)) [115]	560	$4,01 \times 10^4$	Cu^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Mn^{2+} , PO_4^{3-} , SO_4^{2-}	Sulu ortamda
Tiyasiyanat (Fe(III)) [52]	580	7×10^3		
TTTH (Schiff bazı) (Fe III) [116]	518	$5,43 \times 10^3$	Çalışılmamış	Nitrobenzen
HBDAP (Fe(III))	370	$8,95 \times 10^3$	Cu^{2+} , Cr^{3+} , F^- , Tartarat ve sitrat iyonları	Kloroform

Fe(III) ekstraktantının zamanla kararlılığını incelemek için 5 gün kapalı cam tüp içinde tutarak ara ara absorbans ölçümü alınmış ve absorbansın bu zaman içinde değişmediği görülmüştür.

4.5.2.3 Fe(III) tayinine Fe(II)'nin Etkisi

5,585 ppm Fe(III) ve değişen miktarlarda Fe(II) (5,585-44,6 ppm) içeren çözeltiler pH 3,75 de 0,1 M NaClO₄ ortamında 10⁻³ M HBDAP ile ekstrakte edilmiştir. Çözeltilerin absorbens değerinin Fe(II) ile değişmediği gözlenmiştir (Çizelge 3.44). Buda Fe(II) iyonlarının varlığında Fe(III) analizi yapılabileceğini gösterir. Bu özellikten faydalanarak su örneklerinde Fe(II) ve Fe(III) miktarlarının analizi yapılabilir.

4.5.2.4 Spektrofotometrik Tayin Yöntemine Yabancı İyonların Etkisi

Spektrofotometrik tayin yöntemine yabancı iyonların etkisi Bölüm 3.5.2.3'de verilen şartlarda çalışılmıştır. 5,585 ppm Fe(III) ve değişik miktarlarda yabancı iyon içeren 15 ml sulu çözelti yöntemde anlatıldığı gibi ele alınmıştır. Sonuçlar Çizelge 3.43'de verilmiştir. HBDAP ile Fe(III) tayinine Cu²⁺ şiddetli girişim yapar. Cu²⁺ iyonunun HBDAP ile oluşturduğu kompleks Fe(III) tayini yapılan dalga boyunda 500 nm'de absorbens yaptığı için absorbensın fazla okunmasına neden olur. Buda pozitif hata olarak ortaya çıkar. Cu(II)'den kaynaklanan girişim tiyoasetamid ilave edilerek giderilebilir. Cr³⁺ 80 ppm'den sonra, F⁻ ve tartarat anyonu 40 ppm'den sonra ve sitrat anyonu da 15 ppm'den sonra girişim yapar. Görüldüğü gibi demir tayinine girişim yapan iyon sayısı oldukça azdır. Bu da yöntemin sunduğu bir avantajdır.

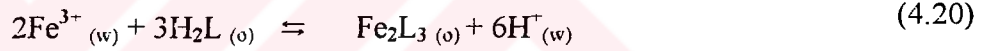
4.5.2.5 Spektrofotometrik Yöntemle Örnek Analizleri

Önerilmiş yöntem demir içeren farklı örneklerin analizleri için uygulanmıştır. (Çizelge 3.45 ve 3.46). Maden ve toprak örneklerinden elde edilmiş sonuçlar FAAS yöntemiyle elde edilen sonuçlarla karşılaştırılmıştır. Bu sonuçlardan önerilmiş yöntemin çok iyi bir kesinliğe sahip olduğu görülmüştür. Su örneklerinde ise önerilmiş yöntem ile Fe(III) ve Fe(II) türlerinin derişimleri bulunmuş ve standart yöntem olan 1,10 fenantrolin [98] yöntemi ile elde edilen sonuçlarla karşılaştırılmıştır. Önerilmiş yöntemin iyi bir kesinliğe sahip olduğu görülmüştür. Farklı maden, toprak ve su örneklerinde demir tayinine girişim yapan herhangi bir element yoktu. Verilen sonuçlar altı paralel yapılan deneylerin ortalamasıdır

(Çizelge 3.45). Maden ve toprak örneklerinin çözünürleştirilmesi aşamasında HNO₃ kullanıldığı için bu örneklerde demir türlendirmesi yapılamamıştır. Önerilen yöntem ile sulara Fe(II)-Fe(III) türlendirmesi yapılmıştır. Su örneklerindeki Fe(II) miktarını bulabilmek için önce sudaki Fe(II) iyonları HNO₃-HCl karışımı ile kaynatılarak Fe(III)'e yükseltgenir. Toplam demir ekstrakte edilerek belirlenir. Toplam demir derişiminden Fe(III) derişimini çıkararak Fe(II) derişimi hesaplanır. Sularda bu şekilde yapılan çözücü sonuçları Çizelge 3.46 da verilmiştir.

4.5.3 Ekstrakte Edilmiş Türlerin Stokiyometrisinin Belirlenmesi

Kompleks stokiyometresini belirleyebilmek için Job, eğim oranları ve grafiksel yöntemler kullanılmıştır. Bu yöntemler ekstrakte edilen kompleksin 2/3 Fe(III)/HBDAP oranında olduğunu ve kompleksin stokiyometrisinin Fe₂L₃ olduğunu göstermektedir. Buna göre ekstraksiyon dengesi şöyle verilebilir,



Bu denklemde H₂L, ekstraktantı; (aq) ve (o) sırasıyla sulu ve organik fazları göstermektedir. Fe₂L₃ türünün ekstraksiyon sabiti şöyle verilebilir:

$$K_{\text{ext}} = \frac{[\text{Fe}_2\text{L}_3]_o [\text{H}^+]_w^6}{[\text{Fe}^{3+}]_w^2 [\text{H}_2\text{L}]_o^3} \quad (4.21)$$

Demirin organik ve sulu fazlar arasındaki dağılım oranı (D):

$$D = \frac{2[\text{Fe}_2\text{L}_3]_o}{[\text{Fe}^{3+}]_{\text{aq}}} \quad (4.22)$$

şeklinde tanımlanmıştır. Dağılım oranı (D) ve ekstraksiyon sabiti arasındaki ilişki şöyle verilebilir:

$$\log D = \log K_{\text{ext}} + 6\text{pH} + \log[\text{Fe}^{3+}] + \log 2 + 3\log[\text{H}_2\text{L}]_o \quad (4.23)$$

Denklem 4.23'e göre sabit pH'da $\log D - \log[\text{Fe}^{3+}]$ 'a karşı $\log[\text{H}_2\text{L}]_0$ grafiği çizilirse (Şekil 3.38), eğimi 3 ve kesim noktası da ($\log K_{\text{ext}} + 6\text{pH} + \log 2$) dir. Grafikten bulunan ekstraksiyon sabiti ($-\log K_{\text{ext}}$) 7,17 dir.

4.5.4 Diğer Metal İyonlarından Fe(III)'ün Ayrılması

pH ayarlamasına dayanarak çözücü ekstraksiyonu yöntemiyle metal iyonlarının birbirlerinden ayrılması yapılabilir. Bazı metallerin kantitatif olarak ekstrakte edildiği diğer metallerin ise minimum miktarda yada tamamıyla ekstrakte olmadığı pH değerlerinde ayırma işlemleri yapılabilir. Ayrılma derecesi, ayırma faktörü (S_f) terimiyle belirtilir (Denklem 4.10). Ayırma hatası (E) ise Denklem 4.11 de ifade edilmiştir.

Mevcut pH değerlerinde, Fe(III) ve diğer metal iyonlarından oluşan ikili sentetik karışımlar HBDAP içeren organik faz içine ekstrakte edilmiştir. Fe (III)'ün diğer metal iyonlarından farklı pH' lardaki ayırma faktörleri tabloda verilmiştir. Ayırma işleminin olabirliğini ayırma faktörünün (S_f) büyüklüğü gösterir. Büyük ayırma faktörünü gösteren ($S_f = \infty$) ayırmalar ayırma için optimum şartlar seçilirken tercih edilir. Fe(III)'ün Ni(II), Cr(III), Co(II), Cd(II), Mn(II), Zn(II), Pb(II) den ayrılması pH 4 de yapılabilir. Bu pH'da Çizelge 3.50'den de görüldüğü gibi ayırma hatalarında küçüktür. Bundan başka Fe(III) den Cu(II)'nin ayrılması ayırma faktörünün küçük olmasından dolayı zordur. Bu ayırma faktörü tiyaasetamidli ortamda yapılan ekstraksiyonla artırılabilir böylece ayırma derecesi iyileştirilir.

4.6 1A-2A Grubu Katyonlarının Ekstraksiyonu

Bu grup elementlerinden Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Mg^{2+} elementleri ile çalışmalar yapılmıştır. Bu elementlerin pH 3-12 aralığında ekstraksiyonları yapılmıştır. Ancak bu deneyler sonucunda bu metallerin her hangi bir pH da ekstraksiyonunun tam olmadığı görülmüştür (Çizelge 3.51 ve Şekil 3.39).



4.7 Ağır Metal Katyonlarının Atık Sulardan Uzaklaştırılması ve Geri Kazanılması

Yaşayan organizmalar kobalt, demir, bakır, mangan, molibdenyum, vanadyum, stronsiyum ve çinko gibi bazı ağır metallerin eser miktarlarına ihtiyaç duyar. Bundan başka bu gerekli maddelerin aşırı seviyeleri organizmaya zarar vericidir. Yüzey su sistemleri ile ilgili olan gerekli olmayan ağır metaller kadmiyum, krom, civa, kurşun, arsenik ve antimonudur. Yüzey sularındaki ağır metaller doğal yada antropojenik kaynaklardan gelebilir. Metallerin antropojenik yolla su kaynaklarına girmesi doğal olan girişlerden daha fazladır. Su yüzeyindeki aşırı metal seviyesi insan ve çevreye büyük sağlık riski taşır. Pb, Cd, Hg, As, Ba ve Cr gibi metaller insan sağlığı için büyük sağlık riski taşır. Pb ve Cd gibi eser elementler Ca^{2+} ve Zn^{2+} gibi gerekli besin maddelerini engelleyecektir. Suda yaşayan organizmalar ise çevredeki bu ağır metaller tarafından kötü etkilenebilir. Yüzey su sistemindeki zehirlilik su kimyası ve çamur kompozisyonunun bir fonksiyonudur. Bundan başka atık sulardan eser metallerin ayrılması ve tayini kirlilikle birlikte jeokimyasal çalışmalar için önemlidir. Değişik teknolojiler sulardan bu metalleri uzaklaştırmak için geliştirilmiştir. İyon değişimi, elektrodializ, ters ozmoz, membran filtrasyonu, elektrowinning, çözücü sıyırması, çöktürme, adsorpsiyon ve çözücü ekstraksiyonu yöntemlerinden herhangi birisini kullanarak sıvı atıklardan metaller hidrometallurjik yolla ekstraktlanır [111].

4.7.1 Ağır Metal Katyonlarının Ekstraksiyonu Üzerine pH'ın Etkisi

Katyonların ekstraksiyonu üzerine pH'ın etkisi Bölüm 3.7.1'de verildiği gibi 10^{-4} M Cu(II), Ni(II), Co(II), Mn(II), Zn(II), Cr(III), Pb(II) ve Cd(II) nin sulu çözeltileri kullanılarak pH 1,7-12 aralığında incelenmiştir (Şekil 3.40). Bakır ekstraksiyonu pH 4-10 aralığında kantitatifdir. Ni(II), Co(II), Mn(II), Zn(II), Cd(II) ve Pb(II) ise pH 8'den sonra %99 civarında ekstrakte edilmektedir. Bu metallerin atık sulardan uzaklaştırılması için pH 8-9 aralığı seçilebilir. Bu pH da kullanılan ligand sulu fazda hiç çözünmemektedir. Atık sulardan bu metallerin uzaklaştırılması sırasında atık suyun organik madde bakımından kirlenmesi söz konusu değildir.

4.7.2 Sıyırma

Ağır metalleri içeren sulu fazın ekstraksiyonundan sonra organik fazın 30 ml'lik kısmı 15 ml değişik derişimlerdeki HCl , H₂SO₄ ve HNO₃ ile sıyırılmıştır (izelge 3.53). Nitrik asit organik ligand ile reaksiyona girip onun yapısını bozduğundan ağır metallerin sıyırılması kantitatif olmasına rağmen, geri kazanım amaçlı olarak eksraktant kaybı maksimum olduğundan ekonomik olmayan bir sistemdir. Sülfürik asit kullanarak Cd, Pb ve Co'nın tam olmayan sıyırılması gerçekleşmiştir. HCl ve HNO₃ ile yapılan çalışmalarda metallerin sıyırılma yüzdelerinin hemen hemen kantitatif olduğu görülmüştür. En iyi sıyırma adımının %3'lük HCl ve %10'luk HNO₃ ile yapılabildiği görülmüştür. HCl derişimi arttığında sıyırma yüzdesinin azaldığı görülmüştür.

4.7.3 Sentetik karışımlardan ve atık sulardan metallerin geri kazanılması

Destile suya ilave edilmiş eser elementlerin bilinen miktarlarını içeren sentetik karışımlardan HBDAP ile bu metallerin geri kazanılması %3'lük HCl ile üstte anlatılan yöntem ile yapılmıştır. Çizelge 3.54 de yedi element için geri kazanım verilerini vermektedir. Görüldüğü gibi 1.sıyırmada organik fazdan metallerin büyük bir yüzdesi sıyırılmaktadır. Bu da sıyırma işleminin tek adımda yüksek verimle gerçekleştiğini göstermektedir. Bu sonuçlar bu sistemin sulardaki yedi elementin mikro gram seviyelerde geri kazanılmasına ve sulardan ayrılmasına uygulanabileceğini göstermektedir.

Anlatılan yöntem Balıkesir'den elde edilen atık su örneklerine uygulanmıştır (izelge 3.55 ve 3.56). %3'lük HCl kullanarak yapılan önderiştirme işlemleri izelge 3.55'de, %10'luk HNO₃ kullanarak yapılan önderiştirme işlemleri de izelge 3.56'da verilmiştir. Sıyırma işleminden sonra asit fazındaki ağır metal derişimi FAAS ile standart katma yöntemi kullanarak tayin edilmiştir. Aynı zamanda geri kazanım miktarını ölçebilmek için atık sulara belli miktarda ağır metal katyonu ilave edilmiştir. Yöntem uygulandıktan sonra ilave edilen metallerin ne kadarının geri kazanıldığı hesaplanmıştır. Bu şekilde de geri kazanım miktarının oldukça iyi olduğu

görülmüştür. Sıyırıcı asit olarak %10'luk HNO_3 kullanıldığında tek adımlı sıyırma işlemi ile yüksek geri kazanım değerleri elde edilmiştir. % 3'lük HCl ile verilen sonuçlar ise 3 adımlı sıyırma ile elde edilmiştir. Bu nedenle nitrik asidin bu amaçla kullanılması daha uygundur.



4.8 HBDAP'nin Asitlik Sabitlerinin ve Metallerle Oluşturdukları Komplekslerin Oluşum Sabitlerinin Tayini

4.8.1 HBDAP'nin Asitlik Sabitlerinin Bulunması

HBDAP'nin yapısını incelediğimizde (Şekil 4.1) dört protonasyon sabitininin olacağını görmekteyiz. HBDAP'nin yapısında iki amin grubundan ve iki fenol grubundan gelen 4 asitlik sabiti vardır. HBDAP'nin yüksüz formunu H_2L olarak gösterirsek, protonlanmış şeklini ise H_4L^{2+} olarak gösterebiliriz. Buna göre iyonlaşma denklemleri ve ilgili K_a eşitlikleri aşağıdaki gibi verilebilir,



$$K_{a1} = \frac{[H_3L^+][H^+]}{[H_4L^{2+}]} \quad (4.25)$$



$$K_{a2} = \frac{[H_2L][H^+]}{[H_3L^+]} \quad (4.27)$$

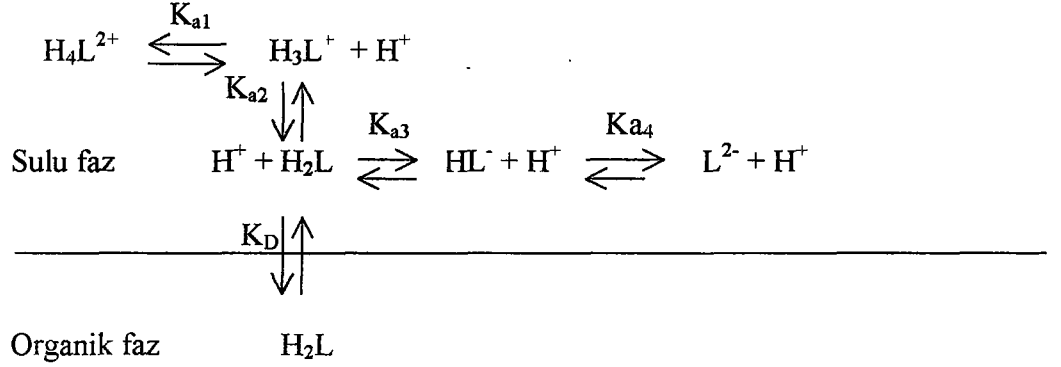


$$K_{a3} = \frac{[HL^-][H^+]}{[H_2L]} \quad (4.29)$$



$$K_{a4} = \frac{[L^{2-}][H^+]}{[HL^-]} \quad (4.31)$$

Organik faz ile sulu faz temas ettiği zaman HBDAP'nin iki faz arasında dağılım şeması aşağıda verilmiştir (Şekil 4.4).



Şekil 4.4 HBDAP'nin sulu ve organik fazlar arasında dağılımı

HBDAP'nin asitlik sabitleri hem hesap yöntemi ile [99] hem de bilgisayar programı kullanarak bulunmuştur . Asitlik sabitlerini hesaplayabilmek için PKAS [100] programı kullanılmıştır. Sonuçlar Çizelge 4.7'de verilmiştir.

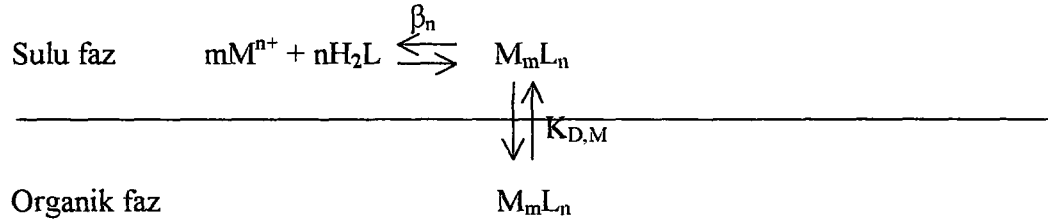
Çizelge 4.7 HBDAP'nin asitlik sabitleri

	$pK_a \pm \text{standart sapma}$
pK_{a1}	$4,69 \pm 0,01$
pK_{a2}	$7.61 \pm 0,02$
pK_{a3}	$9,52 \pm 0,09$
pK_{a4}	$10,6 \pm 0,11$

4.8.2 Kompleks Oluşum Sabitlerinin Tayini

HBDAP'nin metallerle oluşturduğu komplekslerin oluşum sabitlerinin tayini hem hesap yöntemi ile [99] hem de bilgisayar programı kullanarak bulunmuştur . Kompleks oluşum sabitlerini hesaplayabilmek için BEST [97] programı kullanılmıştır. Sonuçlar Çizelge 4.8'de verilmiştir.

Bu yöntemle 3 tür kompleks oluştuğu bulundu. Bu komplekslerin oluşumu pH'a bağlıdır. Düşük pH'larda ML, pH arttıkça önce ML₂ daha sonra M₂L₃ türleri oluşmaktadır. Oluşan komplekslerin sulu ve organik fazlar arasındaki dağılımı şöyle verilebilir.



Şekil 4.5 Komplekslerin sulu ve organik fazlar arasında dağılımı

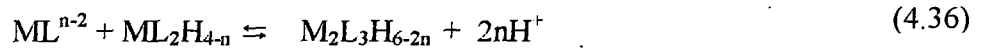
Metal iyonu ve HBDAP (H₂L) arasındaki kompleksleşme reaksiyonları şöyle verilebilir,



$$K_1 = \frac{[ML^{n-2}][H^+]^2}{[M^{n+}][H_2L]} \quad (4.33)$$



$$K_2 = \frac{[ML_2H_{4-n}][H^+]^{n-2}}{[ML^{n-2}][H_2L]} \quad (4.35)$$



$$K_3 = \frac{[M_2L_3H_{6-2n}][H^+]^{2n}}{[ML^{n-2}][ML_2H_{4-n}]} \quad (4.37)$$

Bu komplekslerin oluşum sabitleri Çizelge 4.8 de verilmiştir.

Çizelge 4.8 Komplekslerin Oluşum Sabitleri

	$\log K_1$	$\log K_2$	$\log K_3$	$\log \beta$
Cu(II)	20,7	14,6		35,3
Mn(II)	28,5	14,2	10,7	53,4
Cd(II)	16,2	6,7	5,9	28,8
Pb(II)	18,7	11,1	9,4	39,2
Zn(II)	21,6	11,2	10,4	43,2
Fe(III)	20,9	12,7	8,0	41,6
Ni(II)	23,7	9,5	7,9	41,1
Al(III)	15,5	7,5	-	23,0
Cr(III)	14,9	5,0	-	19,9
Co(II)	17,9	10,1	9,6	37,6

4.9 SONUÇLAR

Bu çalışmada yeni sentezlenen HBDAP'nin (N,N'-bis(2-hidroksi-5-bromo-benzil)1,2 diaminopropan) çözücü ekstraksiyonu yöntemi ile katyonların çözücü ekstraksiyonları için kullanımı araştırılmış ve metal iyonları için seçicilikleri araştırılmıştır. Cu(II), Mn(II), Fe(III), Co(II) iyonları için selektif spektrofotometrik tayin yöntemleri geliştirilmiştir. Bu geliştirilen yöntemler kullanılarak su örneklerinde, maden ve toprak örneklerinde analizler yapılmıştır. Bu metallerin tayinleri için geliştirilen yöntemler spektrofotometrik olarak yapılan analizlerde kullanılabilir. Sularda eser seviyede bulunan metal iyonlarının bu yöntemle ön deriştirilerek FAAS ile tayinleri yapılmıştır. Değişik metal iyonları içeren sentetik karışımlardan metallerin ayrılması ve önderiştirme çalışmaları yapılmış ve bu bulguların analitik amaçlı uygulanabilirliği, ayrıca çevre kirliliğine neden olan ağır metallerin gideriminde kullanılabilirliği araştırılmıştır. Ayrıca atık sulardan sıyırma işlemi ile seyreltik metal çözeltilerinin zenginleştirilmesi için çalışmalar yapılmıştır.

Cu(II) ile HBDAP kompleksi 401 nm de maksimum absorbans yapmaktadır. Bu dalga boyunda kalibrasyon eğrisi çizilmiş ve çeşitli maden örneklerinde ve sülfürik asit fabrikasından alınan atık suda Cu(II) miktarı tayin edilmiştir. Bu örneklerde Cu(II) tayini üzerine girişim yapan tek element Fe(III) dür. NaF kullanılarak Fe(III) maskelenmiştir. Elde edilen sonuçlar FAAS ile elde edilen sonuçlarla karşılaştırılmış ve yöntemin kesinliğinin oldukça iyi olduğu görülmüştür. Atomik absorpsiyonla tayin edilemeyecek kadar eser miktarda bulunan Cu(II) iyonlarının HBDAP ile ön deriştirilerek tayinleri için yöntem geliştirilmiştir. Geliştirilen bu yöntem atık sulara uygulanmıştır. Yöntemin geri kazanım yüzdelerini bulabilmek için belli miktarlarda Cu(II) iyonları ilave edilmiş ve deney sonunda bulunan miktardan geri kazanım yüzdeleri hesaplanmıştır. Cu(II) kompleksinin stokiyometrisi ise deneysel sonuçlardan CuL olarak bulunmuştur.

Mn(II) ile HBDAP kompleksi 494 nm de maksimum absorbans yapmaktadır. Bu dalga boyunda kalibrasyon eğrisi çizilmiş ve çeşitli su örneklerinde Mn(II) miktarı tayin edilmiştir. Bu örneklerde Mn(II) tayini üzerine girişim yapan element yoktur. Atomik absorpsiyonla tayin edilemeyecek kadar eser miktarda bulunan Mn(II) iyonlarının HBDAP ile ön deriştirilerek tayinleri için yöntem geliştirilmiştir. Geliştirilen bu yöntem su örneklerine uygulanmıştır. Yöntemin geri kazanım yüzdelerini bulabilmek için belli miktarlarda Mn(II) iyonları ilave edilmiş ve deney sonunda bulunan miktardan geri kazanım yüzdeleri hesaplanmıştır. Aynı örneklerde üstte anlatılan spektrofotometrik yöntem ve FAAS ile elde edilen sonuçlarla karşılaştırılmıştır. Mn(II) kompleksinin stokiyometrisi ise deneysel sonuçlardan $Mn_2H_2L_3$ olarak bulunmuştur.

Co(II) ile HBDAP kompleksi 370 nm de maksimum absorbans yapmaktadır. Bu dalga boyunda kalibrasyon eğrisi çizilmiş ve Co(II) için analiz yöntemi geliştirilmiştir. Su örneklerinde kobalt miktarı çok eser seviyede olduğundan bu yöntemle sulara analiz yapılamamıştır. Ancak Vitamin B-12 örneklerinde kobalt analizi için uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlar FAAS ve reçetede belirtilen miktarlarla karşılaştırılmıştır. Yöntemin kesinliğinin iyi olduğu görülmüştür. Su örneklerinde atomik absorpsiyon spektrometresiyle tayin edilemeyecek kadar eser miktarda bulunan Co(II) iyonlarının HBDAP ile ön deriştirilerek tayinleri için yöntem geliştirilmiştir. Geliştirilen bu yöntem atık sulara uygulanmıştır. Yöntemin geri kazanım yüzdelerini bulabilmek için belli miktarlarda Co(II) iyonları ilave edilmiş ve deney sonunda bulunan miktardan geri kazanım yüzdeleri hesaplanmıştır. Co(II) kompleksinin stokiyometrisi ise deneysel sonuçlardan $Co_2H_2L_3$ olarak bulunmuştur.

Fe(III) ile HBDAP kompleksi 500 nm de maksimum absorbans yapmaktadır. Bu dalga boyunda kalibrasyon eğrisi çizilmiş ve çeşitli maden, toprak ve su örneklerindeki Fe(III) miktarları belirlenmiştir. Ayrıca Fe(II)-Fe(III) türlendirme çalışması yapılmış ve su örneklerinde uygulanmıştır. Bu örneklerde Fe(III) tayini üzerine girişim yapan element yoktur.

1A-2A grubu elementlerinden Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Mg^{2+} ve Sr^{2+} elementlerinin ekstraksiyon çalışması da yapılmış ancak ekstraksiyonun tam olmadığı gözlenmiştir.

Atık sulardaki ağır metallerin (Cu(II) , Zn(II) , Co(II) , Cd(II) , Mn(II) , Zn(II) ve Pb(II)) geri kazanılması için ekstraktant olarak HBDAP nin kullanılabilirliği araştırıldığında, bu ligandın ağır metaller için yüksek bir geri kazanım kapasitesi sergilediği görülmüştür. Anlatılan yöntemde önce bu metaller atık sulardan HBDAP kullanarak pH 8 de ekstraksiyonla organik faza alınmış; sonra organik faz içindeki metal iyonları %3 M HCl yada %10 HNO_3 ile sıyrılmıştır. Bu şekilde sularda eser seviyede bulunan metal iyonlarının önderiştirilerek FAAS ile tayinleri yapılmıştır. Atık su içindeki metaller ayrılarak sudaki bu metallerin çevreye vereceği zararın önüne geçilmiş hem de sıyırma işlemi ile bu metallerin asit çözeltisi içine alınarak zenginleştirilmesi sağlanmıştır. Önerilmiş yöntem hızlı ve basittir. Ligand ekstraksiyon pH'ında sulu faz içinde çözünmediğinden atık su örneklerinin kirlenmesine yol açmaz. Önerilmiş yöntem atık sulardan yedi elementi geri kazanabildiği gibi çevresel açıdan da avantajlara sahiptir.

Bu çalışmada elde edilen sonuçlar ve geliştirilen çözücü ekstraksiyonu yöntemi hem analiz amaçlı hemde geri kazanım amaçlı olarak çevre örneklerinde, endüstride metal cevherlerinin analizinde ve saflaştırılmalarında kullanılabilir. Zengin metal cevherleri tükenmekte olduğundan hidrometallurjik yöntemlerle metallerin seyreltik çözeltileri elde edilmektedir. Bu seyreltik çözeltiler çözücü ekstraksiyonu kullanarak zenginleştirilecek bu şekilde ekonomik üretim yöntemi sağlanacaktır. Eser seviyede bulunan metal iyonlarının çözücü ekstraksiyonu yöntemi ile önderiştirilmesi sonucunda tayinleri yapılabilir. Ayrıca çözücü ekstraksiyonu işlemi ile metal iyonları örnek matriksinden ayrılmakta böylece girişimlerin önüne geçilmektedir.

5. KAYNAKLAR

- [1] Raydberg J., Musikas C. and Choppin 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] Tanaka M., "Modelling of solvent extraction equilibria of Cu(II) from nitric acid and hydrochloric acid solutions with β -hydroxyoxime", *Hydrometallurgy*, 24, (1990), 317.
- [5] Kazaharu Y., Arita H., Baba Y. and Inoue K., "Equilibria of solvent extraction of copper(II) with 5-dodecylsalicylaldoxime", *Hydrometallurgy*, 23, (1990), 247.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] Baba Y. and Inoue K., "Solvent extraction equilibria of copper(II) by carboxylic acids with High Acid dissociation constants", *Hydrometallurgy*, 21, (1988), 203.
- [9] 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 phosphate from acetate buffer solutions", *J. Of Radioanalytical and Nuclear Chem. Articles*, 157,1, (1992), 159.
- [10] Zhou T. and Pesic B., "A pyridine based chelating solvent extraction system for selective extraction of nickel and cobalt", *Hydrometallurgy*, 46, (1997), 37.
- [11] 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.
- [12] Rane A.T. and Nepali D.R., "Solvent extraction study of cobalt(II) with 8-mercaptoquinoline", *Journal of Radioanl. and Nuclear Chem.* 90-1 , (1985), 39.

- [13] 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 pyridincarboxylate esters", *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 61, (1994), 159.
- [14] Kihara T., Miyazaki S., Umetani S., Kihara S. and Matsui M., "Solvent extraction of zinc with 1-(2-chloro-phenyl)-3-methyl-4-acyl-5-pyrazolones", *Analytica Chimica Acta*, (1989), 187.
- [15] 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.
- [16] Beheir S.H.G., Aziz M. and Shakir S., "Synergistic extraction of cobalt(II) with oxine/decanoic acid solution mixtures in benzene and chloroform", *J. Radioanal. Nucl. Chem. Articles*, 207-1, (1996), 117.
- [17] 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.
- [18] Inoue K. and Tsunomachi H., "Solvent extraction of copper and nickel with SME 529", *Hydrometallurgy*, 13, (1984), 73.
- [19] Chadwick, McDowell W.J. and Baes C.f. Jr., "The synergistic extraction of manganese by macrocyclic crown ethers in combination with didodecylsulfonic acid: effect of macrocycle substituents", *Separation Science and Technology*, 23,12, (1988), 1311.
- [20] Moyer B. A., Delmau L. H., Lumetta G. J. and Baes C.F. Jr , "Extraction of Mn(II) from nitric acid by crown ether synergised cation exchange: extended equilibrium and infrared analysis", *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 11, 5, (1993), 889.
- [21] 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.
- [22] 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.
- [23] Gündüz T. , *İnstrümental Analiz*, 2, Bilge Yayıncılık, Ankara, (1990).
- [24] Skoog D. A., West. D. M. and Holler F. J., *Fundamentals of Analytical Chemistry*, 6, Harcourt Brace College Publisher, (1994), p.583.
- [25] Rajadhyaksha M. and Turel Z.R., "A study of solvent extraction of Cu(II) with 2-mercapto benzothiazole into chloroform", *J. Radioanal. Nucl. Chem. Letters*, 93,3, (1985), 163.

- [26] Laitinen H. A., *Chemical Analysis, An Advanced Text and Reference*, McGraw Book Company Inc., New York, (1960), p.483.
- [27] Jeffery G.H., Bassett J., Mendham J. and Denney R.C., *Vogel's Textbook of Quantitative Chemical Analysis*, John Wiley & Sons, New York, (1991), p.162.
- [28] 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.
- [29] Argekar, A.P. and Shetty A.K., "Extraction of manganese (II) with bis(2,4,4-trimethylpentyl) monothiophosphinic acid and its spectrophotometric determination with formaldoxime", *Analytical Sciences*, (1997), 13.
- [30] Apak R., 1. Ege Analitik Kimya Günleri, Ege Üniversitesi Basımevi, (1998), 245.
- [31] 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-benzoxazolyl)malonaldehyde and 2-(2-benzoxazolyl) cyano acetaldehyde. Extraction Atomic absorption spectrophotometric determination of trace amounts of the metals in molybdates", 115, *Analyst*, (1990), 1539.
- [32] Saran R., Basu Baul T.S., Srinivas 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.
- [33] 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.
- [34] Tao S., Shijo Y., Wu L. and Lin 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.
- [35] 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", *Separation Science and Technology*, 31, 2, (1996), 229.
- [36] 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.
- [37] 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.

- [38] Garg B.S., Sharma R.K., Bist J.S., Bhojak N. And Mittal S., "Separation and preconcentration of metal ions and their estimation in vitamin, steel and milk samples using o-vanillin-immobilized silica gel", *Talanta*, 48,1, (1999), 49.
- [39] Samara C. and Kouimtzis Th. A., "Preconcentration of trace metals in natural waters with 2,2'-dipyridyl-4-amino-3-hydrazino-5-merkpto-1,2,4-triazolehydrazone supproted on silicajel", *Analytrica Chimica Acta*, 174, (1985), 305.
- [40] 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.
- [41] Gonzalez M.M., Gallego M. and Valcarcel M., "Continous sorbent preconcentration for the electrothermal atomic absorption spectrometric determination of ultratrace amounts of cobalt in milled wheat fractions", *J.of Agricultural and Food Chemistry*, 48, 10, (2000), 4514.
- [42] 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.
- [43] Moreira J.C. and Coushikem Y., "Preconcentration of metal ions on silica gel modified with 3-(1-imidazolyl)propyl groups", *Analytica Chimica Acta*, 176, (1985), 263
- [44] 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.
- [45] Cox A. G. and McLeod C.W., "Preconcentration and determination of trace chromium(III) by flow injection/inductively coupled plasma/atomic emission spectrometry", *Analytica Chimica Acta*, 179, (1986), 487.
- [46] Atanassova D., Stefanova V. and Russeva E., "Co-precipitative pre-concentration 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.
- [47] 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.
- [48] 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.

- [49] 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.
- [50] 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.
- [51] Mir J.M., Jimenez M.S. and Castillo J.R., "A solvent extraction-atomic absorption method for cobalt determination in vitamins by flow injection analysis", *Quimica Analitica*, 15, 3, (1996), 255.
- [52] Jayachandran J. and Dhadke P.M., "Iron(III) with 2-ethyl hexyl phosphonic acid mono 2-ethyl hexyl ester", *Talanta*, 44, (1997), 1285.
- [53] Khandwe R.M. and Khopkar S.M., "Calix(6) arene carboxylate derivative for solvent extraction separation of iron (III)", *Talanta*, 46, (1998), 521.
- [54] Dreisinger D.B. and Cooper W. C., "The solvent extraction separation of cobalt and nickel using 2-ethylhexylphosphinic acid mono -2- ethylhexyl ester", *Hydrometallurgy*, 12, (1984), 1.
- [55] 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.
- [56] 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.
- [57] Abe S., Sone T., Fujii K. and Endo M., "Liquid liquid extraction of transition metal ions with macrocyclic schiff bases containing phenol or thiophene subunits", *Analytica Chimica Acta*, 274, (1993), 141.
- [58] 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.
- [59] 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.
- [60] Mahlman H.A., Leddicotte G.W. and Moore F.L., "Separation of cobalt and zinc by liquid liquid extraction" , *Analytical Chemistry*, 26, 12, (1954), 1939.
- [61] Logeat M., Mankowski G., Molinier J. and Lenzi M., "Complete separation of copper from cobalt by solvent extraction with triisooctylamine", *Hydrometallurgy*, 9, (1982), 105.

- [62] 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.
- [63] Owusu G., "Selective ekstraksions of Zn, Cd from Zn-Cd-Co-Ni sulphate solution using di-2-ethylhexyl phosphoric acid extractant", *Hydrometallurgy*, 47, (1998), 205.
- [64] Devi N.B., Nathsarma K.C. and Chakravortty V., "Extraction and separation of Mn(II) and Zn(II) from sulphate solutions by sodium salt of Cyanex 272", *Hydrometallurgy*, 45, (1997), 167.
- [65] 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.
- [66] 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.
- [67] Toral M. I., Richter P. and Silva L., "Determination of trace amounts of cobalt by solvent extraction-second derivative spectrophotometry", *Talanta*, 40, 9, (1993), 1405.
- [68] Abe S., Fujii K. and Sone T., "Liquid liquid extraction of manganese(II), Copper(II) and Zinc(II) with acyclic and macrocyclic schiff bases containing bisphenol A subunits", *Analytica Chimica Acta*, 293, (1994), 325.
- [69] Koh T. and Sugimoto T., "Extractive spectrophotometric determination of silver(I) at the 10^{-7} M level using 1,10-phenanthroline and tetrabromophenol phthalein ethylester", *Analytica Chimica Acta*, 333, (1996), 167.
- [70] Berger S.A., "The solvent extraction of Cu(II), Ni(II), Co(II) with benzil mono(2-quinolyl)hydrazone", *Talanta*, 29, (1982), 718.
- [71] Almendra J.M. E., Ojeda C. B., Garcia de Torres A. and Pavon J.M.C., "Solvent extraction of cadmium as a previous step for its determination in biological samples by electrothermal atomization atomic absorption spectrometry", *Talanta*, 40, 11, (1993), 1643.
- [72] Shijo Y., Shimuzu T., Tsunoda T., Shiguan T. and Suzuki M., "Preconcentration of submicrogram amounts of nickel by liquid liquid extraction and micro back extraction from water for graphite furnace atomic absorption spectrometry", *Analytica Chimica Acta*, 242, (1991), 209.
- [73] Pavski V. and Corsini A., "Multielement preconcentration of trace metals from natural waters by solvent extraction with an alkylated oxine derivative", *Talanta*, 36, 3, (1989), 367.

- [74] Gardner M.J. and Ravenscroft J.E., "Determination of chromium(III) and total chromium in marine waters", *Fresenius J. Anal. Chem.* 354, (1996), 602.
- [75] Popova S.a A., Bratinova S.P., Ivanova C.R., "Determination of trace amounts of copper, nickel and zinc in palladium compounds by solvent extraction flame atomic absorption spectrometry", *Analyst*, 116, (1991), 525.
- [76] Ejaz M., Qureshi M.A., "Extraction and preconcentration of selenium from aqueous solutions and its determination in water and hair samples by atomic absorption spectrometry", *Talanta*, 34, 3, (1987), 337.
- [77] Corsini A., Difruscia R. and Herrmann O., "Multi element preconcentration of trace metals with meso-tetra(p-sulphonatophenyl)porphrine", *Talanta*, 32, 8B, (1985), 791.
- [78] Dapaah A.R.K. and Ayame A., "Solvent extraction of arsenic from acid medium using zinc hexamethylenedithiocarbamate as an extractant", *Analytica Chimica Acta*, 360, (1998), 43.
- [79] Meenakumari V., "Extraction and voltametric determination of copper, lead, cadmium and zinc in iron ore samples", *Analyst*, 120, (1995), 2851.
- [80] Alonso E.V., Garcia de Torres A. and Pavon J.M.C., "Determination of trace heavy metals in biological samples by inductively-coupled plasma atomic emission spectrometry after extraction with 1,5-bis(di-2-pyridylmethylene) thiocarbon hydrazide", *Talanta*, 43, (1996), 493.
- [81] Sugiyama M., Fujino O., Kihara S. and Matsui M., "Preconcentration by dithiocarbamate extraction for determination of trace elements in natural waters by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry", *Analytica Chimica Acta*, 181, (1986), 159.
- [82] Rodriguez V. G., Romena J.M.C., Solis J.M. F., Iglesias J. P. and Lago H.M. S., "Simultaneous determination of copper, cobalt, and nickel by HPLC and solvent extraction with diethyldithiocarbamic acid as reagent", *Analytical Letters*, 27, 7, (1994), 1399.
- [83] Khuhawar M.Y. and Lanjwani S.N., "High-performance liquid chromatographic determination of uranium using solvent extraction and bis(salicylaldehyde) tetrakis(2-aminoethyl) ethylene diimine as complexing agent", *Talanta*, 42, (1995), 1925.
- [84] Khuhawar M.Y. and Lanjwani S.N., "Liquid chromatographic determination of cobalt(II), copper(II) and iron(II) using 2-thiophenylaldehyde-4-phenyl-3-thiosemicarbazone as derivatizing reagent", *Talanta*, 46, (1998), 485.
- [85] De Galan L., *Analytical Spectrometry, Laboratorium Voor Instrumentale Analyse Technische Hogeschool, Delft.* p.12.
- [86] Robinson R.A. and Biggs A.I., *Aus.J.Chem.*, 10, (1957), 128.

[87] Kara D. and Alkan M., "Determination of acidity constants of acid-base indicators" by second derivative spectrophotometry", *Spectrochimica Acta Part A*, 56,14, (2000), 2753.

[88] Yars N., Pekin M. and Dölen E., "4,4'-diaminokarbanilid'in bakır(II) kompleksinin potansiyometrik incelenmesi", *Marmara Üniversitesi Eczacılık Dergisi*, 3, 1, (1987), 34.

[89] Leggett D.J., "Machine Computation of equilibrium concentrations – some practical considerations", *Talanta*, 24, (1977), 535.

[90] Martell, A.E. and Motekaitis R.J., *The determination and uses of stability constants*, New York, (1988).

[91] Unwin, E.A. , Bermer, R.G. and Fernando, Q. The use of a digital computer for the calculation of successive complex formation constants, *Anal. Chim. Acta.*, 39, (1967), 95.

[92] Rossotti, F.J.C., Rossotti, H.S. and Whewell, R.J. "The use of electronic computing techniques in the calculation of stability constants", *J. Inorg. Nucl. Chem.* 33, (1971), 2051.

[93] Sabatini, A. and Ve Vacca, A., "A new method for least squares refinement of stability constants", *J.Chem. Soc. Dalton.*, (1972), 1963.

[94] Smith, G.C. and Mac Carthy, P., Application of the computer program systability to complexation in metal multiligand mixtures, Colorado Scholl of Mines, (1983).

[95] Leggett, D.J., *Computational Methods for the determination of formation constants*, Plenum pres. New York, (1985).

[96] Skoog D. A., F. Holler J. and Nieman T. A., *Principles of Instrumental Analysis*, 5, Sounders College Publishing, (1998).

[97] Motekaitis R.J. and Martell A.E., "BEST, A new program for rigorous calculation of equilibrium parameter multicomponent system", *Can. J. Chem.* 60, (1982), 2403.

[98] Franson M.A.H., *Standard Methods for Examination of Water and Waste Water*, American Publication Health Associations, (1995).

[99] Çetin, Alev, Bazı α - amino asitlerin protonasyon sabitlerinin ve bunların bakır(II) komplekslerinin kararlılık sabitlerinin çeşitli ortamlarda potansiyometrik metotla tayini, Yüksek Lisans Tezi, G.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Eğitimi Anabilim Dalı, Ankara, (1992).

- [100] Motekaitis R.J. and Martell A.E., "Program PKAS: a novel algorithm for the computation of successive protonation constants", *Can. J. Chem.* 60, (1982), 168.
- [101] Cimernan Z., Galic N. and Bosner B., "The schiff bases and aminopyridines as highly sensitive analytical reagent", *Analytica Chimica Acta*, 343, (1997), 145.
- [102] Scheinberg I.H. and Morell A.G., Ceruloplasmin, in: G.L. Eichhorn (Ed.), *Inorganic Biochemistry*, 1, Elsevier, New York, (1973), 306.
- [103] Greenwood N.N. and Earnshaw A., *Chemistry of Elements*, Pergamon, New York, (1984).
- [104] Yamini Y. and Tamaddon A., "Solid phase extraction and spectrophotometric determination of trace amounts of copper in water samples", *Talanta*, 49, (1999), 119.
- [105] Eidecker R. and Jackwerth E., *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 328, (1987), 469.
- [106] Eidecker R. and Jackwerth E., *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 331, (1988), 401.
- [107] Sung Y.H., Liu Z.S. and Huang S.D., "Use of Muromac A-1 chelating resin for determination of copper and molybdenum in seawater by atomic absorption with on-line preconcentration", *Spectrochimica Acta Part B*, 52, (1997), 755.
- [108] Hadjiioannou T.P. and Christian G.D., Efstathiou C.E. and Nikolis D.P., *Problem Solving in Analytical Chemistry*, Pergamon Press, (1988).
- [109] Schwarz K., *Clinical Chemistry and Chemical Technology of Metals*, S.S. Brown, 3, Elsevier, Amsterdam, (1977).
- [110] Marshall S., *Toxic Metals-Pollution Control Worker Protection*, Noyes Data Corporation, (1976), 184.
- [111] McCann A., Haviland R. W. and Lamagna R. S., <http://h2osparc.wq.ncsu.edu/index.html>
- [112] Zeng Z. and Jewsbury R.A., "The synthesis and applications of a new chromogenic and fluorescence reagent for cobalt (II)", *Analyst*, 123, (1998), 2845.
- [113] Blain S. and Treguer P., "Iron (II) and iron(III) determination in sea water at the nanomolar level with selective on-line preconcentration and spectrophotometric determination", *Analytica Chimica Acta*, 308, (1995), 425.
- [114] Zhang L.P. and Terada K., "Spectrophotometric determination of iron (II) in sea water after preconcentration by sorption of its 3-(2-pyridyl)-5,6-bis((4-phentylsulphonic acid)-1,2,4- triazine complex with poly(chlorotrifluoroethylene) resin", *Analytica Chimica Acta*, 293, (1994), 311.

[115] Chen Y., Ming Ding C., Zhou T.Z. and Qi D.Y., "Organic solvent soluble membran filters for the preconcentration and spectrophotometric determination of iron(II) traces in water with ferrozine", *Fresenius J. Anal. Chem.* 363, (1999), 119.

[116] Abe S., Mochizuki J. and Sone T., "Liquid liquid extraction of iron(III) and gallium with macrocyclic schiff bases containing bisphenol A subunits", *Analytica Chimica Acta*, 319, (1996), 387.

