CELAL BAYAR ÜNİVERSİTESİ* FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SULU ÇÖZELTİDEKİ LANTANIN DESTEK MATERYALİNE SABİTLENDİRİLMİŞ TRİ-N-OKTİL AMİN İLE EKSTRAKSİYONUNUN İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Emine KEMİKLİOĞLU

Anabilim Dalı : Kimya
Programı : Fizikokimya

Manisa-2007

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
İÇİNDEKİLER	I
ŞEKİL LİSTESİ	III
ÇİZELGE LİSTESİ	IV
TEŞEKKÜR	V
ÖZET	VI
ABSTRACT	VII
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	6
2.1. Lantanitler ve Özellikleri	6
2.1.1. Fiziksel Özellikler	9
2.1.2. Kimyasal Özellikler	10
2.1.3. Kimyasal Reaktiflikleri ve Eğilimleri	11
2.1.4. Lantanitleri Ayırma Yöntemleri	13
2.2. Lantan	20
2.2.1. Lantanın Kullanım Alanları	21
2.3. Adsorpsiyon	22
2.3.1. Adsorpsiyon İzoterm Modelleri	25
2.3.2. Adsorpsiyon Kinetiği	29
2.4. Diatomit	29
2.4.1. Kullanım Alanları	32
2.4.2. Türkiye' de Diatomit Yatakları	32
2.4.3. Üretim ve Ticaret	33
2.5. Ekstraksiyon Kromatografisi	34
2.5.1. Aminler ve Kuaterner Bileşiklerinin Genel Özellikleri	38
2.6. Ultraviyole ve Görünür Bölge Moleküler Absorpsiyon Spektroskopisi	41
2.6.1. Lantanit ve Aktinitlerin Absorpsiyonu	43
3. MATERYAL VE YÖNTEM	44
3.1. Materyal	44
3.2. Deneysel Yöntemler	44
3.2.1. Sentetik ve Standart Çözeltilerin Hazırlanması	44
3.2.2. Adsorpsiyon Denemeleri ve Hesaplamaları	44
3.2.3. Alizarin Red S ile Spektrofotometrik Lantan Tayini	45
3.2.4. Ekstraksiyon Kromatografisi İçin Materyalin Hazırlanması	48

4. **BULGULAR VE TARTIŞMA** 49
4.1.Birinci Kısım: Adsorpsiyon İle İlgili Çalışmala 49
4.2. Adsorpsiyona İlişkin Termodinamik Niceliklerin Bulunması 54
4.3. İkinci Kısım: Ekstraksiyon Kromatografisi ile İlgili Çalışmalar 56
4.4. Ekstraksiyonu Etkileyen Parametrelerin İncelenmesi 56
4.4.1. TOA ile H_2SO_4 Ekstraksiyonu 56
4.4.2. Sulu Fazın H_2SO_4 Konsantrasyonunun Etkisi 59
4.4.3. pH Etkisi 60
4.4.4. Lantan Konsantrasyonunun Etkisi 61
4.4.5. Yüklenen TOA Konsantrasyonu Etkisi 62
4.4.6. Çalkalama Süresi Etkisi 63
4.4.7. Çalkalama Hızının Etkisi 64
4.4.8. Sıcaklık Etkisi ve Termodinamik Niceliklerin Bulunması 64
4.4.9. Na^{+}, Ca^{++}, SO_4^{2-}, PO_4^{3-}, Cl^{-} İyonlarının Etkisi 66
5. SONUÇ VE ÖNERİLER 67
KAYNAKLAR 69
ÖZGEÇMİŞ 73

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa No
Şekil 2.1. Lantanitlerin atom numarası ∑I değişimi	9
Şekil 2.3.1. Adsorplanan ve adsorplayan katı	22
Şekil 2.3.1.1 BET izoetrmi	27
Şekil 2.4.1. Silika hücre duvarına sahip;tek hücreli diatomeler	30
Şekil 3.1. Alizarin red S' nin açık yapısı	45
Şekil 3.2. Alizarin red S' nin suya karşı dalga boyu- absorbansı	46
Şekil 3.3. Lantan-alizarin red S dalga boyu- absorbansı	47
Şekil 3.4. Lantan için alizarin red S yönteminin kalibrasyon grafiği	47
Şekil 3.5. Yüzeydeki sinol gruplarının silanlanması	48
Şekil 3.6. Toprağın silanlanması	48
Şekil 4.1. La (III)' ün Clarcel DIT R üzerindeki adsorpsiyon denge eğrisi	49
Şekil 4.2. La (III)' ün Clarcel DIT R üzerine Langmuir izotermi	50
Şekil 4.3. La (III)' ün Clarcel DIT R üzerine Freundlich adsorpsiyon izotermi	51
Şekil 4.4. La(III) ün Clarcel DIT R üzerine BET İzotermi	52
Şekil 4.5. La(III) ün Clarcel DIT R üzerine D-R İzotermi	53
Şekil 4.6. Clarcel DIT R üzerinde lantan(III)' ün adsorplanmasına ilişkin sıcaklığın etkisi	55
Şekil 4.7. TOA - H_2SO_4 ile La Ekstraksiyonu	58
Şekil 4.8. La ekstraksiyonuna sulu fazdaki H_2SO_4 konsantrasyonunun etkisi	59
Şekil 4.9. La ekstraksiyonuna sulu faz pH' ının etkisi	61
Şekil 4.10. Lantanın TOA yüklü sClarcel DIT R ile ekstraksiyonunda konsantrasyonun etkisi	62
Şekil 4.11. La ekstraksiyonuna TOA konsantrasyonunun etkisi	63
Şekil 4.12. Lantanın TOA/sClarcel DIT R ile ekstraksiyonuna çalkalama süresinin etkisi	64
Şekil 4.13. Lantanın TOA/sClarcel DIT R ile ekstraksiyonuna sıcaklığın etkisi	65

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa No
Çizelge 2.1. Lantanitlerin isimleri ve sembolleri	6
Çizelge 2.3.1 Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması	24
Çizelge 2.4.1. Ticari kalitedeki diatome toprağının kimyasal bileşimleri	31
Çizelge 2.5.1.1. Ekstraksiyonda Kullanılan Çözücülerin Sınıflandırılması	38
Çizelge 4.1. Çeşitli konsantrasyonlardaki lantan çözeltilerinden adsorpslanan La miktarları	49
Çizelge 4.2. Clarcel DIT R için adsorpsiyon izoterm sabitleri ve R^2 değerleri	54
Çizelge 4.3. Değişik sıcaklıklardaki La(III) ün Clarcel DIT R üzerine adsorplanması	54
Çizelge 4.4. Lantanın Clarcel DIT R üzerinde adsorplanmasına ilişkin termodinamik nicelikler	55
Çizelge 4.5. Farklı asit konsantrasyonu içeren TOA/sClarcel DIT R ile ekstrakte edilen La miktarları	57
Çizelge 4.6. TOA -H_2SO_4 ekstraksiyonuna ait titrasyon sonuçları	57
Çizelge 4.7. Farklı H_2SO_4 konsantrasyonu içeren TOA/sClarcel DIT R ile ekstrakte edilen La miktarları	58
Çizelge 4.8. Sulu fazdaki değişen H_2SO_4 konsantrasyonunda La ekstraksiyonu	59
Çizelge 4.9. Değişen pH aralıklarında La ekstraksiyonu	60
Çizelge 4.10. 0 - 2 pH aralıklarında La ekstraksiyonu	60
Çizelge 4.11. Lantanın TOA/sClarcel DIT R ile ekstraksiyonunda La konsantrasyonunun etkisi	61
Çizelge 4.12. sClarcel DIT R üzerine TOA yüklenmesi	62
Çizelge 4.13. La ekstraksiyonuna TOA konsantrasyonunun etkisi	63
Çizelge 4.14. Lantanın TOA/sClarcel DIT R ile ekstraksiyonuna çalkalama süresinin etkisi	63
Çizelge 4.15. Lantanın ekstraksiyonuna sıcaklığın etkisi	65
Çizelge 4.16. Lantanın TOA/sClarcel DIT R ile ekstraksiyonuna ilişkin termodinamik parametreler	66

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamın her aşamasında bana her türlü desteği sağlayan, değerli bilgi birikiminden ve önerilerinden yararlandığım, rehberliği ile bana yol gösteren değerli tez hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Ümran HİÇSÖNMEZ' e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Celal Bayar Üniversitesi Bilimsel Araştırma Komisyonuna (FEF 2005/81) çalışmama sağladıkları maddi destekten ötürü teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca materyal olarak kullandığım diatome toprağını temin etmemi sağlayan Tariş Pamukyağı Kombinası' na teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarım sırasında desteklerini esirgemeyen Arş. Gör. Seda ÇINAR BECERİK' e teşekkür ederim.

Denemelerin farklı aşamalarında gerekli olan ICP-OES analizlerinin gerçekleştirilmesine olanak sağlayan Ege Üniversitesi Nükleer Bilimler Enstitüsü Müdürü Sayın Prof. Dr. Meral ERAL ve analizi yapan Uzman Yüksek Kimyager Şenol SERT' e teşekkürlerimi sunarım.

Her zaman sevgi ve destekleriyle yanımda olan aileme sonsuz teşekkür ederim.

Emine KEMİKLİOĞLU

ÖZET

Bu çalışmada ekstraksiyon kromatografi tekniği ile sulu çözeltilerden lantan (III)' ün ayrılması incelenmiştir. Ekstraksiyon kromatografisi, sıvı-sıvı kromatografi tekniğinin özel bir şeklidir ve aktinitlerle lantanitlerin kazanımında kullanılabilen basit bir metod olması ile üstünlük göstermektedir. Bu teknikte, organik çözücü uygun bir destek materyaline yüklenerek sabit faz oluşturulur. Çalışmamızda, çözücü olarak aktinitlere ve lantanitlere karşı seçicilik gösteren bir tersiyer amin olan tri-n-oktilamin (TNOA), destek materyali olarak seçilen sabit faz diatome toprağı üzerine yüklenmiştir. Diatome toprağı; hafiflik, dayanıklılık, kimyasal kararlılık, yüksek gözeneklilik ve emicilik özelliklerinden dolayı tercih edilmiştir.

Çalışmamızın ilk aşamasında, diatome toprağı üzerine sulu çözeltiden lantan (III)' ün adsorpsiyon davranışları incelenmiştir. Adsorpsiyon denge verilerinden çeşitli adsorpsiyon izotermleri oluşturulmuştur. Bu adsorpsiyon izotermlerinden prosesin çok tabakalı olduğu görülmüştür. Freundlich, D-R, BET, Langmuir ve Temkin izotermlerinin adsorpsiyon sabitleri ve adsorpsiyon ısısı bulunmuştur. Adsorpsiyonun Freundlich (K_F= 0.0084 L/g, n= 1.448) ve BET (Q= $26.87x10^{-7}$ mol/g, B= 96.15) izotermlerine uyduğu görülmüştür. Farklı sıcaklıklarda adsorpsiyon denemeleri yapılmış, sıcaklık artışı ile lantan adsorpsiyonunun azaldığı saptanmıştır. Elde edilen verilerden lantan adsorpsiyon sisteminin ΔH^0= -4.378 kJ/mol, ΔS^0= 18.1 J/molK, ΔG^0 değerleri negatif olarak hesaplanmıştır.

Çalışmamızın ikinci aşamasında, tri-n-oktilamin yüklü sabit faz üzerinde kesikli (batch) sistemle lantan (III) iyonunun ekstraksiyonunu etkileyen sulu çözelti pH'ı, sulu çözeltideki lantan konsantrasyonu, yüklenen TNOA miktarı, H_2SO_4 konsantrasyonu, çalkalama süresi, çalkalama hızı ve sıcaklık gibi parametreler incelenerek optimum koşullar belirlenmiştir. Belirlenen optimum koşullarda lantan ekstraksiyon verimi %79.69±2.07 elde edilmiştir

Ayrıca, lantan (III) iyonlarının TNOA yüklü diatome toprağı ile ekstraksiyonunda ortamda bulunan diğer bazı iyonların etkisinin incelenmesi amacıyla uygun sentetik karışımlar hazırlanmış ve bu proses örnek çözeltilere uygulanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, Diatome toprağı, Ekstraksiyon Kromatografi, Lantan, Tri-n-oktilamin

ABSTRACT

In this study, the separation of lanthanım (III) from aqueous solutions was investigated by extraction chromatography technique. Extraction chromatography is a special type of liquid-liquid chromatography and it is advantageous being a simple method useful in the removal of lanthanides and actinides. In this technique, stationary phase is formed by coating the organic solution upon the available support material. In our study, a tertiary amine TOA which has shown a selectivity to actinides and lanthanides was coated on the diatome earth as a support material. Diatome earth have been selected on account of its light, high porosity, chemical stability, hardy,absorbency.

In the first part of the work, the adsorption behaviours of lanthanum (III) onto diatome earth were investigated. The adsorption isotherms were obtained from the equilibrium data and hence this proses was found multilayer. Freundlich, D-R, BET, Langmuir and Temkin adsorption constant and the adsorption energy were calculated. The adsorption data were fitted Freundlich (K_F= 0.0084 L/g, n= 1.448) and BET (Q= $26.87x10^{-7}$ mol/g, B= 96.15) isotherms. The adsorption experiments were verified at varying temperature and the results showed that the adsorption decrease as a solution temperature increase. Adsorption enthalpy (ΔH), entropy (ΔS) were calculated respect to ΔH^0= -4.378 kJ/mol, ΔS^0= 18.1 J/molK, and free energy (ΔG^0) values was found negative.

In the second part of the work, the extraction of lanthanum on the stationary phase which coated tri-n-octyl amine was investigated by batch technique. The parameters effecting the efficiency of lanthanum extraction; pH of the solution, initial lanthanum concentration, TNOA concentration, H_2SO_4 concentration, shaking time, shaking speed and temperature were studied and optimum conditions were determined. Under the optimum conditions maximum lanthanum extraction was %79.69±2.07.

In addition, extraction of lanthanum with diatome earth which coated TNOA was investigated in presence of some other ions. For this purpose, suitable synthetic solutions were prepared and this processes were applied sample solutions.

Key Words: Adsorption, Diatome earth, Extraction Chromatography, Lanthanum, Tri-n-octyl amine

1.GİRİŞ

Periyodik çizelgede lantanı izleyen 14 element [seryum (Z= 58) den lutesyum (Z= 71) e kadar] ***lantanitler*** ya da ***nadir toprak elementleri*** (NTE) olarak adlandırılmaktadır. Nadir toprak elementleri monazit ve ksenotim gibi fosfatlar ile bastnazit gibi karbonatlarda ekonomik oranda zenginleşirler. Ana yatakları alkali kayaç kompleksleri karbonatitler ve plaserlere bağlıdır; ayrıca ikinci derecede pegmatitler ile çeşitli metamorfik kayaçların yapısında yer alırlar. Modern teknolojideki kullanım alanlarına göre seryum ve itriyum olmak üzere iki grupta toplanırlar. Doğal örneklerde nadir toprak elementlerinin analizleri; nadir toprak mineral kaynaklarının incelenmesi, dünyanın jeolojiksel tarihinin aydınlatılması için izotopik analizler, biyosferdeki lantanitlerin doğal dağılımını araştırmak için canlı örneklerin analizleri amaçlar için yapılmaktadır (Topp and Fric, 1965, Nash and Jensen, 2000).

Nadir toprak elementleri, endüstriyel açıdan oldukça önemlidir. Bunlar; uzay gemilerinde, foto-elektronik ve metalurji, kimyasal mühendislik, nükleer enerji, optik, kataliz, yüksek performanslı katalizler olarak seramikte ve camlarda, yüksek etkiye sahip kalıcı mıknatıs ürünlerinde, kırmızı fosfor ve üç renkli fosforlarda geniş çapta kullanılmaktadır (Sato, 1989; Morais et.al., 2004). Doymamış 4f elektronik yapılarından dolayı benzer lüminesans, magnetik ve elektronik özellikler gösterir. Süperiletkenlik, laser uygulamaları, manyetostriktif maddeler ve hidrojen depolayan maddelerdeki son gelişmelerle birlikte, nadir toprak elementlerinin etkisi ve önemi artmaktadır (Jiang et.al., 2005).

Nadir toprak elementlerinden biri olan lantan günümüzde endüstrinin birçok dalında kullanılmaktadır. Lantan diğer Seryum grubu elementler gibi başlıca monazit [(Ce, La, Nd, Th)PO_4] ve bastnazit [(Ce, La)CO_3]F gibi nadir mineraller içinde bulunmaktadır. Bu nedenle cevherden lantan kazanımı ve daha sonra ayrılarak saflaştırılması gerekmektedir.

Nadir toprakların matriks elementlerinden ayrılmasında, önkonsantrasyonunda ve saflandırılmasında uygulanan yöntemlerden biri çözücü ekstraksiyonudur. Çözücü ekstraksiyonu reaktiflerinin kromatografik uygulamalara uyumu nadir toprakların analitik kimyasında önemli bir etkiye sahiptir.

Palmieri et. al., (2002) nadir toprak elementlerinden lantanın ayrılması ve saflandırılmasında; lantanın geri kazanılması için alternatif bir biyosorpsiyon prosesi geliştirmişlerdir. La- Sargassum biyokütlesinin davranışlarını incelemişlerdir.

Lantanit ve aktinitleri ayırmak için organofosfor bileşikleri de geniş çapta kullanılmaktadır. Di (2-etilhekzil) fosforik asit (HDEHP) skandiyumu nadir toprak elementlerinden ve diğer metal iyonlarından ayırmak ve konsantre etmek için en yaygın kullanılan çözücüdür. Fakat ekstraksiyon, sıyırma ve emülsiyon oluşumunun yüksek asitlik gerektirmesi nedeniyle endüstrideki kullanımı sınırlanmaktadır. 2-etilhekzil fosfonik asit mono-2-

etilhekzil ester (HEH/EHP)' de bu gibi problemlere rastlanmadığı için HDEHP' den daha iyi bir çözücüdür (Wu et. al., 2004).

Morais and Ciminelli (2004) hafif nadir toprak (La, Pr, Nd) klorür çözeltisinden lantan oksiti geri kazanmak için çözücü ekstraksiyonu yöntemi uygulamışlardır. İlk olarak proses parametrelerini ve deneysel koşulları incelemişlerdir. Di-2-etilhekzilfosforik asit[DEHPA] ile 2-etilhekzilfosfonik asit mono-2-etilhekzil ester [HEH(EHP)] çözücülerinin konsantrasyonu ve doğası, etkileşim süresi, asitliği ve sıyırma basamağındaki hidroklorik asit etkisi kadar ekstraksiyon basamağındaki nadir toprak konsantrasyonu gibi değişkenlerin etkisini incelemişlerdir.

Yapılan bir çalışmada toryum, lantan ve evropyum iyonları için seçici maskeleyici ajan olarak 2-nitrobenzo-18-crown-6' nın kullanılmasıyla siklohekzan içinde bis (2-etilhekzil) fosforik asit (DEHPA) ile ayrılması denenmiştir (Zamani and Yaftani, 2004).

Lantan, seryum, praseodyum, neodyum, samaryum, evropyum, gadolinyum, terbiyum, disporsiyum, holmiyum, erbiyum, tulyum, iterbiyum ve lutesyum gibi üç değerlikli nadir toprak elementlerinin hidroklorik asit çözeltileri ile kerosen' deki di-(2-etilhekzil)-fosforik asit (DEHPA) veya 2-etilhekzilfosfonik asit (EHEHPA) arasındaki dağılımları farklı koşullarda incelenmiştir. DEHPA ve EHEHPA yanında elementlerin ekstraksiyon sırası La < Ce < Pr < Nd < Sm < Eu < Gd < Tb < Dy < Ho < Er < Tm < Yb < Lu olarak bulunmuştur (Sato., 1989).

Dai et. al. (2000), bazı nadir toprak elementlerinin ayrılmalarını triisoamil fosfat (TIAP) ve TIAP ile di-(2-etilhekzil) fosforik asit (DEHPA)' nın bir karışımı ile trikloroasetik asit ve nitrik asit çözeltilerinden çözücü ekstraksiyonu yoluyla gerçekleştirmişlerdir. Y' un TIAP ile ekstraksiyonunun trikloroasetik asit çözeltisindeki ekstraksiyonunun mono ve di kloroasetik asit çözeltilerindekine gore daha iyi olduğunu bulmuşlardır.

Wang et. al. (2002), ağır nadir toprak elementlerinin DEHPA veya HEH/EHPA' dan daha yüksek seçicilik ve daha yüksek sterik engel, daha düşük ekstraksiyon ve sıyırma asitliğine sahip olan HEOPPA (1-hekzil-4-etiloktilisopropilfosfonik asit) içeren ekstraksiyon reçinesi yanında 30 ^{0}C' de hidroklorik asit çözeltilerinden adsorpsiyonunu incelemişlerdir.

Yapılan bir çalışmada 0.05 kmol/m^{3} D2EHPA (bis-2-etilhekzil fosforik asit ester) içinde nitrik asit, tiyosiyanat ve formik asit tuzunda nadir toprak elementlerinin (La^{3+}, Ce^{3+}, Pr^{3+}, Nd^{3+}, Eu^{3+}) pH 2.1' deki bir karıştırma hücresinde ekstraksiyon kinetikleri incelemiştir (Geist et. al., 1999).

1-fenil-3-metil-4-benzoil-5-piriazolon (HPMBP), metal iyonlarının çözücü ekstraksiyonunda geniş çapta kullanılan bir reaktiftir. Bu reaktif ile kloroformdaki La, Eu ve Lu' un ekstraksiyonu 30±1 ^{0}C' de incelenmiş ve ekstraksiyon katsayıları hesaplanmıştır (Saleh et.al., 1990).

Shang et. al. (2003), sakndiyum (III), ıtrıyum (III) ve lantan (III)' ün ayrılmasını S-oktil feniloksi asetik asit (CA-12) in kullanılmasıyla yüksek performans santrifüj partisyon

kromatografisi ile gerçekleştirmişlerdir. CA-12' nin sıvı-sıvı ekstraksiyon davranışını Sc (III), Y (III) ve La (III) için sulu faz asitliği ve proses koşullarını incelemişlerdir.

Urbanski et. al. (1992), n-heptanda çözünmüş olan SME-529 yanında sulu klorür çözeltilerinden seryum (III) ve lantan (III)' ün ekstraksiyonunu pH, çözücü; metal ve klorür konsantrasyonlarının bir fonksiyonu olarak incelemişlerdir. Her iki lantanit için ekstraksiyon dengesinin kuvvetli pH ve SME-529 konsantrasyonuna bağlı olduğunu bulmuşlardır.

Sulikowska et. al., (2000) tarafından yapılan bir çalışmada Ln(III) [Ln(III)= La, Gd, Lu]' in CH_3' de 5,7-dibromo-8-hidroksikuinolin (5,7(Br)HO_x) ile su fazından ve La(III) ile CH_3 ' de 5,7-dikloro-8-hidroksikuinolin (5,7(Cl)HO_x)' nin su ve su-metanol fazlarından ekstraksiyonunda oluşan türlerin yapısı incelenmiştir. Su fazından ekstraksiyon sırasında altı koordinatlı şelatlar ekstrakte edilmiştir. Su fazında metanolün varlığında sekiz koordinatlı karışık ligandlar gözlenmiştir.

Yang and Pin (1999) inert bir polimerik destek materyali ve sıvı anyonik değiştiriciler trioktilamin veya trioktilmetilamonyum klorürden hazırlanan reçineleri ekstraksiyon kromatografisinde kullanarak kayalardaki Hf ve Zr' u kimyasal olarak ayırmayı gerçekleştirmişlerdir.

Akışkan fazda çözünmüş haldeki belirli bileşenlerin bir katı adsorban yüzeyine tutunmasına dayanan ve faz yüzeyinde görülen yüze tutunma olayı olan adsorpsiyon, işlem kolaylığı, düşük kirlilik konsantrasyonlarında kullanışlı olması ve ekonomik olması nedeniyle en yaygın kullanılan yöntemlerden biridir.

Öztürk ve Kavak (2005) tarafından yapılan bir çalışmada uçucu kül üzerine sulu çözeltilerdeki bor' un adsorpsiyonuna etki eden pH, etkileşim süresi, bor konsantrasyonu ve sıcaklık gibi parametreler incelenerek adsorpsiyon izotermleri oluşturulmuştur.

Farklı bir çalışmada ise doğal bentonit üzerine Pb^{2+} ve Ni^{2+} iyonlarının adsorpsiyon termodinamiği incelenmiştir. 303 K' de gerçekleştirilen kesikli denemeler sonucunda adsorpsiyon prosesinin Langmuır, Freundlich ve D-R izotermlerine uyduğu bulunmuştur. Termodinamik niceliklerin hesaplanması sonucunda adsorpsiyonun endotermik olduğu görülmüştür (Donat ve ark., 2005).

Wu et. al. (2003), altı farklı toprakta (kuartz, feldspar, kaolinit, montmorillonit, geotit ve hümik asit) Pb' nin adsorpsiyon izotermlerini incelemişlerdir. Elde edilen verilerin Langmuır adsorpsiyon izotermine uyduğunu bulmuşlardır. pH 6' da kurşun için adsorpsiyon kapasitelerinin hümik asit > geotit > montmorillonit > kaolinit >feldspar > kuartz olduğunu görmüşlerdir.

Oğuz (2007) hafif beton materyallerinde florürün adsorpsiyon kinetiğini pH, çalkalama hızı ve sıcaklığın fonksiyonu olarak incelemiş ve optimum koşulları pH' ı 6.9, sıcaklığı 333 K, çalkalama hızını 235 rpm olarak saptamıştır.

Mor et al. (2007), tarafından yapılan bir çalışmada insan sağlığı üzerine kanserojen etki gösteren Cr(VI)' nın atık sulardan aktif karbon ve aktif alumina üzerine adsorpsiyonu pH, iyon

konsantrasyon ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kesikli yöntemle yapılan denemeler ile incelenmiştir. Her iki adsorbanında Cr (VI)' nın adsorplanmasında etkili olduğu, ancak maksimum adsorpsiyonun aktif alumina üzerine pH 4' de aktif karbonda ise pH 2'de olduğu bulunmuştur.

Eren ve Afşin (2007) sulu çözeltilerden bazik boyaların (Kristal Violet) doğal sepiyolit ve Al ile doyurulmuş sepiyolit üzerine adsorpsiyonunu incelemişlerdir. Al ile doyurulmuş olan sepiyolitin diğerine kıyasla Kristal Violet' i daha zayıf adsorpladığını bulmuşlardır.

Gülbahar ve ark. (2007) tarafından yapılan bir çalışmada aktif boyaların kitin üzerine adsorpsiyonu başlangıç konsantrasyonu, sıcaklık, çalkalama süresi ve pH'ın bir fonksiyonu olarak incelenmiştir. Kitin üzerindeki bu adsorpsiyonun kitosana kıyasla daha zayıf olduğunu ve adsorpsiyon prosesinin BET izotermine uyduğunu bulmuşlardır.

Tahir and Rauf (2006) bentonit kili üzerine sulu çözeltilerdeki katyonik boyaların adsorpsiyon davranışlarını incelemişlerdir. Sıcaklığın artmasıyla bentonitin adsorpsiyon kapasitesinin azaldığını görmüşlerdir. Sorpsiyon serbest enerjisinden adsorpsiyonun fiziksel olduğunu bulmuşlardır.

Bukallah et.al. (2007), tekstil fabrikalarının atık sularındaki Metilen mavisinin UAE' nin güneydoğusundan alınan bir toprak üzerine 298 K' adsorpsiyon davranışlarını incelemişlerdir. Adsorpsiyon verilerinin Freundlich ve Dubinin-Radushkevich izotermlerine uyduğunu bulmuşlardır. Optimum koşullardaki adsorpsiyon verimini %92 olarak hesaplamış ve tiyosülfat, potasyum, nikel ve çinko iyonlarının varlığında boyanın adsorpsiyonunun azaldığını tespit etmişlerdir.

Majdan et. al. (2002), zeolit yüzeyinde hafif lantanitlerin adsorpsiyonunu incelemiştir. Üç değerlikli lantanit katyonlarının zeolit ile etkileşiminin adsorban yüzeyinde pek çok hidroksit kompleksine sebep olduğunu bulmuşlardır. Bunun La^{3+} ve Ce^{3+} ile yüklü yüzeyin heterojenliği ile sonuçlandığını belirtmişlerdir.

Coppin et. al. (2002), tarafından yapılan bir çalışmada lantanit serisinin tamamının kaolinit ve montmorillonit üzerinesorpsiyonunu incelenmek üzere 22 ^{0}C' de geniş bir pH aralığında (pH:3-9) denemeler yapılmıştır. Smektit için pH 6' nın üzerinde log K_D değerinde bir azalma olduğu; kaolinit için ise incelenen pH değerinin üzerine çıkılmasıyla sorpsiyon katsayısının doğrusal olarak arttığı görülmüştür.

Mikroskopik alglerin fosilleşmiş silisli kavkılarından oluşmuş bir çökelti olan diatome toprağı da çeşitli çalışmalarda adsorban olarak kullanılmıştır. Örneğin bazı tekstil boyalarının diatome toprağı üzerine adsorpsiyonu 30 ^{0}C' de kesikli adsorpsiyon yöntemiyle incelenmiştir. Diatome toprağının partikül büyüklüğü ve konsantrasyonu, başlangıç boya konsantrasyonu, çalkalama süresi gibi parametreler belirlenmiştir. Adsorpsiyon verilerinden adsorpsiyonun Langmuır ve Freundlich izotermlerine uyduğu görülmüştür. Atık sulardan tekstil boyalarının giderilmesinde diatome toprağının iyi bir adsorban olduğu görülmüştür (Erdem ve ark., 2005).

Gao et. al. (2005), diatome toprağı üzerine polietileniminin adsorpsiyon izotermlerini, UV spektrometresi ile incelemiştir. İmpregnasyon yöntemini kullanarak diatome toprağının yüzeyini polietilenimin (PEI) ile modifiye etmiş ve fenole karşı modifiye edilmiş diatome toprağının davranışlarını 4-aminoantipirin kullanarak spektrofotometrik olarak incelemişlerdir. Deney sonuçlarının negatif yüklü diatomit partiküllerinin katyonik bir makromolekül olan PEI için güçlü adsorpsiyon özelliği gösterdiğini ve adsorpsiyon izoterminin Freundlich eşitliğine uyduğunu saptamışlardır.

Bu çalışmada, ekstraksiyon kromatografi ile La(III)' ün ayrılması ve saflaştırılmasında Tri-n-oktilaminin (TNOA) kullanılabilirliğinin araştırılması düşünülmüştür. Bu çözücü için diatome toprağı olan Clarcel DIT R destek materyeli olarak seçilmiştir. Ancak çalışmada öncelikle sulu çözeltideki La(III)' ün Clarcel DIT R üzerine adsorpsiyon davranışları incelenmiş, adsorpsiyonuna ilişkin denge ve izoterm eğrileri oluşturulmuş, termodinamik nicelikler hesaplanmıştır. Daha sonra Tri-n-oktilaminin Clarcel DIT R üzerine yüklenmesiyle oluşturulan sabit faz üzerinde kesikli (batch) sistemle lantan (III) iyonunun ekstraksiyonuna etki eden parametreler deneysel olarak incelenmiş ve optimum koşullar belirlenmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. LANTANİTLER VE ÖZELLİKLERİ

Lantanitler de denilen Nadir Toprak Elementleri (NTE) çakmaktaşlarını meydana getiren ferroseryum alaşımları olarak bilinmektedir. Nadir topraklar isimlendirilmelerinin aksine doğada nadir değillerdir. Litosferde bakır, kurşun ve çinkodan daha fazla bulunurlar. Tek atom numaralı elementler, komşuları çift atom numaralı olanlardan daha nadirdir. Hafifler, kısmen ağırlardan daha bol bulunur. Tulyum ve europyum gibi bazıları gerçekten nadirdir (www.maden.org.tr ,28/05/2007). Lantanitler atom numarası 57 olan lantan' dan atom numarası 71 olan lutesyuma kadar kimyasal olarak benzerlik gösteren 14 elementten oluşur. Bu elementler 1794 yılında Fin'li kimyager U. Gadolin tarafından keşfedilmiştir ve bilinen 54 tane lantanit minerali vardır (Samchuck and Pilipenko, 1987).

Aşağıdaki Çizelge 2.1.'de atom numaraları ve ağırlıkları sırayla gösterilmiştir. Buraya 39 numaralı ve 88.9 atom ağırlıklı itriyumun da ilavesi gerekir. Zira daima tabiatta nadir topraklarla beraber bulunur. Bazen de Skandiyum, daha az benzediği halde ilave edilmektedir.

Çizelge 2.1. Lantanitlerin isimleri ve sembolleri(www.maden.org.tr ,28/05/2007)

Atom No	Atom Ağırlığı	İsmi	Sembolü
57	138.9	Lantan	La
58	140.1	Seryum	Ce
59	140.9	Praseodyum	Pr
60	144.2	Neodyum	Nd
61	147.0	Prometyum	Pm
62	150.3	Samaryum	Sm
63	151.1	Europyum	Eu
64	157.2	Gadolinyum	Gd
65	158.9	Terbiyum	Tb
66	162.5	Disporsiyum	Dy
67	164.9	Holmiyum	Ho
67	167.3	Erbiyum	Er
69	168.9	Tulyum	Tm
70	173.0	İterbiyum	Yb
71	175.0	Lutesyum	Lu

Nadir toprak mineralleri; silikat, karbonat, oksit, florür, wolframit ve arsenit sınıflarına aittitr. Permatitler ve hidrotermal oluşumları nadir toprak minerallerinin en fazla miktarını içerir. Ayrıca bunların mineralleri ve lantanitler büyük oranda taşıyıcı mineral içinde dağılmıştır. 1.38 -

0.74 iyon yarıçaplı elementlerin isomorfik yerdeğiştirmesi lantanitler için karakteristiktir. Lantanit minerallerinin kimyasal oluşum analizleri, bunların Tb, V, Zr, Hf, Fe, Sc, Ca, Sr, Ba, K, Na elementlerini içerdiklerini göstermektedir. Bütün nadir toprak mineralleri tek başına bulunan 14 tane üç değerlilantanit bileşiğinin isomorfik karışımıdır. Nadir toprak elementleri bir elementi çok fazla içerse bile, çok küçük miktarda olmasına rağmen diğer elementleri de içerir.

Bazı çalışmalar nadir toprak elementleri içeriğinin bazik kayalardan asidik kayalara doğru arttığını, serit topraklardan itriyum topraklara, göstermiştir. Zirkon, florür gibi yardımcı minerallerde nadir toprak elementlerinin içeriği ve ilişkisi mineral oluşum koşullarına ve kayaların genetik özelliklerine bağlıdır.

Nadir toprakların çok kuvvetli artı elektrik yükleri mevcut olup ilk sıradakiler toprak alkalilere uymaktadırlar. Ayrıca normal olarak hepsi üç değerlikli olup seryum gibi bazıları dört değerlidir. Bundan sonra iki değere düşerler. Nadir toprak metallerinin özellikleri genel olarak birbirine yakındır. Yoğunlukları 4.5' dan 9.8' e kadar atom ağırlıkları ile orantılı olarak artar. Kristal sistemleri hekzagonaldır (seryum, iterbiyum, evropyum kübiktir). Sadece prometyum tabiatta sabit değildir ve metal olarak elde edilmez. Bu gruba ait metaller; gümüş renginde, yumuşak fakat seri boyunca yer alan diğer elementlere göre daha serttir. Bu metallerin çoğu, birden fazla kristalografik yapıda bulunur ki bunların en yaygın olanları tipik olarak metalik sıkı düzenlemelere dayanmaktadır, fakat iletkenlikleri diğer sıkı düzenlenmiş metallerinkinden oldukça düşüktür.

Periyodik tablonun altıncı sırasında, 4f ve 5d alt kabuklarının bağlanma enerjileri birbirine yakın durmaktadır. Elementlerin elektronik konfigürasyonu; 4d alt kabuğunun doldurulması gibi sadece küçük faktörlerin bir fonksiyonu olarak bir elementten diğerine farklılık göstermektedir. $[Xe]6s^2\ 5d^1 4f^n$ (lantan için n=0 ise) yapısına sahip olan lantanyum, gadolinyum ve lutesyum hariç, lantanit elementlerin tümü $[Xe]6s^2 4f^{n+1}$ konfigürasyonuna sahiptir. Bununla birlikte, genellikle üç değerlikli olan ve $[Xe]4f^n$ konfigürasyonuna sahip olan, 4f alt kabuğu Lantanyumdan Lutesyuma kadar aşamalı olarak doldurulan iyonların elektronik konfigürasyonu ilginçtir.

Serbest atomların elektronik konfigürasyonu atomik spektrumlarındaki karmaşıklık nedeniyle oldukça zor saptanmaktadır ve genelde $[Xe]\ 4f^n 5d^0 6s^2$ yapısına yakın olduğu düşünülmektedir. İstisnalar ise;

- La' dan hemen sonra gelen Ce 5d orbitalini işgal ettiğinden 4f orbitallerinin enerjisindeki indirgenme ve ani daralmayı göstermez.
- Gd, yarı dolu 4f kabuğunun kararlılığını yansıtır;
- Lu, kabuğu tam doldurulmuştur.

Sadece seryumda, ki bu sulu çözelti kimyasında önemlidir, +3 oksidasyon durumu baskın olduğunda, konfigürasyon $4f^1$ (Ce(III))' den $4f^{14}$ (La(III))' e düzenli olarak değişir. Seri

boyunca devam eden bu 4f konfigürasyonun herhangi bir özelliğinde düzenli bir değişmenin olduğu görülmesine dayanarak bu konfigürasyonun sözkonusu özelliklerindeki değişmenin oldukça yüksek düzensizlikler olamayacağı belirtilmektedir. Öte yandan, atom numarası lantanit serileri boyunca arttığı için çekirdek üzerinde artan yük elektronları perdeler ve çekirdeği kaplamak için bunları çekmeye meyilli olup, lantanyumdan lütesyuma kadar üç değerlikli katyonların iyonik yarıçapında düzgün bir azalmaya neden olur. Lantanit büzülmesi elektronik yapının bir sonucudur. Bu 'lantanit büzülmesi', çekirdek yükünde her artmanın elektronik yükteki eş zamanlı bir artmayla tam olarak dengelenmesine rağmen, 4f orbitallerinin yönsel özelliklerinin kendi kendilerini ve sadece çekirdek yükünden kaynaklanan diğer elektronları korumak için 4f elektronlarına neden olmasıyla oluşur.

Çekirdek yükünde bir birimin artması, tüm ekstranükleer yük bulutunun saldırısında net bir azalmaya neden olur ve her iyon öncekiyle kıyaslandığında büzülür. Öte yandan, metal yarıçapında görülen tüm azalmalar benzer olmasına rağmen, Eu ve Yb' da oldukça düzensizdir. Bunun sebebi metallerin çoğunun $4f^n$ konfigürasyonu ve 5d/6s iletkenlik bandındaki 3 elektron ile Ln (III) iyonlarının bir örgüsünden oluşmasıdır.

Metalik Eu ve Yb, iletkenlik bandındaki 2 elektron ve $4f^n$ konfigürasyonları ile baskın olarak daha büyük Ln (II) iyonlarından oluşmaktadır. Metalik seryum için daha küçük ve karşıt bir düzensizlik +3'ün üstündeki bir yükseltgenme basamağında yer alan iyonların varlığından kaynaklanmaktadır. Özellikle Eu ve Yb olmak üzere metallerin diğer özelliklerinde benzer durumlar bulunmaktadır.

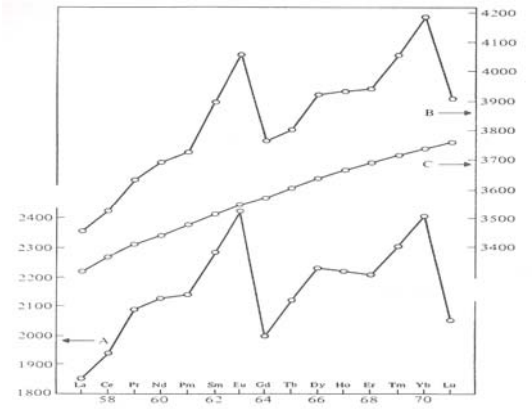
4f elektron kabuğunun dolmasıyla sonuçlanan bir büzülme kesinlikle istisnai bir durumdur. Benzer büzülmeler periyodik tablonun ve d bloğunun her sırasında meydana gelir, sözgelimi iyonik yarıçap 20.5pm ile Sc(III)' den Cu(III)' e ve 15pm ile Y(III)' den Ag(III)' e doğru azalmaktadır. Lantanit büzülmesinin önemi şu sonuçlardan ortaya çıkmaktadır;

1. Ln (III)' den yanındaki elemente doğru çapın azalması bunların ayrılabilmelerini sağlar, ancak bu azalmanın oldukça düzenli ve az olması bu ayırmayı zorlaştırır.
2. Ho Ln (III)' ün yarıçapına ulaşana kadar daha ağır lantanitlerle istisnasız ilgisi bulunan çok daha hafif bir element olan Y (III)' ninki ile özdeş olacak şekilde yeterli derecede azalmaktadır.
3. Toplam lantanit büzülmesi birinciden ikinciye geçiş serilerine geçildiğinde bulunan ve böylece ikiden üçe geçişte olması umulan genişlemeye benzer büyüklüktedir. Gerçekte lantanitlerin eklenmesi, geçiş elementlerinin her bir grubundaki ikinci ve üçüncü üyelerin çok benzer boyut ve özellikler gösterdiği ilk kısımlarda belirtilen sonuç ile bu umulan artışı iptal eder.

4f kabuğunun dolması sırasında bir değişikliğe yol açan redoks işlemleri seri boyunca oldukça düzensiz bir değişmeye neden olur. Lantan ve lantanitlerin bazı özelliklerinin atom sayıları ile değişimi şekil 2.1' de gösterilmektedir.

I_3; $4f^{n+1}$ (Ln^{2+}) → $4f^n$ (Ln^{3+}) ‘ e 1 elektron değişimiyle ilgilidir ve 2 eğrinin benzer olması bu değişimin ΣI eğrisinin belirlenen şekil üzerinde baskın faktör olduğunu gösterir. Seri boyunca I_3’ ün değişmesi; Ln^{3+} ‘ün Ln^{2+}’ ye indirgenmesini içeren herhangi tipik bir prosesin enerjisindeki değişmedir (örneğin; $-\Delta H_f$ özellikle $4f^{n+1}6s^2 \rightarrow 4f^n5d^16s^2$ ile ilgilidir).

I_3 kJ/mol $\sum I$ kJ/mol



Atom numarası

Şekil 2.1 Lantanitlerin atom numarası - $\sum I$ değişimi

Bu durum enerjideki bir artma ile anlaşılır, ilk olarak Ln(II) iyonlarının 4f orbitallerinin her birine tek yerleşir ve 4f kabuğunun kararlılığı çekirdek yükündeki artmaya uygun olarak artar, sonra tekrar 4f orbitalinin her biri çift olarak doldurulur (Gd → Lu). Gd ve Lu’ daki ani düşüşler kararlı $4f^7$ ve $4f^{14}$ konfigürasyonlarının fazlalığında tek elektronların taşınmasının kolaylaştığını yansıtır. Açıklamalar, dörtte üç ve dörtte bir kabuk basamaklarında daha küçük düzensizlikler için verilmektedir fakat enerji değişimindeki gibi, elektronik itmenin dikkate alınması gerekmektedir (Greenwood and Earnshaw, 1984).

.

2.1.1. FİZİKSEL ÖZELLİKLER

Metalurji ve nadir toprakların katı-hal fiziğinin gözden geçirilmesi yararlıdır. Nadir elementler en çok metallerle alaşım oluştururlar. Bunlar katı çözeltilerde çatlak olarak veya ikinci bir faz içinde ara metal bileşikleri olarak bulunabilirler. Diğer elementlerle alaşımı nadir toprak elementlerini hem propik hem de paslanmaya dayanıklı yapar. Bu, materyaller çok saf ve çok iyi tanımlanmış olduğunda, fiziksel katsayılar saptandığında son derece önemlidir. Numunedeki tüm safsızlık düzeyleri bilinmelidir. Özel lantanitlerin ark ve kıvılcım spektrumu son derece komplekstir. Binlerce emisyon çizgisi gözlenir. Çözeltilerdeki üç değerlikli nadir toprak iyonları için absorpsiyon spektrumu çok daha iyi anlaşılır. Bununla birlikte, civardaki kristal alanları bazı durumların yozlaşmasını giderir ve farklı seviyeler bulunur. Söz konusu kristal alan seviyelerinin çoğu temel seviyelere çok yakın bulunmaktadır. Katı ısıtıldığında, daha düşük seviyelerin bir

kısmı işgal edilir. Nadir toprak metallerinin bazı fiziksel özellikleri sıcaklığa karşı çok hassastır. Oda sıcaklığının üstünde, diyamanyetik lantanyum ve lutesyum istisna olmakla birlikte, üç değerlikli lantan iyonları paramanyetiktir. Dört değerlikli seryum ve iki değerlikli iterbiyum da diyamanyetiktir. Metaller için sıcaklık düşürüldüğünde; spin ve orbital momentleri düzenlenir. Metaller antiferromanyetik ya da gadolinyum, terbiyum, disporsiyum gibi ferromanyetik olur. Nadir elementlerin mıknatıslığı yüksek derecede eş yönsüzdür ve bazı endüstriyel uygulamalarda önemlidir (Greenwood and Earnshaw, 1984).

2.1.2. KİMYASAL ÖZELLİKLER

Üç değerlikli lantanitlerin kimyasal özellikleri oldukça benzer olmasına rağmen, lantanit büzülmesinin bir sonucu olarak bazı farklılıklar meydana gelir. İçsel elektronik yapısı ve iyonik yarıçapından dolayı İtriyumun kimyasal özellikleri çok fazla benzerdir. İtriyum ve lantanitler tipik güçlü asitlerdir ve oksijen bağlı ligandlar gibi kuvvetli bazlarla daha elverişli bir şekilde tutulur. Ne var ki bunlar da kuvvetli baz ligandlarının varlığındaki sülfür ve azot bağlı, zayıf bazlarla tutulurlar. Sulu çözeltilerde üç değerlikli lantanitler çok kararlıdır. Halbuki lantanitlerin sadece sınırlı bir kısmı iki değerlikli veya dört değerlikli kararlı bir yapı gösterir. Pratik olarak, sadece Ce^{+4} ve Eu^{+2} sulu çözeltilerde bulunur. Bu katyonların özellikleri üç değerlikli lantanitlerin özelliklerinden çok farklıdır. Örneğin; Ce^{+4} daha asidiktir ve seryum(IV) hidroksit pH;1'de çökelir. Eu^{+2} daha az asidiktir, pH; 7,5-8' de üç değerlikli lantanitler hidroksitlerin çökelmesine rağmen, Evropyum(II)hidroksit bu pH'da çökelmez. Bazı endüstriyel ayırmalar bu olaya dayanmaktadır.

Klorürler, bromürler, nitratlar, bromatlar ve perklorat tuzları su içinde çözünebilir ve sulu çözeltiler buharlaştırıldığında, hidratlı kristal tuzları olarak çökelir. Asetatlar, iyodatlar ve iyodürler biraz daha az çözünürler. Sülfatlar az miktarda çözünür, sıcaklığın yükselmesiyle negatif bir çözünürlük eğilimine sahip olması nedeniyle tektir. Oksitler, sülfitler, floritler, karbonatlar, oksalatlar ve fosfatlar suda çözünmezler. Çözeltilerden lantanitlerin geri kazanılmasında önemli olan oksalat direkt olarak okside kalsine edilebilir. Bu prosedür hem analitik hem de endüstriyel uygulamalarda kullanılır. Lantanitler parçalama işlemlerinde kullanılan $Ln_2(SO_4)_3.Na_2SO_4.2H_2O$ ve $Ln_2(SO_4)_3.MgSO_4.24H_2O$ gibi çift tuzlara kolaylıkla döner.

Susuz nadir element tuzları suyun buharlaştırılmasıyla hazırlanamayabilir. Örneğin; ısıtıldığında $LnCl_3.6H_2O$ kısmen oksiklorüre dönüşür. Üzerinden susuz HCl gazının geçirildiği sırada lantanit klorür hidratın yavaş yavaş ısıtılması alışılmış bir uygulamadır. Daha yeni metodlar; X=8'in halojen olduğu durumda HX veya NH_4X kullanılmasıyla lantanit halojenür hidratların dehidrasyonu aracılığıyla susuz lantanit halojenürlerin hazırlanmasını içerir.

Ayrıca pek çok ikili susuz tuzlar metallerin direkt olarak daha elektronegatif elemente bağlanmasıyla hazırlanabilir; örneğin; lantan üzerine Cl_2 bağlanmasıyla $LnCl_3$ ve S^{-2} bağlanmasıyla Ln_2S_3' ü verir.

Lantanitler; LnH_3' e kadar herhangi bir birleşimin hidrürleri şeklini alabilir. Lantanit hidrürler sıcaklıkla tersinir olarak hidrojeni ayrıştırabilir. Lantanitler ve muhtemelen de $LaNi_5$' in en uygun olduğu bazı alaşımları hidrojenin saklanması için en iyi olanlardır. Oksitler, nitritler ve karbürler gibi lantanitlerin ikili bileşiklerinin çoğu stokiyometrik olmayan bileşikler olarak bulunabilir. Bunlar, anyonların normalde işgal ettiği yerlerden getirilenlerden bazılarıyla kristalleri oluşturur.

Lantanitler organik ligandlarla pek çok bileşik oluşturur. Bu bileşiklerin bazısı suda çözülebilir diğerleri ise yağda çözünebilirdir. Suda çözünebilen bileşikler nadir toprak elementlerinin iyon değişimi yoluyla ayrılması için geniş ölçüde kullanılmaktadır, örneğin; sitrik asit, EDTA (etilen daimin tetra asetik asit) ve hidroksietiletilentriasit (HEEDTA) ile kompleks oluşur. Kompleks oluşumu pH' a bağlıdır. Yağda çözülebilir bileşikler sıvı-sıvı ekstraksiyonu ile nadir elementlerin endüstriyel olarak ayrılmalarında geniş çapta kullanılmaktadır. Tercih edilen elektrotlar; karboksilik asitler, organofosforik asitler, esterler ve tetraalkilamonyum tuzlarıdır.

Susuz nadir element halojenürleri kalsiyum, lityum, sodyum, potasyum ve alüminyum gibi daha elektropozitif metallerin reaksiyonu ile metale indirgemek kolaydır. Didmiyum, Nd-Pr karışımı içeren hafif lantanit metallerin üretilmesinde elektrolitik indirgeme bir alternatiftir. Nadir toprak metalleri yüksek sıcaklıkta hidrojen, fosfor, boron, silikon, karbon, azot, sülfür ve oksijen için yüksek afiniteye sahiptir ve diğer metallerden bu elementleri çeker.

Nötronca zengin lantanit izotopları; uranyum ve plutonyumun fisyonundan meydana gelir ve nükleer yakıt atıklarının yeniden işlenmesi sırasında ayrılır.

Lantanit izotopları nötron bombardımanıyla civardaki atomların radyoaktif bozunmasıyla ve nadir elementlerin yüklü parçacıklarla bombardıman edildiği hızlandırıcılardaki nükleer reaksiyonlarla üretilir. Katı numunelerin nadir element içeriği nötron bombardımanıyla, bir gama-ışını spektrometrisi ya da x-ışını spektrometrisi ile saptanabilir (Greenwood and Earnshaw, 1984)

2.1.3. KİMYASAL REAKTİFLİKLERİ VE EĞİLİMLERİ

Lantanitler oldukça elektropozitif ve reaktif metallerdir. Yb istisna olmak üzere bunların reaktiflikleri, en reaktif olan ve en büyük metal yarıçapına sahip olan Eu' da olduğu gibi boyuta bağlıdır. Bu metaller havada paslanır, hava veya O_2 ile tutuşurlarsa kolaylıkla yanarak Ln_2O_3 veya seryum olması halinde CeO_2 oluşturur (Pr ve Tb tahminen sitokiyometrik Pr_6O_{11} ve Tb_4O_7 ürünlerini oluşturur). Isıtıldığında, halojenlerde LnX_3 ve hidrojende LnH_2 ile LnH_3 oluşturarak yanar. Aslında bunlar ısıtıldıklarında metal olmayanlarla daha az güçlü bir şekilde reaksiyon verebilir. Su ile muamelesi sulu oksitleri oluşturur ve metaller seyreltik asitte hızlı bir şekilde çözülür, soğutulduğunda, Ln (III) tuzlarının sulu çözeltilerini verirler.

Lantanit kimyasının en önemli kısmı, Ln (III) iyonlarının büyük boyutlu olmasından dolayı, +3 oksidasyon durumudur, bağlanma büyük ölçüde iyonik karakterdedir ve katyonlar o-donor ligandların tipik bir sınıfını gösterir. İyonik özellikli karakteristik üç boyutlu kafesler yaygındırlar ve koordinasyon kimyası d geçiş metallerinkinden farklıdır. Koordinasyon numaraları genellikle yüksektir ve stereokimyaları ligandlara bağlıdır, kovalentlilik belirlenemez, kompleksler kararsızdır. İzomerlik için elverişli olmasına rağmen, sadece kuvvetli kompleksleştirici ve sulu çözeltiden izole edilebilen bir ligand ürünü verir ve küçük su molekülünün fazla kararlılığı genellikle suyun katılmasına yol açar, sonuçta koordinasyon sayısında belirsizliğe neden olur. Diğer tipteki komplekslerin elde edilemediği söylenemez, fakat tek dişli yüksüz ligandlı kompleksler veya diğer donor atomlu ligandlar suyun yokluğunda hazırlanmalıdır.

Koordinasyon sayısı 6'nın altında olanlar sadece çok hacimli ligandlarla bulunur ve 6 koordinasyon sayısı uygun olmasa bile 7, 8 ve 9 daha karakteristiktir. 10 veya daha fazla koordinasyon sayıları NO_3^- veya SO_4^{2-} gibi küçük yapılı şelatlaştırıcı ligandları gerektirir, ve daha küçük daha hafif lantanit bileşikleriyle sarılmıştır. Özellikle yüksek koordinasyon sayıları için belirtilen stereokimyalar idealdir ve pek çok durumda kayda değer bozunumların olduğu görülmüştür.

İyonik yarıçapla ilgili olan eğilimler seri boyunca görülebilir. Bu durum Fajan's kuralı ile muhafaza edilmektedir, tuzlar Ln (III) yarıçapının azalmasından dolayı daha az iyoniktir, hidroksitte azalan iyonik karakter bazik özellikte bir azalmayı anlatır ve seri sonundaki $Yb(OH)_3$ ve $Lu(OH)_3$ kuşkusuz oldukça baziktir, sıcak derişik NaOH içinde zorlukla çözünebilir. Bu değişmeye paralel olarak, $[Ln(H_2O)_x]^{3+}$ iyonları hidroliz olmaya yatkındır ve hidroliz sadece asidik çözeltilerin artarak kullanılmasıyla engellenebilir.

Bununla birlikte, çözünme enerjisi ile örgü enerjisi (her ikisi de katyon boyutunun azalmasıyla artar) ve entropi etkilerine bağlı olan çözünürlük, sadece katyon yarıçapıyla ilgili değildir. Sulu veya sulu olmayan çözeltiler için tutarlı eğilimler yoktur ve daha hafif seryum lantanitleri ile daha ağır ıtriyum lantanitleri arasında empiriksel bir fark olabilir. Öncekinin oksalatları, çift sülfatları ve çift nitratları daha az çözünebilirdir ve bazik nitratlar sonrakilerden daha fazla çözünebilir. Farklılıklar oldukça belirgindir, klasik ayırma yöntemleri de bunlara bağlıdır.

Her ne kadar lantanit kimyası +3 oksidasyon durumunda baskın olsa da, Ln(II) içeren ikili bileşiklerin birkaçı, gerçekte +2 ve +4 oksidasyon basamaklarında elde edilebilen, iletkenlik bandında delokalize olan bir elektron ile Ln (III) içerdiğinden, daha kolay formüle edilebilir. Ce (IV) ve Eu(II) suda kararlıdır ve nispeten kuvvetli yükseltgeyici ve indirgeyici olmalarına rağmen, sulu kimyaları çok iyi belirlenmektedir. Ln (IV) (Ln; Pr, Tb) ve Ln^{II} (Ln; Nd,Sm, Eu, Dy, Tm,Yb) nin katı oldukları ve suda kararsız oldukları bilinmektedir.

+3 oksidasyon durumunun yaygınlığı artan iyonik yük yanında farklı orbitalleri kullanan dengeleyici etkilerin bir sonucudur. Ardıl elektronlar nötral bir lantanit atomundan uzaklaştırıldığında, orbitaldeki dengeleyici etki çekirdek etrafındaki elektronların inert çekirdeği sayesinde 4f>5d>6s sırasındadır.

İyonik gücün +3' e ulaşmasıyla, 4f orbitallerinin ayrıcalıklı stabilizasyonu boşaltılmış olan 6s ve 5d orbitallerindeki gibidir ve 4f orbitallerinden elde edilen elektronlar kimyasal anlamda kendi kendilerine sabit olacak şekilde inert çekirdek içinde gömülüdür. 4f orbitallerinde kaydedilmiş olan Ce ve serinin başında yer alan Pr istisnadır ve bir dereceye kadar yüksek enerjili olup daha uzaktaki bir elektronu kaybedebilir. Tb^{IV} $4f^7$ konfigürasyonunda kararlıdır.

Yarı ve tam dolu kabukların kararlılık etkileri Eu (II) ($4f^7$) ve Yb (II) ($4f^{14}$) deki durumlara benzer olarak açıklanabilir.

5d elektronlarının varlığı ve lantanitlerin 4f kabuklarının inertliği; pi geri bağlanmasını enerjitik olarak elverişsiz kılar (Greenwood and Earnshaw, 1984).

2.1.4. LANTANİTLERİ AYIRMA YÖNTEMLERİ (Nash and Jensen, 2000; Onishi, 1985)

Düşük miktarlardaki lantanit grubunun diğer elementlerden ayrılması pek kolay değildir. Silikat kayaları gibi kompleks materyaller için çöktürme ve iyon değişimi gibi ayırmaların bir kombinasyonu gereklidir. Lantanit analizleri için analitiksel ayırma yöntemleri arasında en geniş ölçüde başarıyla kullanılan metodlar; iyon değişim (matriksten saflaştırma amacıyla) ve sıvı kromatografisi (serinin üyelerini ayrı ayrı ayırmak için) dir. Nadir toprakların hidrometalurjik ürünlerde olduğu kadar başarılı olmamasına rağmen matriks elementlerinden nadir toprakların ayrılması için çözücü ekstraksiyonu uygulanır. Çöktürme teknikleri lantanitlerin belirli matrikslerden önkonsantrasyonu için uygulanmasına rağmen serideki üyelerin analitiksel ayrılmaları için daha az kullanılmaktadır.

Çöktürme Yöntemleri:

Hidroksit ve oksalatlar halinde lantanitlerin çöktürülmesi bunların izolasyonu ve konsantrasyonu için yararlıdır.

Lantanit hidroksitler tam bir çökelme için amonyağın aşırısını gerektirir ve fazla amonyum tuzu zararlıdır. Hidroksitlerin minimum çözünürlüğü pH 9 civarında olmalıdır.

Lantanit ve toryum oksalatları ve florürleri ayrı ayrı asitlerin seyreltik çözeltilerinde az çözünebilirdir. Florür çökelmesi Hillebrand'a göre oksalat çökelmesinden daha tam bir çökelme verir. Hidroflorik asitin aşırısı kullanıldığında; Al, Be, Fe(III), Nb, Pu(VI), Ta, Ti, U(VI) ve Zr çözeltide kalır. Lantanitlerin florürleri ve oksalatları halinde çok seyreltik çözeltilerden çökelmesi

söz konusu olduğunda, bir toplayıcı kullanılmalıdır. Az çözünebilen Ca tuzları uygun toplayıcılardır ve Sr tuzları da kullanılabilir. Toryum florür ve oksalat aynı amaçla kullanılabilmektedir. Florür çökeleklerini filtre etmek ve yıkamak oldukça zordur ve santrifüj önerilir. Oksalat çökeleklerini elde etmek daha kolaydır ve lantanitlerin toplanması için yararlıdır.

Üç değerli lantanitler iyodatın çökelmesiyle Th' dan ayrılabilir. Asit çözeltisinde hidrojen sülfürün çökelmesi, çeşitli ağır metallerin lantanitlerden uzaklaştırılmasını sağlar. Fosfat lantanitlerden amonyum molibdat ile çökeltilmesi yoluyla ayrılabilir.

Civa katot ile elektroliz pek çok ağır metalin büyük miktarlarının uzaklaştırılması için kullanışlıdır.

Ekstraksiyon Yöntemleri:

Lantanitler bir grup olarak ekstraksiyon yoluyla diğer elementlerden ayrılabilir. Seryum(IV) haricinde lantanitlerin birbirinden ayrılması ekstraksiyon yoluyla zordur. Ekstraksiyon kromatografisi daha elverişlidir. La, Th, U' un kupferron, N-benzoil-N-fenilhidroksilamin, 8-hidroksikuinolin ve 5,7-dikloro-8-hidroksikinolin ile ekstraksiyon Dyrssen tarafından incelenmiştir. Th (Cu, Sc ve Zr) un miligram miktarları pH 1.0-2.0' de ksilende 0.5 M 2- tioniltrifloroaseton (HTTA) ile ekstraksiyon yoluyla lantanitlerden elverişli bir şekilde ayrılır. Lantanitler pH 4.5' da HTTA ile ekstrakte edilebilir ve Ca ile Mg' dan ayrılabilir. Bunlar 1 M HNO_3 ile geri ekstrakte edilebilir.

Çeşitli ağır metaller mineral asidin varlığında kupferron-kloroform ekstraksiyonu yoluyla lantanit çözeltisinden uzaklaştırılır. pH 4.5–4.8 de 8-hidroksikinolin-kloroform ekstraksiyonu lantanitlerden Fe(III) ve Al' un ayrımına izin verir. 4,7 difenil-1,10-fenantrolin demirin uzaklaştırılması için kullanılmaktadır. U(VI) nın az miktarları lantanitlerin çökelmesini ya da geri ekstraksiyonunu engellemek için sülfosalisilat içeren bir çözeltiden (pH≈6) uranil dietilditiyokarbamat kompleksi olarak isoamil alkol-benzen içinde ekstrakte edilir.

Lantanitlerin fazla miktardaki Th dan ayrımı 8 M HNO_3 den etileter ve dibütoksitetraetilenin bir karışımının ekstraksiyonu yoluyla sağlanabilir, bunu pH 4.2 deki bir asetat çözeltisinden artık Th' un 8-hidroksikuinolin-kloroform ekstraksiyonu izler. Mesitiloksit Th, U ve Zr için bir çözücü olarak kullanılmaktadır. Etil eter ile skandiyum tiyosiyanat ekstraksiyonu lantanitlerden bir ayırım sağlar. Toryum lantanitler yokken, 2 M NH_4SCN çözeltisindeti, karbontetraklorür içinde %15 (v/v)' lik tribütilfosfat (TBP) yanında ekstrakte edilir. Toryum, U, Ti, Zr ve Sc 4 M HCl ortamından kerosen içinde 0.1 M di-(2-etilhekzil) fosforik asit (HDEHP)-0.04 M 2-etilhekzilfosforik asit-0.1 M TBP ile ekstraksiyon yoluyla alınır. 7 M HCL den siklohekzanda trioktilfosfin (TOPO) yanında Th, U ve Zr' un ekstraksiyonu Y' un ayrılmasını etkiler.

Lantanitlerin ekstraksiyonu β-diketonlar, karboksilik asitler, 8-hidroksikuinolin ve türevleri, organofosfor reaktifleri ve iyon birleştirici reaktifler ile incelenmiştir. Kloroform içinde

bütirik asit sülfosalisilik asit varlığında pH 4.0-4.4' de lantanitleri ekstrakte eder; Al, Fe(III), Mo, Nb, Sn, Ta, Ti, W ve Zr ekstrakte olmaz. Skandiyum, Th ve U ayrıca ekstrakte edilir. Toluen içinde HDEHP 0.01 M HCl çözeltisinden Mo, Th, U ve Zr-Nb, lantanitleri ekstrakte eder. Sadece lantanitler 8 M HCl ile geri ekstrakte edilebilir.

Kromatografik uygulamalar için çözücü ekstraksiyon belirteçlerinin uyumu nadir toprakların analitik kimyasında önemli bir etkiye sahiptir. Bu tekniklerin iki örneği santrifüj partisyon kromatografisi ve ekstraksiyon kromatografisidir.

Santrifüj Partisyon Kromatografisi:

Santrifüj partisyon kromatografisinde sıvı faz ya spiral bir kolon içinde ya da partisyon hücrelerinde merkezkaç kuvveti ile sabitleştirilir. Ayırmalarda elüsyon çözeltisi olarak amonyum sitrat kullanılır ve lantanit sitrat kompleksleri oluşur.

Çözücü ekstraksiyonuyla karşılaştırıldığında; nadir toprak elementlerinin ayrılmalarında santrifüj partisyon kromatografisinin temel avantajı hareketli faz yolu boyunca, teorik plakalar ya da çeşitli denge basamaklarının varlığında gerçekleşmesidir. Aynı seyrelticiler, ekstraktantlar ve sulu fazlar kullanıldığında, çözücü ekstraksiyonu, ekstraksiyon kromatografisi ve santrifüj partisyon kromatografisi ile elde edilen nadir toprak elementlerinin ayırma faktörleri benzerdir.

Ekstraksiyon Kromatografisi:

Çoğu analizlerde grup ayırması ve önkonsantrasyon için uygundur. Temel teknik ya sıvı-sıvı temasında ya da ekstraksiyon kromatografi tekniklerinin kullanılmasında uygulanabilir. Bu yaklaşım nükleer materyallerde ve nadir toprakların analizinde uygulanmaktadır. Numune çok kompleks olmadığında ve ön konsantrasyon yapılmadığında bu analiz metodu grup ayırması için uygundur, nadir toprakların saflaştırılmasında en basit yaklaşım; girişim yapan matriks elementlerini, sulu fazda ayrılan nadir toprak elementlerinden ekstrakte etmektir. Bir analizde nadir toprakların ön konsantrasyonu istendiğinde, nadir toprak iyonlarını seçicilikle ekstrakte eden bir çözücü ekstraksiyon belirteci olarak genellikle; tribütilfosfat (TBP), oktil(fenil)-N,N-diizobütilkarbamailmatilfosfin oksit (CMPO) ya da bis(2-etilhekzil)-fosforik asit (HDEHP) kullanılır. Ayrıca di-(2-etilhekzil)-fosforik asit (D2EHPA), 2-etilhekzil 2-etilhekzilfosforik asit (EHEHPA) de nadir toprak elementlerinin çözücü ekstraksiyonunda kullanılmaktadır.

Bir M metalinin TBP ile ekstraksiyonu basit bir şekilde aşağıdaki reaksiyonlar ile belirtilebilir:

$$M_{sulu}^{+z} + zA^{-}_{sulu} + yTBP_{org} \rightleftharpoons MA_z(TBP)_{y,org}$$

Çözücü olarak di-(2-etilhekzil)-fosforik asit(D2EHPA) kullanıldığında metal iyon konsantrasyonuna bağlı olarak 2 farklı durum görülmektedir:

$$M^{n+}_{(sulu)} + n(HA)_{2(org)} \rightleftharpoons M(A{\cdot}HA)_{n(org)} + nH^{+}_{(sulu)}$$

Fazla metal yüklendiğinde ise tepkime şu şekilde gerçekleşir:

$$M^{n+}_{(sulu)} + nHK_{(org)} \rightleftharpoons MK_{(org)} + nH^{+}_{(sulu)}$$

Burada metal iyonunun ekstraksiyonu sulu fazın hidrojen iyonu konsantrasyonuna ve MK' nın oluşum sabitine bağlıdır.

Kimyasal benzerlik gösteren lantanitlerin çeşitli asidik çözeltilerden ekstraksiyonu çoğunlukla D2EHPA ile yapılır. Metalin atom numarası attıkça, metalin asidik klorlu çözeltilerden organik faza ekstraksiyonu artar. Klorürlü çözeltilerden nadir toprak çiftlerinin ekstraksiyonunun ve ayrılmasının nitratlı çözeltilere göre daha etkin olduğu görülmüştür. Yüksek asitliklerde, ayırma katsayısı düşüş göstermektedir (Ritcey and Ashbrook, 1979).

Hidroklorik çözeltilerinde TNOA' lı ekstraksiyon mekanizması ise aşağıdaki şekilde gösterilebilir (Yang and Pin, 1999):

$$R_3N_{reçine} + HCl_{aq} \rightarrow R_3NH^{+}{\cdot}Cl^{-}_{reçine}$$

$$2R_3NH^{+}{\cdot}Cl^{-}_{reçine} + MCl_6^{2-}{}_{aq} \rightarrow (R_3NH^{+})_2{\cdot}MCl_6^{2-}{}_{reçine} + 2Cl^{-}_{aq}$$

$$2R_3R'N^{+}Cl^{-}_{reçine} + MCl_6^{2-}{}_{aq} \rightarrow (R_3R'N)^{+}_2{\cdot}\, MCl_6^{2-}{}_{reçine} + 2Cl^{-}_{aq}$$

Bu organik çözücüler ayrıca silika jel, kieselguhr ya da gözenekli polimerlere sabitlenerek nadir toprak elementlerinin ayrımı incelenmiştir. Lantan, seryum, praseodim, neodim, samaryum, evropyum, gadolinyum, terbiyum, disporsiyum, holmiyum, erbiyum, tulyum, iterbiyum ve lutesyum gibi üç değerli nadir toprak elementlerinin hidroklorik asit çözeltisi ve di-(2-etilhekzil)-fosforik asit (DEHPA) ya da parafin içindeki 2-etilhekzil 2-etilhekzilfosforik asit (EHEHPA) çözeltileri arasındaki dağılımları farklı koşullar altında incelenmiştir. Sonuç olarak da; DEHPA ve EHEHPA ile nadir toprak elementlerinin ekstraksiyonlarının düşük asitlikte katyon değişim reaksiyonuna ve daha yüksek asitlikte ise bir dereceye kadar çözünme reaksiyonuna bağlı olarak devam ettiği bulunmuştur.

Nadir toprak elementlerinin DEHPA ile ekstraksiyon reaksiyonu:

$$Ln^{3+}_{aq} + 3(HX)_{2org} \rightleftharpoons LnX_6H_{3org} + 3H^{+}_{aq}$$

İyon Değişim ve Kromatografik Yöntemler:

Lantanitlerin birbirinden ayrılması çeşitli kromatografik metodların kullanılmasıyla gerçekleştirilmiştir. Yüksek performans sıvı kromatografisi katyon değiştirici reçine ve α-hidroksiisobütirik asit (2-hidroksi-2metilpropionik asit) ile elüsyonu lantanitlerin tek başına saptanmasını ve ayrılmasını sağlar.

Lantanitleri fosforik asitten ayırmak için örnek çözelti, HCl içinde 0.05 M ve H_3PO_4 içinde $\leq$6M, AG 50W-X8 reçinesine uygulanır. H_3PO_4 reçineden 1.85 M HCl ile yıkanır ve daha sonra lantanitler 4 M HCl ile elüe edilir.

İz miktardaki lantanitler florür çözeltisinde katyon değişim yoluyla zirkonyumdan ayrılabilir.Lantanit analizleri için uygulanmakta olan en kullanışlı kolon kromatografi teknikleri;

İyon Çifti Kromatografisi: Silikaya kovalent olarak bağlanan uzun zincirli alkil grupları ile silika fazının kullanımını içerir. Katı adsorban madde üzerinde hidrofobik bir tabaka oluşur. Elüsyon çözeltisi; hidrofilik şelatlaştırıcı ajan ve bir sülfonik asit surfaktantı karışımını içeren sulu bir ortamdır. Hidrofobik silika kolon sülfonik asitin geçirilmesiyle ön koşullandırılır. Yüzey aktif maddenin organik ucu katyon değişim reçinelerine benzemek amacıyla katı bir hal almak için, lipofilik silika tabakasında sabitlenen sülfonat grubuyla kuvvetli etkileşimlerde bulunur. Metal iyonları sülfonat gruplarında tutulur ve sulu ortamda bulunan şelatlaştırıcı ajanlara karşı gösterdikleri affiniteye bağlı olarak ayrılır. Bu yöntem lantanın kantitatif saptanması için sürekli olarak kullanılabilen en başarılı analitik yöntemlerden biridir.

Katyon Değişim Kromatografisi: Katyon değişim kromatografisi geniş ölçüde araştırılmaktadır. Katyon Değiştiriciler: prensipte, faz transfer ortamı olarak; Dowex AG, 50WX8, Amberlite IR-120, sülfonlanmış polistiren-divinilbenzen kopolimerleri, Tribütil fosfat destekli polimerleri, calix(4)arene-semikarbazon destekli polimerleri ve elüent olarak da hidroksi asitler, nitrilotriasetik asit ve EDTA kullanılmaktadır.

Lantanitler diğer elementlerden hidroklorik asit çözeltisi ile elüentlerin kullanılmasıyla katyon değişim kromatografisi yoluyla diğer elementlerden ayrılabilir. 0,1 M HCl çözeltisinden AG 50W-X8 kolonuna adsorpsiyondan sonra, Al, Be, Ca, Cd, Co, Cu, Fe(III), Ga, In, Mn, Ni, Ti, Tl(III), U(VI) ve Zn; 1.75 M HCl ile elüe edilebilir. Lantanitler ve ayrıca Sc 3 M HCL ile elüe edilir. Toryum kolonda tutulur. Zr, Hf, Sr ve Ba kısmen lantanitler ve Sc ile birlikte bulunur.

Anyon Değişim Kromatografisi: Anyon – değişim kromatografisi lantanitlerin ayrılması için incelenmiştir. Bir kısım lantanitler bu yöntemle ayrılabilir.

Hareketli anyonik çözünenin reçine fazındaki hareketsiz katyonlarla etkileşimde bulunduğu bir yöntemdir. Lantanit analizlerinde anyon değişimi daha az kullanılır. İyon değişimi;

daha büyük katyon özelliği gösterebilen şelatlaştırıcı fonksiyonel grupları içeren reçineleri kullanır. 1,2 diaminsiklohekzanattetra asetik asit (DCTA), N-(hidroksietil)etilendi amintetraasetik asit (HEDTA) veya dietilentriaminpenta asetik asit (DPTA) nadir toprak elementleri için en fazla kullanılan şelatlaştırıcı ajanlardır. Kullanılan elüentler; HNO_3 – metanol, HNO_3 – aseton, etanol – formik asit - HNO_3, $Mg(NO_3)_2$ ve K_2SO_4, EDTA ya da sitrik asit içerir (Topp and Frıc, 1965).

$$Ln^{3+} + 3NH_4^+ \rightleftharpoons 3NH_4^+ + Ln^{3+}$$

$$Ln^{3+} + 2Cit^{3-} \rightleftharpoons Ln(Cit)_2^{3-}$$

Sitrat kompleksleri kolonda reçinedeki hidrojen iyonlarıyla yer değiştirir:

$$Ln(Cit)_2^{3-} + 6H^+ \rightleftharpoons Ln^{3+} + 2H_3Cit$$

Sitrat ligandına karşı nadir toprak iyonları farklı affiniteye sahip olduğunda, lantanitlerdeki ayırma işlemi aşağıdaki reaksiyona göre gerçekleşir:

$$Ln(Cit)_2^{3+} + Ln^{3+} \longrightarrow Ln(Cit)_2^{3+} + Ln^{3+}$$

Anyon değişim metodları, Al, Co, Cu, Fe(III), Ga,In, Mg, Mn, Ni, V(IV) ve Zn, Al, Ca, Fe(III), Mg ve Th' dan lantanitlerin ayrılması için önerilmektedir. Burada Dowex 1-X10 üzerinde 8 M HNO_3 ile tutulur, lantanitler geçer.

İyon Değişim Kromatografisi: Sürekli iletkenlik saptaması uygulamaları ve serilerde iki iyon değişimi kolonunun kullanılmasıyla katyon değişim kromatografisinden farklıdır. Bu iki kolondan ikinci kolonda iletkenlik saptama sistemi ile girişim yapan ters iyonlar tutulurken, birinci kolonda analit çözeltinin ayrılması gerçekleştirilir. Son gelişmeler ikincil kolona ihtiyacı azaltmıştır.

Diğer metodlar ince tabaka kromatografisi, kağıt kromatografisi ve elektroforezi içerir.

Kapiler Elektroforez: Uygulamaları bu metodlara ek olarak, lantanit analizleri için son zamanlarda gündeme gelmektedir. Kapiler elektroforetik ayırmalar uygulanan elektrik alan etkisi altında elektrolit tampon içindeki analit türlerin elektroforetik hareketlerinin farklılığına bağlıdır. Lantanit analizleri için, geçiş metalleri ya da alkali/alkali toprak metallerinden ayırmanın kolaylıkla başarılabilmesine rağmen, sulu katyonların hareketliliği etkili bir karşılıklı ayırma için yeterli miktarda fark edilememektedir. İyonlarla kompleks oluşturan şelatlaştırıcı ajanların tanımlanması ileri derecede ayırmaya yol açar.

Kağıt üzerinde partisyon kromatografisi: bu metod nadir toprak elementlerinin ayrılması için oldukça uygundur. Bu metod, kağıt üzerinde adsorplanan durgun su fazı ile hareket eden organik faz arasında bir bölünme olduğunda nadir toprak iyonlarının farklı hızlarda

taşınmasına dayanmaktadır. Kağıdın basit bir hacmi içinde meydana gelen ekstraksiyon işlemi çözücü buharında pek çok kez tekrarlanır ki bu kromatografik metod için daha fazla ayırma duyarlılığı sağlar.

Lantanitlerin silikajel üzerinde partisyon kromatografisi yoluyla ayrılması elüent olarak etileter-di-(2-etilhekzil)fosforik asit (HDEHP) – tetrahidrofuran - HNO_3 in kullanılmasıyla tanımlanmaktadır.

Diğer yaygın kromatografi teknikleri; ince tabaka metodları, gaz ve süperkritik akışkan kromatografisi nadir toprak analizlerinde çok başarılı değildir.

Lantanitlerin Nicel Tayinleri İçin Bazı Metodlar

Röntgen Spektral Metodu: Düşük seçiciliğe sahip olmakla birlikte; mineral ve kayalardaki nadir toprak elementlerini saptamak için oldukça geniş çapta kullanılmaktadır. X ışını spektroskopisi elementlerin daha iç elektron orbitallerinin uygun enerji düzeylerinde absorpsiyon ve emisyonunun karakteristik çizgilerine dayanmaktadır. X ışını spektrumunun diğer element çizgisiyle üst üste binmeyen herhangi bir elementin analitiksel çizgilerini daha seçilebilir olarak göstermesi mümkündür (Topp and Frıc, 1965).

Aktivasyon Analizleri: Nadir toprak elementleri atom çekirdeği aktivasyon analizlerinin temelini oluşturan yavaş elektronları yakalar. Nükleer reaktör baskın olarak yavaş elektronların yavaş elektronların güçlü bir ışın demetini üretir ki, bu aktivasyonun kaynağıdır. $1cm^2/s$ için 10^{11} ‘e yakın nötron kuvveti nadir toprak elementlerinin saptanmasını sağlar. Aktivasyon analizlerinin genel geçerliğini artırmak için kromatografi ile birlikte kullanılır. Aktivasyon-kromatografik metodu nadir toprak elementlerinin saptanmasında yeterli derecede güvenilir sonuçlar veren bir yöntemdir (Topp and Frıc, 1965).

Sulu Çözeltideki Lantanit İyonlarının Işık Absorpsiyonu: La, Ce(III), Gd, Tb, Lu çözeltileri ve Y tuzları renksizdir, 350 -1000 nm aralığında kayda değer absorpsiyon göstermez. Diğer elementler bu aralıktaki 4f elektronlarına yönelik az veya çok kuvvetli absorpsiyon bandları gösterir ve böylelikle spektrofotometrik olarak saptanabilir. Dalga boyunun çok dar bir bandı kullanılmak zorundadır, çünkü lantanit tuz çözeltilerinin maksimum absorpsiyonu çok keskindir. Fakat duyarlılığının fazla olmaması nedeniyle bu metod iz analizlerinde pek fazla önem taşımaz. Bu yöntem lantanitlerce düşük olan materyallere uygulanacaksa orijinal numune fazla olmalıdır.

Perklorat ve klorür çözeltileri en yaygın kullanılanlardır. Lantanit tuzlarının adsorpsiyon bantlarının dar olması nedeniyle spektral band genişliği bilinmelidir, bu soğurma değerini etkiler. Genellikle doğrusal kalibrasyon eğrileri elde edilir (Onishi, 1985).

Yb tayini için 16 organik reaktifin incelenerek yapılan karşılaştırmalı bir çalışmada $\varepsilon_{kompleks}$- $\varepsilon_{reaktif}$ ve $\varepsilon_{kompleks}$/ $\varepsilon_{reaktif}$' e göre; Arsenazo III, Ksenol Orange, Stilbazo ve metiltimol mavisi' nin en iyi sonuçlar verdiği belirtilmektedir. İkili karışımlardaki lantanitlerin saptanması için reaktiflerin diğer karşılaştırmalı bir çalışma, lantanın varlığında Gd veya Dy Ksenol-orange+ sülfosalisilat ile ve La' nın varlığında Eu 1-(2-pridilazo)-2-naftol ile saptanabildiğini göstermektedir (Onishi, 1985).

Fluoresans: Çözeltilerde ve katılarda yer alan lantanitlerin çeşitli üyeleri fluoresans (lüminesans) algılanır ve saptanır. Çok sayıda fluoresans ve spektrofluorimetrik yöntem tanımlanmaktadır. Çözelti içinde Sm, Eu, Tb ve Dy kolaylıkla saptanabilir. Katı içinde (daha çok kristal fosforlar) pek çok element saptanabilmektedir. Genel olarak, fluoresans metodları sözü edilen spektrofotmetrik metodlardan daha duyarlıdır.

Fluoresans yöntemlerinde çözeltide kullanılan reaktifler; Na-tungstat, K_2CO_3, β-diketonlar ve O aracılığı ile bağ yapan diğer reaktifler, ligand eklensin ya da eklenmesin N ve O aracılığı ile bağ yapan reaktifleridir.

Çoğu katı lüminesans yöntemleri Yb den Pr' un saptanması için tanımlanmaktadır.

2.2. LANTAN

Lantan lantanitlerden biri olup periyodik tablonun 3. grubunda yer alan metalik beyaz bir elementtir. Europyumdan sonra en aktif nadir toprak elementi olan lantan, gümüş beyazlığında bir metal olmasına rağmen, hava etkisi ile çok çabuk matlaşır. Lantan dövülebilen, biçimlendirilebilen ve bir bıçakla kesilebilecek kadar yumuşak bir elementtir. Nadir toprak metallerinin en reaktiflerinden biri olup, elementel karbon, azot, bor, selenyum, silisyum, fosfor, kükürt ve halojenlerle direk olarak reaksiyon verir. Açık havada bırakıldığında, kolaylıkla oksitlenir. Soğuk su lantana yavaşça saldırırken, sıcak su çok daha hızlı saldırır.

İlk olarak 1839 yılında İsveçli kimyacı Carl Gustov Mosander tarafından, oluşan tuz ile seyreltik nitrik asitin muamelesi ve ısıtılması yolu ile seryum nitratı ayrıştırdığında bulunmuştur. Oluşan çözeltiden yeni bir nadir toprak izole etmiş ve bunu Lantan olarak isimlendirmiştir. Lantan üç değerli tüm lantanitlerin en bazik yapıda olanıdır ve bu özelliği sayesinde Mosander bu elementin tuzlarını saflandırmayı ve de izole etmeyi başarmıştır. Ticari olarak da çalışıldığı gibi bazlığa dayanan ayırmalar; magnezyum oksit veya seyreltik amonyak gazının eklenmesiyle

nitrat çözeltisinden daha zayıf bazların çok az miktarda çökmesini içerir. Kristallendirmenin alternatif bir tekniği çift amonyum nitrat tetrahidrat formunda Dimitri Mendelev tarafından bulunmuştur, ki 1870 lerde daha fazla çözünen didymium'dan daha az çözünen lantanın ayrılmasında kullanılmıştır. Bu sistem 1950 lerin sonlarında başlayan pratiksel solvent ekstraksiyon metodları gelişinceye kadar lantanın saflaştırılmasında ticari olarak kullanılmıştır. Lantanı saflandırmak komşu lantaniti seryuma göre nispeten daha kolaydır, ki bunun potansiyel dört değerliliği nedeniyle çok daha kolay geri kazanılabilir. Bazı nadir toprak minerallerinde ve genellikle seryum ve diğer nadir toprak elementleriyle kombinasyon halinde bulunur.

Lantanın biyolojik rolü bilinmemektedir. Bu element ağız yoluyla absorplanır ve enjekte edildiğinde oldukça yavaş yok edilir. Lantan karbonat; böbrek yetmezliğinin son safhasında aşırı fosfatın absorplanması için bir ilaç olarak kullanılmaktadır. Lantan klorür ($LaCl_3$) gibi bazı nadir toprak klorürlerinin pıhtılaşmayı önleyici özelliklere sahip oldukları bilinmektedir.

Lantan çeşitli reseptörler üzerinde farmolojiksel etkilere sahip olduğunda, GABA reseptörü için iki değerli katyonlar arasında iyon kanalları spesifiktir. La^{+3} katyonu doğal ve rekombinant GABA reseptörlerinde pozitif allosterik bir modülatördür.

Lantan toksiklik düzeyini yavaşlatmada etkisizdir ve elle kullanıldığında dikkat edilmelidir. Hayvanlarda lantan çözeltilerinin enjeksiyonu Glycaemia, düşük kan basıncı, dalak ve karaciğerde bozulmalara neden olmuştur (www.wikipedia.gov.tr).

2.2.1. LANTANIN KULLANIM ALANLARI

Lantan diğer Seryum grubu elementler gibi başlıca monazit [$(Ce, La, Nd, Th)PO_4$] ve bastnazit [$(Ce, La)CO_3$]F gibi nadir mineraller içinde bulunmaktadır. Lantan; karbon-arkı ışığı uygulamalarında, özellikle stüdyo aydınlatılması ve projektörler için sinema endüstrisinde çok yaygın olarak kullanılmaktadır. Ortalama bir değer olarak üretilen nadir topraklardan %25'inin bu alanda kullanıldığı belirtilebilir. Lantan ayrıca vakum tüpleri içindeki gazların absorpsiyonunda da kullanılmaktadır. Günümüzde çakmaktaşı yapımında kullanılan mish metaller %25 oranında lantan kapsamaktadır. Lantanın tantal ve wolfram ile yaptığı bileşikler düşük dispersiyon ve yüksek kırılma indisi göstermesi nedeniyle kamera ve teleskop merceklerinde, silis içermemesi istenen optik cam yapımında kullanılmaktadır. Çeliğe düşük miktarlarda lantanın eklenmesi dövülebilirliğini ve yumuşaklığını artırır. Molibdene eklenen az miktardaki lantan metalin dayanıklılığını ve sıcaklık değişimlerine karşı hassasiyetini azaltır. Lantan, yumrulu dökme demir üretiminde katkı maddesi olarak, paslanmaz çelikte, seramik kaplamada, camda renk açmada, radyasyon kontrolünde, X-ışını camları ve mikroskop camında da kullanılmaktadır. Hidrojen-sünger alaşımları lantan içerebilir. Bu alaşımlar tersinir adsorpsiyon işlemlerinde hidrojen gazının kendi hacminde 400 kez depolanabilir.

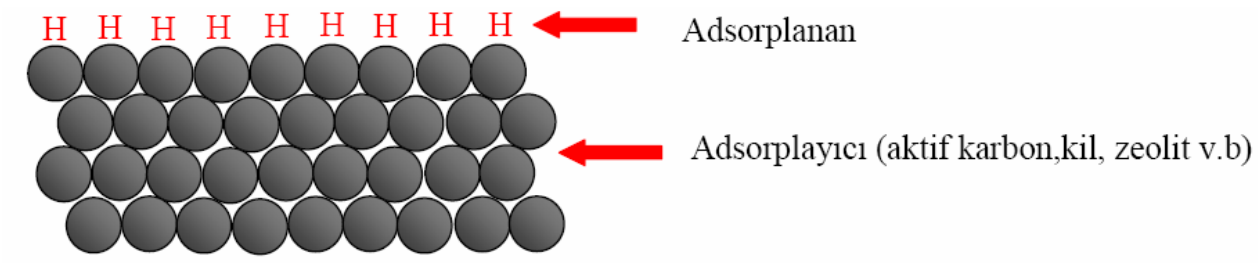
Lantan oksit ve bor; yüksek salınım gücüne sahip olan elektronlarla birlikte elektronik vakum tüplerinde sıcak katot tüpleri olarak kullanılmaktadır. LaB_6 kristalleri, uzatılmış ömrü ve yüksek parlaklığı ile taramalı elektron mikroskopları için termoiyonik elektron emisyon kaynakları olarak; La-Ba; kaya ve minerallerin yaşlarının hesaplanmasında kullanılmaktadır.

Lantan karbonat; "Hiperfosfatemia" nın tedavisi için fosfat bağlayıcı olarak tıpta; Lantan nitrat; esas olarak özel camlarda, su arıtımında ve katalizörlerde uygulanmaktadır.

Lantan bromürü aktifleştiren seryum yüksek ışık ürünleri ile en iyi enerji kararlılığının kombinasyonuna sahip olan mevcut inorganik sintilatörlerde; Karaturp peroksidaz benzeri, lantan molekülleri ise biyolojide elektron kaynaklı bir izleyici olarak kullanılmaktadır.

2.3. ADSORPSİYON

Adsorpsiyon olayı ilk defa, 1773 yılında Scheele ve 1777 yılında Abbe Fontana tarafından keşfedilmiştir. Atom, iyon ya da moleküllerin bir katı yüzeyinde tutunmasına adsorpsiyon, tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılmasına desorpsiyon, katıya adsorplayıcı, katı yüzeyinde tutunan maddeye ise adsorplanan adı verilir (Şekil 2.3.1).



Şekil 2.3.1. Adsorplanan ve adsorplayan katı

Adsorpsiyon, bir çözeltide çözünmüş halde bulunan maddelerin, uygun bir ara yüzey üzerinde toplanması işlemidir. Ara yüzey sıvı ile bir gaz, bir katı ya da bir diğer sıvı arasında olabilir (Sarıkaya, 2000).

Metaller ve plastikler de dahil olmak üzere bir kristal yapıya sahip olsun ya da olmasın tüm katılar az ya da çok adsorplama gücüne sahiptirler. Adsorplama gücü yüksek olan bazı katılar; kömürler, killer, zeolitler ve çeşitli metal filizleri şeklinde, yapay katılar ise aktif kömürler, yapay zeolitler, silika jeller ve metal oksitleri şeklinde sıralanabilir. Havada veya suda bulunan kirleticilerin aktif karbon üzerine adsorpsiyonu, kirlenmiş olan havanın veya suyun iyileştirilmesinde sıklıkla kullanılmaktadır. Adsorplama gücü yüksek olan katılar deniz süngerini

andıran bir gözenekli yapıya sahiptir. Katıların içinde ve görünen yüzeyinde bulunan boşluk, oyuk, kanal ve çatlaklara gözenek adı verilir. Gözenekler; çapı 2nm' den küçük ise mikrogözenek, çapı 2 nm ile 50 nm arasında ise mezogözenek, çapı 50 nm' den büyük ise makrogözenek olarak adlandırılırlar.

Adsorpsiyon serbest entalpisi ΔG daima eksi işaretlidir. Çünkü sabit sıcaklık ve sabit basınçta olay kendiliğinden olur. Sıvı ortamda düzensiz olan tanecikler katı yüzeyinde tutunarak daha düzenli hale geldiğinden adsorpsiyon entropisi ΔS de daima eksi işaretlidir. ΔS ve ΔG' ye aşağıdaki (2.3.1) eşitliği uyarınca bağlı olan adsorpsiyon entalpisinin de yani adsorpsiyon ısısının da eksi işaretli olması gerekmektedir. Adsorpsiyon entalpisinin daima eksi işaretli olması adsorpsiyon olayının daima ekzotermik olduğunu göstermektedir (Sarıkaya, 2000).

$$\Delta H = \Delta G + T\,\Delta S \qquad (2.3.1)$$

Adsorplanacak maddenin, çözücüden katı yüzeye adsorpsiyonu genellikle, katı yüzeye olan yüksek afinitesinden ileri gelir. Afinite fiziksel, kimyasal ve iyonik kuvvetlere bağlıdır. Bu nedenle, çözünmüş parçacıklar ile adsorplanan yüzey arasındaki çekim kuvvetlerinin türüne bağlı olarak üç değişik adsorpsiyon tanımlanmaktadır.

Fiziksel adsorpsiyon: Van der Waals kuvvetleri olarak adlandırılan ikincil kuvvetler yüzeye tutunmayı sağlar. Adsorpsiyonun çok yaygın olan bu türünde tüm katılar adsorplayıcı olabildikleri gibi, tüm sıvı ve gazlar da adsorplanan olabilirler. Etkin kuvvetler Van der Waals kuvvetleri olduğu için, bu tür adsorpsiyonlarda bağlar zayıf, adsorpsiyon tersinir ve rejenerasyon kolaydır. Fiziksel adsorpsiyon entalpisi, ısı sığası bilinen bir numunenin sıcaklığındaki artış ile ölçülebilir ve tipik değerler 20 kJ/mol civarındadır. Bu küçük entalpi değşimi bağ parçalanmasına yol açmak için yetersizdir ve yüzey tarafından biçimsel çarpıtılmaya uğrasa bile, fiziksel adsorpsiyona uğramış bir molekül bu nedenle kendi kimliğini korur (Sarıkaya, 2000; Atkıns, 2006).

Kimyasal adsorpsiyon: Bu tür adsorpsiyon daha kuvvetli güçlerin etkisi sonucu oluşur. Yüzeye tutunan parçacıklar, adsorplanan yüzey üzerindeki fonksiyonel gruplar ile kimyasal etkileşime girer. Adsorban yüzeyinin tamamı bu mono moleküler tabaka ile kaplandığında, adsorbanın adsorplama kapasitesi bitmiş olur. Kimyasal adsorpsiyonda bazı katılar adsorplayıcı, bazı gaz ya da sıvılarda adsorplanan olabilmektedir. Adsorpsiyon tersinmez ve de rejenerasyon güçtür. Kimyasal adsorpsiyon entalpisi fiziksel adsorpsiyonunkinden çok daha büyüktür ve bu değer 200 kJ/mol civarındadır. Yüzeyle en yakın adsorplanmış atom arasındaki uzaklık, kimyasal

adsorpsiyon için tipik olarak fiziksel adsorpsiyondan daha kısadır. Kimyasal olarak adsorplanmış bir molekül, yüzey atomlarının doymamış değerliklerini karşılamak üzere parçalanabilir ve kimyasal adsorpsiyonun bir sonucu olarak yüzeyde bu moleküllerden oluşan parçaların var olması, katı yüzeylerin reaksiyonları katalizlemesinin bir nedenidir (Sarıkaya, 2000; Atkıns, 2006).

İyonik adsorpsiyon: Seçimli olarak bir iyonun katı yüzeyine tutunmasında elektrostatik çekim kuvvetlerinin etken olmasıyla açıklanır. Elektrik yükü fazla olan iyonlar ve küçük çaplı iyonlar daha iyi adsorbe olurlar. Yüzeye tutunan iyonlara eş yüklü başka iyonların aynı anda yüzeyi terk etmesi durumunda ise iyon değişimi gerçekleşir (Sarıkaya, 2000; Atkıns, 2006).

Çizelge 2.3.1. Fiziksel ve Kimyasal adsorpsiyonun karşılaştırılması (www.geocities.com/mecakmak, 25/11/2006)

Özelik	**Fiziksel Adsorpsiyon**	**Kimyasal adsorpsiyon**
Sıcaklık	Düşük sıcaklıklarda	Genellikle yüksek sıcaklıklarda
Adsorplayan-adsorplanan ilişkisi	Herhangi bir adsorplayan-adsorplanan ikilisi arasında yürüyebilir. Olay ikilinin türüne bağlı değildir.	Adsorplayan-adsorplanan arasında özel bir kimyasal ilgi gerekir.
Etkin kuvvetler	Van der Waals	Kimyasal bağ
Adsorpsiyon ısısı	Düşük	Yüksek
Tersinirlik	Tersinir	Tersinmez
Desorpsiyon	Kolay	Güç
Yüzeyin örtülmesi	Tek ya da çok tabakalı	Tek tabakalı

Adsorpsiyonu etkileyen en önemli etkenlerden biri de adsorplanan maddenin çeşitli özellikleridir. Suda çözünebilen (hidrofilik) bir madde, suda daha az çözünen (hidrofobik) diğer bir maddeye göre daha az adsorbe olacaktır. Aynı şekilde hidrofilik ve hidrofobik olan iki grubu içeren bir molekülün hidrofobik ucu tutunmayı sağlayacaktır. Molekül büyüklüğü de adsorpsiyonu etkilemektedir. Adsorplayıcının gözenek büyüklüğüne en uygun büyüklükte olan molekül daha iyi adsorbe olacaktır. Değişim adsorpsiyonuna ait özel bir durum olarak, iyonize

olmuş maddeler nötral maddelere göre daha az adsorbe olacaktır. Genel olarak, maddelerin nötral olduğu pH aralıklarında adsorpsiyon hızı artar. Çok bileşenli çözeltiler içerisinde bulunan madde, saf olarak bulunduğu çözeltideki durumuna göre daha az adsorbe olur. Bunun nedeni, aynı çözücüde birlikte bulunduğu diğer maddelerle olan adsorbe olma rekabetidir**;** (www.geocities.com/mecakmak, 25/11/2006).

2.3.1. Adsorpsiyon İzoterm Modelleri

Adsorpsiyon, adsorplayıcı yüzeyinde biriken madde konsantrasyonu ve çözeltide kalan madde konsantrasyonu arasında bir denge oluşuncaya kadar devam eder. Gazlar için konsantrasyon genellikle mol yüzdesi veya kısmi basınç olarak verilir. Çözeltiler için ise konsantrasyon kütle birimleri olarak verilir (mg/L, ppm v.s.).

Matematiksel olarak bu denge adsorpsiyon izotermleri ile açıklanmaktadır. Zaman içerisinde Jaeger ve Erdös tarafından oluşturulan genel bir formülden yola çıkarak birçok araştırmacı, farklı izoterm denklemleri ortaya koymuşlardır. En genel kullanım gören izotermler Freundlich ve Langmuir denklemleridir(Sarıkaya 2000; Atkıns,.2006).

Yaygın uygulanan adsorpsiyon denklemlerini;

- Langmuir denklemi
- Brunauer- Emmett- Teller (BET) denklemi
- Freundlich denklemi
- Polonyi Denklemi
- Kiselev denklemi

şeklinde sıralayabiliriz

Özel durumlarda kullanılan bazı izotermlere örnek olarak aşağıdaki izotermler verilebilir:

• Temkin: Sorpsiyon ısısındaki düşüşün logaritmik yerine lineer düşüş gösterdiği sistemler için.

• Toth: Örneğin karbon üzerindeki fenolik bileşikler gibi heterojen sistemler için.

• Sips: Bir molekülün iki siteyi de kapsadığı durumlarda

Langmuir izoterm modeli

Langmuır izotermi, adsorplayıcı yüzeyinin enerji açısından benzer olduğu varsayımıyla, tek tabakalı homojen adsorpsiyonu açıklamak için ilk olarak 1918 yılında kullanılmıştır (Levine 1988).

Langmuir modeli homojen yüzeyler üzerinde adsorpsiyona uygulanır ve aşağıdaki varsayımlara dayanır (Atkıns, 2006):

- Adsorplanan moleküller arasında herhangi bir etkileşim yoktur.
- Adsorpsiyon tersinirdir.
- Adsorplayıcı yüzeyi homojendir ve adsorpsiyon enerjisi sabittir.
- Katı yüzeyine adsorplanan moleküller tek tabaka şeklindedir.

Langmuir eşitliği aşağıda verilmiştir:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_0 b} + \frac{C_e}{q_o} \qquad (2.3.1.1)$$

q_0; adsorpsiyon kapasitesini (mg/g) gösterir, b ise adsorpsiyon enerjisi (L/mg) ile ilgilidir. C_e/q_e'ye karşılık C_e' nin doğrusal grafiği Langmuır adsorpsiyon izotermini verir. q_0 ve b değerleri doğrusal grafiğin eğim ve kesim noktasından bulunur.

Burada q_{max} değeri adsorplayıcının maksimum adsorplama kapasitesini verir. Özellikle tek tabakalı adsorpsiyonun meydana geldiği heterojen adsorpsiyon sistemlerinde bu izoterm denge durumunu net olarak açıklayamaz. Adsorpsiyonun elverişliliğini bulmak için boyutsuz R_L (dağılma) sabiti hesaplanır ve bu sabitin 0 ile 1 arasında değerler alması elverişlilik durumunun sağlandığına işaret eder (Malkoç, 2006).

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \qquad (2.3.1.2)$$

b; Langmuır sabitini C_0; maddenin çözeltideki başlangıç derişimini göstermektedir.

R_L Değerleri	**İzoterm tipi**
R_L>1	Elverişli Olmayan
R_L =1	Lineer
0< R_L<1	Elverişli
R_L=0	Tersinmez

Freundlich izoterm modeli

Freundlich sorpsiyon izotermi; geniş çaplı kullanılan matematiksel tanımlardan biridir, genellikle geniş bir konsantrasyon aralığındaki deneysel verilere uyum sağlar. Bu izoterm yüzey heterojenliğini kapsayan bir denklem verir ve aktif bölgelerin ve bunların enerjilerinin üstel dağılımlarını verir (Erdem vd., 2004).

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \qquad (2.3.1.3)$$

C_e: Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan maddenin konsantrasyonunu (mg/L), q_e: birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarını (mg/g), K_F: deneysel olarak hesaplanan adsorpsiyon kapasitesini ve n; adsorpsiyon yoğunluğunu göstermektedir.

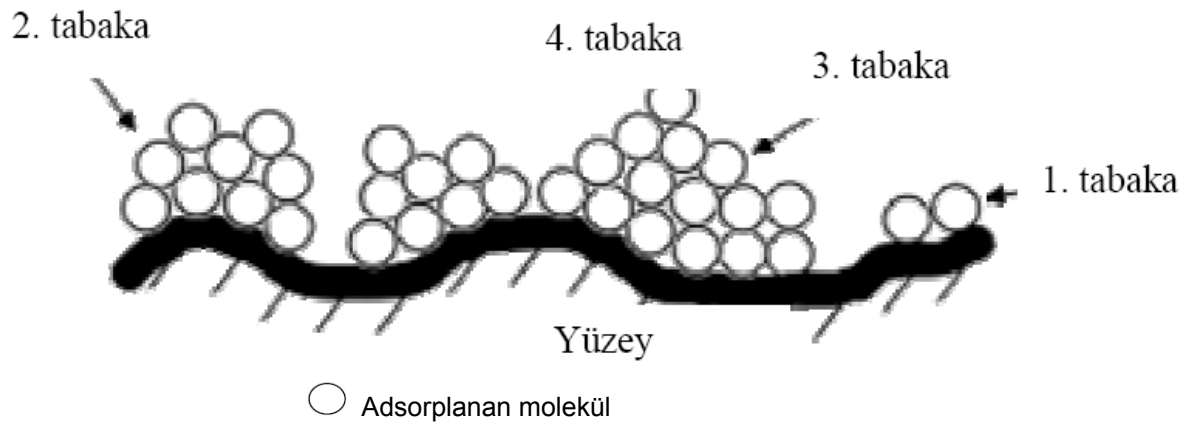
Freundlich izoterm denkleminde eşitliğin her iki yanının da logaritmasını alarak doğrusal hale getirirsek;

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \qquad (2.3.1.4)$$

$logq_e$' nin $logC_e$' ye karşı değişimi grafiğe dökülmesiyle K_F ve n sabitleri bulunur. 1/n heterojenite faktörüdür ve 0-1 aralığında değerler alır. Yüzey ne kadar heterojense, 1/n değeri o kadar sıfıra yakın olur. k ve 1/n değerlerinin büyük olması adsorpsiyon kapasitesinin yüksek olduğunu gösterir.

BET (Brauner-Emmet-Teller) izoterm modeli

Çok tabakalı adsorpsiyon için türetilmiştir.



Şekil 2.3.1.1 BET İzotermi (www.geocities.com/mecakmak, 25/11/2006)

Brunauer, Emmett ve Teller tarafından geliştirilen BET izotermi, çok tabakalı adsorpsiyonun açıklanabilmesi için, Langmuir izotermine göre daha kullanışlıdır. Bu model, adsorplayıcı yüzeyde birden fazla tabaka oluşturduğunu varsaymaktadır ve bu açıdan Langmuir izoterminin her bir tabakaya uygulanmış şeklidir (Şekil 2.3.1.1). BET izotermi, her bir tabakaya Langmuir denklemini tatbik etmektedir ve diğer bir tabakanın adsorplamaya başlaması için bir

öncekinin tamamen dolmasının gerekmediğini kabul etmektedir. Ayrıca bu izotermde, adsorplanan moleküllerin yüzeyde hareket etmedikleri, belli bir tabakada tüm moleküllerin adsorpsiyon entalpisinin aynı olduğu, birinci tabakadan sonra bütün moleküllerin adsorpsiyon enerjilerinin eşit olduğu düşünülmüştür (Oğuz,2007).

$$\frac{C_e}{(C_s - C_e)n} = \frac{1}{BQ} + \frac{B-1}{BQ} C_e / C_s \qquad (2.3.1.5)$$

C_e ; adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu (mol/L)
C_s ; dengedeki madde konsantrasyonu (mol/L)
n: adsorbanın bir gramında adsorplanan katı miktarı (mol/g)
Q ; tek tabaka kapasitesini ifade etmektedir (mol/g)
Buradan hareketle C_e/C_s değerlerine karşılık $C_e/(C_s-C_e)n$ değerleri grafiğe geçirildiğinde eğimi B-1/BQ olan ve kesim noktası 1/BQ olan bir doğru elde edilir.

D-R (Dubinin – Radushkevich) İzotermi:

Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonu ayırt etmek amacıyla adsorplayıcı yüzeyinin heterojenliğine dayanır. Adsorplama gücü çok yüksek olan küçük gözenekler için adsorpsiyon potansiyeli çok büyüktür. Bu nedenle, mikrogözenekler küçükten büyüğe doğru sırayla dolmaktadır. Yüzey adsorpsiyonundan çok gözeneklerin küçükten büyüğe doğru sırayla dolduğu düşünülerek türetilen ve mikrogözeneklerin hacim dağılımını veren bu modele hacim dolma kuramı da denilmektedir. Basınçlar yerine konsantrasyonlar alınarak son eşitlik çözeltiden adsorpsiyon için de kullanılabilmektedir (Sarıkaya, 2000). D-R eşitliği aşağıdaki şekilde verilebilir:

$$\ln q_e = \ln q_m - K\varepsilon^2 \qquad (2.3.1.6)$$

q_e: dengede adsorbe edilen madde miktarını, K: adsorpsiyon enerjisi ile ilgili bir aktivite katsayısını, q_m: maksimum adsorpsiyon kapasitesini, ε: aşağıdaki eşitliğe göre bulunan Polanyi potansiyelini göstermektedir.

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e}\right) \qquad (2.3.1.7)$$

Burada R: gaz sabiti (8.314J/molK), T ise mutlak sıcaklıktır (K).

$\ln q_e$' ye karşı ε^2' nin grafiğe geçirilmesiyle q_m ve K değerleri bulunur. Elde edilen doğrunun kesim noktası $\ln q_m$' i eğimi ise K değerini vermektedir. D-R izotermine bağlı olarak E_a adsorpsiyon enerjisi aşağıdaki eşitlikten hesaplanır:

$$E_a = 1 / (-2K)^{-1/2} \qquad (2.3.1.8)$$

2.3.2. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiğinin anlaşılması ile etkin adsorplayıcı-adsorplanan temas süresi yani alıkoyma süresi bulunur. Adsorpsiyon işleminin hızına etki eden adsorpsiyon basamaklarının anlaşılması için önemli bir adımdır. Bir çözeltideki maddenin adsorban tarafından adsorplanması işleminde 4 ana basamak vardır (www.geocities.com/mecakmak, 25/11/2006):

1. Gaz ya da sıvı fazda bulunan adsorplanacak olan madde, adsorplayıcıyı kapsayan bir film tabakası sınırına doğru difüze olur. Bu basamak, adsorpsiyon düzeneğinde belirli bir hareketlilik (karıştırma) olduğu için çoğunlukla ihmal edilir.

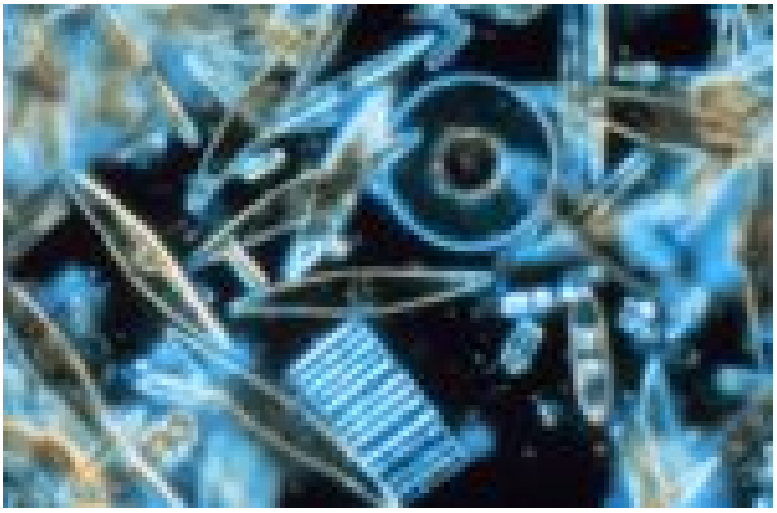
2. Film tabakasına gelen adsorplanan madde buradaki durgun kısımdan geçerek adsorplayıcının gözeneklerine doğru ilerler.

3. Sonra adsorplayıcının gözenek boşluklarında hareket ederek adsorpsiyonun meydana geleceği yüzeye doğru ilerler.

4. En son olarak da adsorplanan madde adsorplayıcının gözenek yüzeyine tutunması meydana gelir (sorpsiyon).

2.4. DİATOMİT

Günlük yaşantıda diş macunundan araba lastiğine, baş ağrısı hapından yapı tuğlasına kadar pek çok yerde karşımıza çıkan diatomit, 'diatome' adı verilen mikroskopik alglerin fosilleşmiş silisli kavkılarından oluşmuş bir çökeldir. Çoğu diatomeler yüzer organizmalardır. Öldükleri zaman diatomelerin sert kabukları suların yüzeylerinden tabana düşerler ve erimeyen silisli sert kabuk aynı kökenli diğer materyallerle bir araya gelir. Diatomelerin gelişebileceği uygun ortam oluştuğu zaman, anormal sayıda çok diatome var olduğundan, milyarlarca sert diatome kabuğu birikebilir.



Şekil 2.4.1 Silika hücre duvarına sahip, tek hücreli diatomeler (www.wikipedia.gov.tr,29/04/2007)

Geniş ve sığ havzalar, çok miktarda suda erimiş silis ve temiz sular, gelişmesini sağlayan ve hızlandıran faktörlerdir. Diatomiti oluşturan diatome kavkısı amorf silis-opal (SiO_2 x nH_2O) yapılıdır. Diatomitin en önemli özellikleri diatome kavkısından aldığı yüksek gözeneklilik ve geçirgenlik ile düşük özgül ağırlıktır. Diatomit ağırlığının üç katına kadar su emebilir. Opal sertliği 4.5 - 6 olmakla birlikte kayacın kendi sertliği 1.5' dan fazla değildir. Opalin esas özgül ağırlığı 2.0 ile 2.3 olmasına rağmen, diatomitin çok gevşek paketlenmesinden dolayı diatomitin yoğunluğu 1.99 g/cm^{3}' dür. Diatomitin görünür hacminin %90' dan fazlası mikroskobik birbiri ile bağıntılı boşluklardan meydana gelmiştir. Çoğunlukla gevşektir. Tane boyu dağılımı kayacı oluşturan diatomitlerin türüne ve iriliğine kavkıların tam veya kırıklı oluşuna, kil gibi katkıların varlığına ve oranına bağlı olarak değişir. Kayaç bunun yanı sıra değişebilen miktarlarda su, organik materyal ve başta alüminyum, demir ve kalsiyum olmak üzere değişik elementleri içerir. Diatomitte çoğunlukla rastlanan alüminyum genellikle kil minerallerinden kaynaklanmaktadır. Organik madde oranı diatomite renk vermesi bakımından önemlidir. Az miktarda organik madde içeren diatomitlerde renk beyaz, açık-toz gri iken bu oranın %30' a kadar çıktığı Kuzey Almanya diatomitlerinde koyu yeşil, gri hatta siyah olağandır.

Diatomit katmanları kum, kil ve volkanik killerle ardışıklı olabilir. Çeşitli kırıntılı mineraller ki bunların başında volkanitlerden türemiş olanlar gelir, diatomit katmanlarında yer alabilir. HF dışındaki asitlerin çoğundan etkilenmez. Isı iletkenliği düşüktür. 1400-1600 ^{0}C arasında bir yumuşama noktasına sahiptir. İz elementler diatomitin katalizör olarak kullanımında önem taşırlar.

Çoğu diatomit öğütülmüş şekilde kullanılır. Bu ya doğrudan doğal ya da kalsine edilmiş şekliyledir. Kalsinasyon partikülleri büzer, sertleştirir ve mikroskobik kümeler halinde onların

bazısını sinterleştirir. Bu işlem sonucunda diatomit kullanılabilir bir fiziksel şekle dönüştürülebilir. Diatomitin en önemli karakteri olan yapısı bu işlem sonucunda kalır ve hemen hemen bütün diatomit uygulamalarında da bu yapı temeldir. Partiküllerin düzensiz şekilleri, diken çıkıntıları ve çukurlanmış yüzeylerin korunmasına öğütme sırasında dikkat edilir (Kuşçu, 2001; Sarıiz ve Nuhoğlu, 1992).

Ticari kalitedeki bir diatome toprağının kimyasal bileşimi Çizelge 2.4.1'de verilmektedir (Kuşçu, 2001).

Çizelge 2.4.1 Ticari kalitedeki diatome toprağının kimyasal bileşimleri.

Major Oksitler	**% Miktar**
SiO_2	85-92
Al_2O_3	4-10
Fe_2O_3	0.8-2.0
CaO	0.1-2.0
MgO	0.1-2.0
Alkaliler	0.2-1.5
Ateşte kayıp	5.8
Organik madde	0-3

Diatomitin silis matriksi üzerine yayılmış olan silanol grupları oldukça önemlidir. Silanol grubu, pek çok polar organik bileşik ve çeşitli fonksiyonel gruplarla reaksiyon verebilen oldukça aktif bir gruptur. Bu özelliği sayesinde pek çok boya için uygun bir adsorbandır.

Diatomit –OH, -COOH, -SH ve $–NH_2$ gibi iyonlaşabilen fonksiyonel grupların varlığında yüzeyde meydana gelen reaksiyonlardan dolayı artabilen yüklerden oluşan bir yüzeye sahiptir. Bu grupların iyonlaşması sonucunda elektrik yükleri oluşur. Bu tür yüzey reaksiyonlarına neden olan yüzey yükü sistemin pH' ına ve iyonlaşmanın derecesine bağlı olan yüzey yük yoğunluğu olarak bilinir. Diatomit için yükün sıfır noktası, adsorban yüzeyindeki katyon ve anyonlardan gelen toplam yükün sıfıra eşit olduğu bu pH; 6.2 değerinde elde edilmiştir. Yüzey yük yoğunluğu pH arttıkça azalmaktadır. Diatomit yüzeyinde bulunan hidroksil grupları proton kazanabilir ya da kaybedebilir, meydana gelen yüzey yükü değişen pH ile değişir.

Düşük pH' da, yüzey protonlanır ve yüzeyler pozitif yüklü bir hale gelir. Yüksek pH larda, yüzey hidroksitleri protonlarını kaybeder ve yüzey anyonik hale gelir (Allen ve Koumanova, 2005).

2.4.1. Kullanım Alanları

Diatomit süzücü olarak pudra veya preparat olarak, bazen de sıvılara karıştırılarak kullanılır. Bira, şeker şurubu, içme suyu, alkollü içkiler, meyve suları, yüzme havuz suları, petrokimya ürünleri, kuru temizleme eriyikleri, antibiyotikler ve ilaç hammaddelerinin süzme işlemlerinde de diatomit kullanılır.

Dolgu maddesi olarak diatomit boya, kağıt, lastik, plastik, kibrit, cila, temizlik malzemesi, ilaç ve kozmetik sanayilerinde kullanılır. Bu tür diatomitlerde beyazlık derecesi, tane boyu, yüksek gözeneklilik önemlidir.

Diatomit yüksek gözenekliliğinden ötürü ses ve ısıya karşı iyi bir izolatördür. Sıcak buhar ve gaz borularında diatomit sıvası, yüksek fırının dış kaplamasında da diatomit tuğlasından yararlanılmaktadır.

Hafif aşındırıcı olarak diatomit otomobil cilalarında, deterjanlarda, leke emicilerde oto parlatıcılarında diatomit kullanılmaktadır. Seramik ve cam sanayilerinde de diatomitten yararlanılır. Yüksek emme özelliği diatomite asitlerin taşınmasında, yangın söndürücülerde, dezenfeksiyon maddelerinde ve renkli fotoğrafçılıkta kullanılma olanağı vermektedir.

Katalizör ve katalizör taşıyıcısı olarak diatomit çok önemlidir. Bu alanda sülfürik asit yapımında, polimerizasyonda, metal oksit, asit-tuz kontaklarında, margarin sanayinde yağların sertleştirilmesinde kullanılmaktadır.

Gübrelerin kalıplanmasını önleyici unsur olarak diatomitten yararlanılır. Ayrıca sondaj çamurunda, hayvan yemlerinde, emaye imalinde, besin maddesi taşımacılığında ve diğer pek çok endüstri kolunda aranılan bir hammaddedir.
Ayrıca endüstri dışında tebeşir veya badana yapımı gibi amaçlarda da diatomit kullanmaktadır (Kuşçu, 2001; Sarıiz ve Nuhoğlu, 1992).

2.4.2. Türkiye' de Diatomit Yatakları

Maden Tetkik Arama Enstitüsü tarafından 1940 lardan bu yana çeşitli devrelerde ülkenin muhtelif yerlerinde diatomit etüdleri yapılmaktadır. Türkiye' de muhtelif bölgelerde diatomit zuhurları yaygındır. Volkanizmanın da dağılımı göz önüne alınırsa Türkiye' deki yataklar 4 bölgede toplanabilir (Sarıiz ve Nuhoğlu, 1992);

1. **Kayseri – Nevşehir Yöresi:** Erciyes ve Melendiz dağları Neojen volkanizması ile ilişkili diatomit yatakları Aksaray ile Kayseri arasında yer alırlar. Kayseri' nin 30 km kadar kuzeyindeki Hırka diatomiti Türkiye' nin bilinen en büyük yatağıdır. Burada saf, tüflü, killi ve karbonatlı dört ayrı tipte toplam 50 milyon m^2 dolayında rezerv bulunmaktadır.

2. **Ankara – Çankırı Yöresi**: Çankırı il sınırları içinde Çerkeş, Orta, Şabanözü ilçeleri arasında kalan bir alanda Akhasan, Karaağaç, Batsak zuhurları bulunmaktadır. Bastak zuhurunda 1.5 milyon ton muhtemel rezervden bahsedilmektedir ancak bu yataktaki diatomitin kalitesi iyi değildir.
3. **Batı Anadolu Bölgesi**: Kütahya Alanyut'ta önemsiz diatome zuhurları vardır. Uşak ili zuhurunun rezervi de pek büyük değildir. Afyon ili Seydiler diatomit zuhurundaki diatomitin tabandaki tüf ile bazalt örtüsü arasında yer aldığı ve tüflerle ara katkılı olduğu saptanmıştır. Aydın ilinin Karacasu ilçesi Dedeler Köyü'nde yer alan diatomit oldukça iyi kaliteli ve 10 m' ye varan kalınlıktadır. Beyaz renkte ve süzme alanında kullanılabilecek kalitede de ince uzun bentonik formlardan oluşan diatomit travertenler tarafından örtülmüştür.
4. **Doğu Anadolu Bölgesi**: Erzurum ilinin Oltu ilçesinde bir diatomit zuhuru bilinmektedir. Ayrıca Van Muradiye' de yine diatomit zuhurları vardır. Öte yandan bölgede volkanizmanın çok yaygın olması, burada daha diatomit yataklarına rastlanabileceğini düşündürmektedir.

2.4.3 Üretim ve Ticaret

Diatomit üreten ülkelerin arasında Avusturya, İspanya, Yugoslavya, Güney Kore, Mısır, Cezayir, Kenya, Avustralya ve Arjantin sayılabilir. Bu ülkeler aynı anda ihracatta da önde gelenlerdir. İthalâtçı ülkeler arasında İse Federal Almanya, İngiltere, Kanada, İsveç, Hollanda, Avustralya, Belçika, İtalya ve Fransa görülmektedir.

Türkiye' nin diğer hammaddelerde olduğu gibi ucuza sattığı ham diatomiti, işlenmiş olarak bir kaç misli fiyatla geri almaktadır. Oysa diatomit işlenmesi büyük bir teknoloji gerektirmeyecek niteliktedir, kaldı ki Türkiye' de mevcut diatomitlerin bir kısmı işlenmeden dahi sanayide kullanılabilecek özelliktedir. Türkiye'de bugün için önemli sorun diatomit yataklarının aranması değil, eldekilerin değerlendirilmesidir. Yapılacak işlerin başında yatakların kalite ve rezerv araştırmaları gelmelidir. Özellikle Türkiye'de az olan süzücü diatomitler saptanmalıdır. Çeşitli yatakların kullanım alanları testlerle belirlenmelidir. Ayrıca yapı malzemesi alanında diatomitin kullanılmasını araştıracak pilot tesislere gereksinim yüksektir.

Son yıllarda Türkiye' nin diatomit ihracatının oldukça yüksek düzeylere eriştiği gözlenmektedir. Ancak ihracat fiyatları ile ithalat fiyatları arasındaki fark da gittikçe büyümektedir. Bugün için bu tür ihracatla diatomit rezervlerinin tükenmesi söz konusu olmamakla birlikte, kısa sürede karlı gözüken bu işlemin, uzun süreçde ülkenin potansiyelini fakirleştirmekten başka bir işe yaramadığı ortadadır. Türkiye diatomit yatakları çeşitli kullanım alanları için işlenmeye elverişlidir. Fazla yatırım gerektirmeyecek, açık işletmelerde az harcama ile çalıştırılabilecek diatomitler ülke ekonomisine büyük yararlar sağlayacak potansiyele sahiptir

ve rasyonel biçimde ele alınmalıdır. Bu durumda gereksiz ithalat önleneceği gibi, ihracat olanakları da yaratılabilecektir (Sarıiz ve Nuhoğlu, 1992).

2.5 EKSTRAKSİYON KROMATOGRAFİSİ

Ters-faz ayırma kromatografisi olarak da bilinen ekstraksiyon kromatografisi; sıvı-sıvı kromatografi tekniğinin özel bir şeklidir. Ekstraksiyon kromatografisi tekniği, ilk yıllarda genellikle metalik iyonların küçük miktarlarının ayrımında kullanılmıştır. Cerrai ve arkadaşları selüloz toza TOA ya da TOPO yükleyerek seçici ekstraksiyon ile bazı elementlerin diğerlerinden ayrılabildiğini ve seyreltik çözeltilerin iz miktarlardaki elementlerin konsantre edilebildiğini göstermişlerdir. Yetmişli yıllardan sonra bu tekniğin özellikle nükleer uygulamalarda başarılı sonuçlar verdiği görülmüş ve bu alandaki çeşitli analizler ve ayırmalar için kullanılmaya başlanmıştır (Hiçsönmez, 1998).

Kromatografide durgun faz, bir katı veya katı yüzeyine kaplanmış bir sıvı fazdır. Durgun fazın üzerinden akan hareketli faz ise bir gaz veya sıvı fazdır. Sıvı bir iyon değiştirici ile birlikte, iyon değişim kromatografisinin bir başka şekli olan ekstraksiyon kromatografisinde; hareketli faz olarak genellikle seyreltik $HClO_4$, HCl veya HNO_3 kullanılırken durgun faz; şelat ya da durgun fazda çözünebilen, iyon çifti oluşturabilen bir organik çözücü içerir, bununla birlikte diğer organofosfor reaktifleri ve yüksek molekül ağırlıklı aminler durgun faz olarak kullanılmaktadır (Onishi,1985).

Bununla beraber, tutulma; durgun fazdaki kompleksin çözünebilirliği gibi iyon çifti oluşturabilme yeteneğiyle de belirlenebilmektedir. Bu ayırma yöntemi radyokimyasal analizlerde yaygındır. Bu tekniğin başlıca dezavantajı, ön konsantrasyon sırasında kolondan organik kalıntıların alınmasıdır.

Ekstraksiyon kromatografisi materyali sadece faz transfer ortamı olarak davranır ve suda çözünebilen şelatlaştırıcı ajanları eklemeden gerçekleşen ayırmayla lantanit iyonlarının seçimli tutulmasını sağlar. Destek materyalin görevi, su ve organik fazlar arasındaki dengeyi hızlandırmak amacıyla ince bir film olarak dağılan sabit fazı tutmaktır (Nash and Jensen, 2000).

Ekstraksiyon kromatografisi lantanitlerin U(VI), Al ve Sc' dan ayrılmasında ve çelikteki analizlerde kullanılmaktadır. Lantanitler-Th(+Sc)-Zr-U(VI)' nın kromatografik ayrılması sülfat ortamında etkilidir (Onishi,1985).

Ekstraksiyon kromatografisinde iyi bir destek materyali için gereken özellikler şunlardır (Hiçsönmez, 1998):

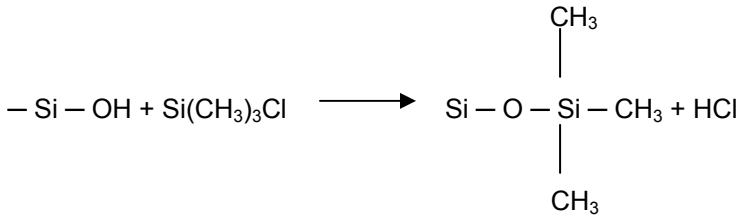
- Sabit faz ile iyice ıslanabilme özelliği göstermeli ve yeterli miktarda çözücüyü tutmalıdır,
- Kimyasal olarak inert olmalı, sabit fazda şişmemeli ya da çözülmemeli veya reaksiyona girmemeli, ayrılacak olan karışımın bileşenlerini adsorblamamalıdır,
- Kolonun tekrar tekrar ve aynı tarzda doldurulmasına izin verecek şekilde aynı boyutta partikülleri içermelidir,
- İnce, düzenli üniform film olarak sabit fazı tutması için yeterince geniş yüzeye sahip olmalı,
- Yeterli mekaniksel kararlılığa sahip olmalı, çözücünün yüklenmesi ve destek materyalinin rejenerasyonu sırasında ufalanmamalıdır,
- Rutin analizlere ya da preparatif amaçlara uygulandığında, nispeten ucuz olmalı ve rejenerasyona izin vermelidir.

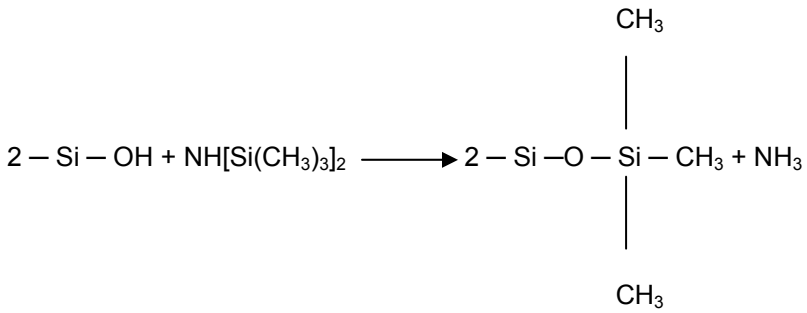
Diğer kromatografik teknikler için özellikle üretilen destek materyalleri ve adsorbanlar ya da tamamen farklı amaçlar için elde bulunan toz halindeki materyaller ekstraksiyon kromatografisi için destek maddesi olarak kullanılır. Bu destek materyalleri başlıca iki ana gruba ayrılmaktadır:

İlk grup destek materyalleri; düşük yüzey enerjisine sahip farklı organik polimerlerdir. Bunlar hidrofobik olduklarından değişik organik çözücüler ile ıslanmaktadırlar.

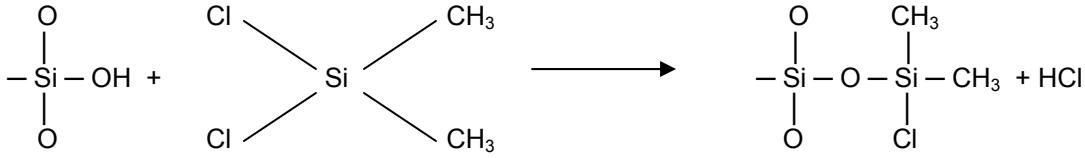
İkinci grup destek materyalleri ise; yüksek yüzey enerjisine sahip ve kuvvetli polar sıvılar ile çok iyi ıslanabilen, yüzeylerinde hidroksil grupları içeren materyallerdir. Bu grup destek materyallerindeki hidroksil grupları, iyon değiştirme kabiliyeti ile istenmeyen adsorpsiyon özellikler gösterirler ve kromatogramda istenmeyen kuyruklanmalara neden olabilirler. Bu taşıyıcıların yüzeyleri, onları deaktive etmek ve hidrofobik yaparak farklı organik çözücüler ile iyice ıslanabilmesini sağlamak için organosilikon bileşikler (trimetilklorosilan(TMCS), dimetil diklorosilan (DMCS)vb) ile muamele edilir. Böylece silanlama yapılarak siloxane (Si-O-Si-C) tipi bağ oluşturulur.

Hidroksil grupları içeren materyal, organosilikon bileşikler ile muamele edildiğinde aşağıdaki reaksiyonlar oluşabilmektedir:

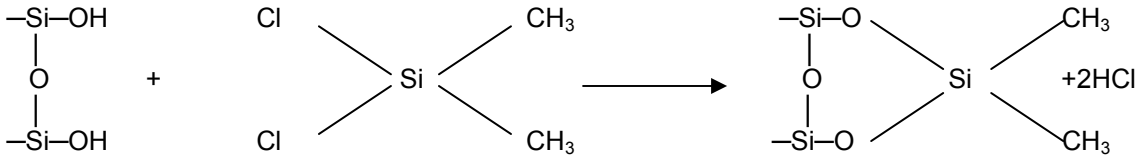




$(CH_3)_3Si$ grubunun geniş hacmi nedeni ile OH gruplarının bir kısmı reaksiyona girmeyebilir. Bu nedenle en iyi silanlama reaktifi DMCS' dir.



Alternatif olarak her iki Si-OH gruplarının hepsinin reaksiyona girmesi ile, aşağıdaki reaksiyon mümkün olabilir;



Oluşan Si-Cl grubu metanol ile uzaklaştırılabilir;

Burada Si-OCH_3 gruplarının, destek materyali uzun süre kullanıldığında hidroliz olabileceği ve tekrar Si-OH gruplarına dönüşebileceği unutulmamalıdır. Ayrıca silanlama, materyalinin gözeneklerini bir parça kapamaktadır; örneğin, silikajelde %80-85, kieselguhrda %50 azaldığı kaydedilmektedir (Hiçsönmez, 1998).

Ekstraksiyon Kromatografisinde Kullanılan Çözücüler

Ekstraksiyon kromatografisinin uygulanmasında kararlı çözücünün seçimi bazı kriterlere bağlıdır(Hiçsönmez, 1998);

- Geri kazanılacak metal için ilgi,
- Yükleme ve elüsyon için basit koşullar,
- İnert destekte çözücü molekülünün doyurulma koşulları,
- Mümkün olan en düşük molekül ağırlığı,
- Sulu çözeltilerde düşük çözünürlük.

Ekstraksiyon kromatografisinde kullanılan ve sabit fazı oluşturulan çözücülerin çoğu, genellikle daha önceleri denenmiş çözücü ekstraksiyonu sonuçlarına göre seçilir ve elüe edici çözeltiler karşısında pratik olarak kararlıdırlar.

Ekstraksiyon kromatografisinde kullanılan farklı çözücülerin tam sınıflandırılması basit olmamakla birlikte, ya çözücülerin türüne göre ya da onların ekstraksiyon proseslerinin mekanizmasına göre sınıflandırılabilmektedir. Çözücüler, yapılarına göre aşağıda verildiği gibi başlıca üç ana grup altında toplanabilmektedir**;**

- Asidik çözücüler; moleküllerinde asidik grupları içeren organik bileşikler.

- Nötral organofosfor çözücüler; yapılarında $>P=O$ grubu içeren nötral moleküllü organik bileşikler.

- Yüksek molekül ağırlıklı aminler ve kuaterner amonyum tuzları.

Çizelge 2.5.1' de ekstraksiyonda kullanılan çözücülerin sınıflandırılması görülmektedir.

Çizelge 2.5.1. Ekstraksiyonda Kullanılan Çözücülerin Sınıflandırılması (Lo et. al., 1983).

Çözücü Tipi	Kullanıldığı Yerler	Görevi
Karboksilik, Sülfonik, Fosforik, Fosfonik, Fosfinik asitler gibi organik asitlerle; asidik şelatlaştırıcı ajanlar	Bileşik Oluşumu Yoluyla Ekstraksiyon	Katyon çözücüler
Polifenilmetalloid, polialkilsülfonyum, polialkilamonyum türü ve yüksek molekül ağırlıklı alifatik amin tuzları	İyon Çifti Yoluyla Ekstraksiyon	Anyon Değiştiriciler
Karbon, sülfür, fosfor bağlı oksijen içeren çözücüler; alkilsülfürler,vb.	Çöktürme Yoluyla Ekstraksiyon	Çöktürücü Ajanlar

2.5.1. AMİNLER VE KUATERNER BİLEŞİKLERİNİN GENEL ÖZELLİKLERİ (Braun and Ghersini, 1975)

Çözücü ekstraksiyonundaki anyon değiştiriciler, genellikle primer, sekonder, tersiyer yüksek molekül ağırlıklı aminlerle kuaterner bileşiklerin protonlanmış şekilleridir (Çizelge 2.5.1). Sıvı-sıvı ekstraksiyonunda kullanılacak olan kuaterner amonyum tuzları ve tüm aminler; iyi ekstraksiyon özelliği, sulu çözeltilerde düşük çözünürlük ve yeterli kimyasal kararlılık gibi birçok temel gereksinimleri karşılarlar.

Aminlerin çoğunluğu ısıtmayla bozulur ve karbon sayısı düşük olanlar bozulmadan damıtılabilir. Bunun yanında, doygun aminlerin ve kuaterner amonyum bileşiklerinin kararlılıkları; yükseltgen reaktifler ve nükleer radyasyonun her ikisi için de oldukça iyidir. Bununla birlikte, radyasyona göre kararlılığın, nitrik asit ortamında önemli derecede azaldığı ve TBP' dekinden daha düşük olduğu görülür. Nitekim, aminler hacimli bileşiklerin ekstraksiyon özelliklerinin genellikle değişmeyen bozunma ürünlerinin üretiminde birçok avantajlar sunmaktadır.

Kuaterner onyum bileşikleri; amonyum tuzları için kolaylıkla formüle edilen aşağıdaki reaksiyon yardımıyla anyonları değiştirir (Lo et. al., 1983)

$$\overline{R_4N^+A^-} + B^- \rightleftharpoons \overline{R_4N^+B^-} + A^- \qquad (2.5.1.1)$$

Buna tezat primer, sekonder ve tersiyer aminlerin anyon değiştiricileri olarak davranmadan önce protonlanması gerekir ve böylece de serbest baz formunda asit ekstrakte edici özelliklere sahiptir (Lo et. al., 1983)

:

$$\overline{R_3N} + H^+ + A^- \overset{K}{\rightleftharpoons} \overline{R_3NH^+A^-} + B^- \qquad (2.5.1.2)$$

$$\rightleftharpoons \overline{R_3NH^+B^-} + A^- \qquad (2.5.1.3)$$

Burada $R_3NH^+A^-$;organik fazdaki yüksek iyon birleşim sabiti olan polar bir iyon çiftidir. R_3N; bütün sınıfları ifade eden bir tersiyer amin, HA; sulu fazda orijinal olarak bulunan bir mineral asittir (Lo et. al., 1983). 2.5.1.3' deki reaksiyon denkleminin denge sabiti aşağıdaki gibidir:

$$\text{Denge Sabiti (K)}: \quad K = \frac{\left[R_3NH^+A^-\right]}{\left[R_3N\right]\left[H^+\right]} \qquad (2.5.1.4)$$

K' nın değerleri ile belirlenen alifatik aminlerin baz kuvvetleri, büyük ölçüde ölçümlerde kullanılan çözücülere göre değişir. Pek çok çalışmacı K değerinin; amin tuzu

konsantrasyonunun artmasıyla arttığını bulmuşlardır ve bu organik faz içinde tuz kümelenmesiyle sembollenir (Lo et. al., 1983):

$$\overline{R_3NH^+A^-} \rightleftharpoons \overline{(R_3NH^+A^-)_2} \rightleftharpoons \overline{(R_3NH^+A^-)_n} \qquad (2.5.1.5)$$

Kümeleşmenin derecesi amonyum katyon ve anyonunun doğası ve çözücünün özelliklerine bağlıdır.

Organik fazın su çekişi amin tuzu konsantrasyonu ile orantılıdır ve artan iyon boyutuyla azalır. Büyük aminlerin genel çözücüler içinde çok fazla hidratlandığı görülmez. Serbest bazın hidratasyon derecesi; tersiyer < sekonder < primer sırasında artar. Bu amin tuzu oluşumu üzerine anyon ile aynı anda ekstrakte edilen su miktarının, amin tuzunun iyonik karakterine ve çözücünün yapısına bağlı olduğu ortaya çıkarılmıştır. Böylece tersiyer amin hidroklorürleri benzen ve toluendeki monohidratlardır fakat daha az su kloroform ya da karbon tetraklorür içinde aynı anda ekstrakte edilir, oysa siklohekzan aynı anda ekstrakte edilen miktarının en fazlasını gösterir. Bu olay amin tuzu-iyon çifti oluşumu için çözücü kabiliyeti ilişkisini açıkça gösterir.

Halojen içeren asitlerin ekstrakte edilebilirliği; çözücü sitokiyometrik olarak fazla olduğunda; HF< HCl < HBr<HI sırasında artar. Eşdeğerlikten sonrası daha karışıktır. Derişik asitleri içerdiğinde, HCl_2^- gibi dihalojenürlerin ekstrakte olması gerektiğine inanılır. Nitrik asit sitokiyometrik miktarından çok daha fazlası için ekstrakte edilir, fakat aşırı asitte daha zayıf bir şekilde çözücüye bağlandığı görülür hatta asidin organik faz içinde çözünmesiyle sonuçlanır.

Metal komplekslerinin ekstraksiyonu ya anyon değişim reaksiyonu ya da ilave reaksiyonu ile şu şekilde gerçekleşir (Lo et. al., 1983):

$$\overline{R_4NH^+X^-} + MY^-_{n+1} \rightleftharpoons \overline{R_4N^+MY^-_{n+1}} + X^- \quad \text{ya da} \quad \text{(yerdeğiştirme)} \quad (2.5.1.6)$$

$$\overline{R_4N^+X^-} + MX_n \rightleftharpoons \overline{R_4N^+MX^-_{n+1}} \qquad \text{(katılma)} \qquad (2.5.1.7)$$

Sulu ve organik fazdaki anyon aynı olduğunda, her iki reaksiyon mekanizmasının aynı şekilde meydana geldiğine dair biraz kuşku vardır. Kontrol edici faktör, sulu fazdaki baskın türlerin varlığı ve sulu fazdaki X^- konsantrasyonudur. Yüksek X^- konsantrasyonunda, 2.5.1.7. eşitlik baskın reaksiyon olacak iken düşük X^- konsantrasyonunda 2.5.1.6. reaksiyon baskın olacaktır.

Genellikle ekstraksiyona uygun ters faz prosesi, mineral asitlerin sulu çözeltilerinden aynı asit anyonları ile oluşan amonyum tuzlarının vasıtasıyla gerçekleşir. Bu durumda ekstraksiyon; organik katyon için mineral asit anyonu ve anyonik metal türleri arasındaki yarışmanın bir sonucu olarak şematize edilebilir ve kurulacak olan denge daha önce verilen eşitlik 2.5.1.1' deki gibidir.

Sekonder aminlerin (R_1R_2NH) dağılma katsayıları tersiyer TIOA ve sulu nitrik veya hidroklorik asit için sırayla 10^3 ve 10^4 değerlerinden daha düşük olmasına karşılık sülfat çözeltilerinden ekstraksiyona ilişkin dağılma katsayıları 10^5 daha yüksektir.

Kel – F üzerinde Amberlit LA – 1' in kullanımı sulu çözeltilerden uranyumun kazanımında TBP için bir alternatif olarak belirtilmiştir. Bu; doyurulmamış N – dodesiniltrialkilmetilamin' dir. 24 – 27 tane karbon atomu içerir, yaklaşık molekül ağırlığı; 351 ile 393 g/mol arasındadır ve 1N sülfürik asitteki çözünürlüğü 15 ppm olarak belirtilmiştir.

Amberlit LA – 2; LA – 1' in analog yapısıyla birlikte doymuş bir amindir. LA – 1' e göre daha az viskoz, çok daha zayıf bazik özellikte ve suda çok daha az çözünürlüğe sahiptir. Molekül ağırlığı 353 ile 395 g/mol arasındadır. LA – 1 ve LA – 2 ters faz kromatografisinde kullanılmaktadır.

Tersiyer aminler (R_3N) ve TNOA daha eski kromatografi çalışmalarında en popüler durgun fazlar arasındaydı, oysa ki son zamanlarda söz konusu çözücülerin ümit vadeden özellikleri nedeniyle, kuaterner amonyum bileşikleriyle yer değiştirmektedir. Durgun fazların; tri-n-oktilamin (TNOA), tri-i-oktil amin (TIOA), metildioktilamin, triarulamin (TLA) ve alamin 336' dan oluştuğu bilinmektedir.

TNOA; marketlerde bulunabilir ve her zaman teknik ticari bir ürün olarak saflandırılmadan kromatografide kullanılmıştır. TNOA' nın sıvı – sıvı dağılma katsayıları TIOA için verilen değişik asit ortamlarındaki değerlerden genellikle çok daha azdır. Silikajel; ince tabaka veya kağıtla muamele edilen TNOA' nın tutulma kuvveti TIOA' ninki ile kıyaslandığında daha düşüktür, pek çok farklı elüent için Brinkman ve Przeszlowski tarafından tekrarlanabilirlik belirtilmiştir.

TNOA kolonları analitiksel problemlerin büyük kısmında başarıyla uygulanmaktadır, özellikle kobaltın anyon değiştirici reçineler kullanıldığındakinden dikkate değer derecede daha yüksek dekontaminasyon faktörü sayesinde nikelden ayrılması belirtilmiştir, böylece ^{58}Co' ın medikal uygulamalarda kullanımı kolaylaşmıştır.

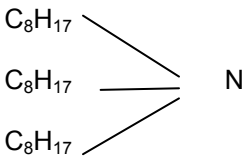
Tri-i-oktilamin (TIOA) prensip olarak 3, 5-4, 5 ve 3,4 dimetilhekzil gruplarını içeren, dallanmış zincirli aminlerin izomerik bir karışımıdır. Marketlerden temin edilebilir ve normal olarak ileri bir saflandırma yapmadan kullanılmaktadır. Bununla birlikte 1.5 mm Hg civarında destillenen, fraksiyon kaynama noktası 132 ^0C ile 142 ^0C arasında olan ve kolon hazırlığı için kullanılan ticari bir üründür.

TIOA kolonları destekleyici olarak ya kieselguhr (celite) ya da poli(vinilklorür–vinilasetat) kopolimer Corvic ile hazırlanmaktadır. Kesikli ekstraksiyon deneyleri yolu ile, Pierce ve Henry hidroklorik asit ve Corvic ile muamele edilmiş olan TIOA arasında yaklaşık 30 elementin dağılma oranlarını hesaplamış ve asıl dağılma oranlarının katı faza yüklenen TIOA' dan bağımsız olmasına rağmen çözeltideki TIOA için bulunan dağılma oranıyla ekstraksiyonun

genelinin benzer olduğunu bulmuşlardır, Corvicle desteklenen kolonlardaki elüsyon pikleri daha keskindir.

TRİ-N-OKTİLAMİN (TNOA)

Trioktilamin genellikle metal ekstraksiyonunda kullanılan uzun hidrokarbon zincirli tersiyer bir amindir. Molekül yapısı; $N(CH_3(CH_2)_7)_3$ şeklindedir.



Mol ağırlığı 353.68 g, yoğunluğu 0.81 kg/L, kaynama noktası 365.182 ^{0}C, alevlenme noktası 158 ^{0}C, erime noktası -39 ^{0}C ve kırılma indisi 1.45×10^{19} olan trioktilamin; mikrobiyolojik tayinlerde numuneden asidin giderilmesinde, atıklardan sezyumun uzaklaştırılmasında, enzimlerin aktivasyon, kararlılık ve kinetik davranışlarının incelenmesinde, asetik asit içeren atık su tesislerinde asetik asitin giderilmesi için uygulanan ekstraksiyon işlemlerinde çözücü olarak ve benzeri işlemlerde kullanılmaktadır. Metallerin sıvı-sıvı ekstraksiyonunda, öncül ayırma ve geri kazanım işlemlerinde oldukça fazla kullanılmaktadır (http://www.chemicalland21.com/arokorhi/industrialchem/organic/TRIOCTYLAMINE.htm, 28/05/2006).

2.6. ULTRAVİYOLE VE GÖRÜNÜR BÖLGE MOLEKÜLER ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ

Bir ışın geçirgen bir katı, sıvı ya da gaz katmanından geçirilirse kimi frekanslarda şiddeti azalır. Bu durumda, madde bu frekansta soğurma yapmıştır. Bu olay temel haldeki molekül ya da atomların daha yüksek enerjili konuma geçmesi ile oluşur. Bu yüksek enerjili konuma "uyarılmış hal" denir .

Ultraviyole ve görünür bölge ışınlarının moleküller tarafından absorpsiyonu, bir ya da daha çok sayıda elektronik absorpsiyon bandı şeklinde olur ve bu bantlar, pek çok sayıda yakın dalga boylu, fakat ayrı ayrı çizgilerden oluşmuştur. Her çizgi, bir elektronun temel halden uyarılmış elektronik hallerden birine ilişkin pek çok titreşim ve dönme seviyelerinden birine geçmesi sonucu ortaya çıkar. Bu titreşim ve dönme halleri sayıca pek çok ve enerjileri arasındaki fark çok küçük olduğu için, tipik bir banttaki çizgi sayısı kabarık ve çizgiler arasındaki uzaklık çok küçüktür.

Moleküllerde uyarılma $\sigma.\sigma^*$, π , π^* orbitalleri arasındaki geçişlerle olur. Buna göre $\sigma\rightarrow\sigma^*$, $n\rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, $n\rightarrow \pi^*$ geçişleri oluşabilmektedir. $\sigma\rightarrow \pi^*$ ya da $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri yasak geçişlerdir. $\sigma\rightarrow\sigma^*$ geçişleri en büyük enerji isteyen geçişlerdir. Bu geçişler çoğunlukla vakum ultraviyole bölgede oluşurlar. 200 nm' nin altındaki ultraviyole ışınlara vakum ultraviyole ışınlar denir. $\pi\rightarrow \pi^*$ ve $n\rightarrow \pi^*$ geçişleri daha az enerji isteyen geçişlerdir ve görünür bölgede gözlenirler. Uyarılmış tanecikler enerjilerini çok kısa sürede yitirirler. Bu yitirme değişik yollarla olur. Soğurduğu enerjiyi bir ışın olarak yayar (emisyon), enerjisini diğer atomlara çarparak kinetik ısı enerjisi olarak aktarır, kimyasal bir değişmede kullanılır ya da bir elektronun kopmasına harcanır. Böylece sürekli olarak tanecikler temel hale döner. Tekrar ışından enerji soğurur. Bunun sonucu sürekli soğurma spektrumları elde edilir.

Spektrum, elektromanyetik ışının madde ile etkileşmesi sonucu, şiddetlerindeki azalmanın (soğurma, saçılma, yansıma ile olabilir) ya da maddenin saçtığı yeni ışınların (emisyon) şiddetlerinin, elektromagnetik ışının dalga boyuna, sayısına ya da frekansına karşı çizilen değişim eğrileridir.

Soğurma olayı Lambert-Beer yasasına bağlıdır. Bu yasaya göre monokromatik I_o şiddetindeki bir ışın soğurucu sistemden çıkarken daha küçük bir I şiddetinde çıkar. Bu şiddet, giriş şiddeti ile doğru, soğurucu sistemin molar soğurma katsayısı (a), ışığın geçtiği ortamın kalınlığı (b) ve soğurucu sistemin derişimi (c) ile üstel orantılıdır.

$$\text{Log } I_o / I = abc = A \qquad (2.6.1)$$

$$I = I_o \, . \, e^{-abc} \qquad (2.6.2)$$

Bir ışının çözelti tarafından ne kadar soğurulduğu değişik yollarla saptanır. Genel olarak ölçüm, beş temel bileşenle yapılır; (1) kararlı ışın kaynağı, (2) dalga boyu seçicisi, (3) örnek kabı, (4) örneği geçen ışını bir sinyale dönüştüren düzenek (ışın dedektörü), (5) sinyali bir gösterge ile düzenleyen düzenek.

Işın kaynağı: Görünür bölgedeki ışınları sağlamak için tungsten flamalı lambalar için yeterlidir. Bu lambalar 320-2500 nm aralığında düzenli bir spektrum verir. Ultraviyole ışınları elde etmek için çoğunlukla hidrojen ya da döteryum lambaları kullanılır. Bu lambalar 180-375 nm aralığında sürekli spektrum verirler.

Dalga boyu seçicisi: İstenilen dalga boylarını elde etmek için 2 yol vardır. (a) Soğurma ya da girişim filtreleri (b) monokromatörler

Örnek kabı: Kullanılan kaplara hücre ya da küvet denir. Küvetlerin ışının çalışılan bölgesinde soğurma yapmayan türden saydam maddelerden yapılması gerekir. 350 nm' nin altındaki çalışmalar için kuarzdan yapılmış küvetler gereklidir. Silikat camları da 350 nm' den 2μ' a kadar kullanılabilir.

Işın dedektörü: Işınların şiddetini saptamada a) fotovoltaik piller, (b) fotoiletken piller kullanılmaktadır. Fotovoltaik piller, çoğu kez görünür bölgedeki ışığın şiddetini ölçmede kullanılır. Fotoiletken piller 750-3500 nm aralığında kullanılır.

Spektrofotometreler, dalga boyunu otomatik değiştiren ve değişen dalga boyuna karşı soğurumu kaydeden cihazlardır. Işın kaynağı olarak Hidrojen (döteryum) ve tungsten lamba kullanılır. Tek ışın demeti ile çalışılan yanında çift ışınla çalışılanlar da vardır. Spektrofotometreler nitel ve nicel analiz için oldukça kullanışlıdır.

Nitel Analiz: Nitel analiz, elde edilen spektrumların maksimum soğurma dalga boylarından ve molar soğurmalarından gidilerek yapılır. Elde edilen spektrumlar, standartların spektrumları ile karşılaştırılır.

Nicel Analiz: Nicel analizde önce soğurmanın maksimum olduğu dalga boyu seçilir. Bilinmeyen örneğin nicel saptanması için standart çözeltilerde çizilen ve derişim-soğurma (absorbans) ilişkisini belirleyen eğrilere gereksinim vardır. Bu eğrilere “kalibrasyon eğrisi” denir.

Spektrofotometrenin uygulama alanı geniştir. Ultraviyole, görünür ve ınfrared ışınlara dayanan moleküler spektroskopi, onbinlerce inorganik, organik ve biyokimyasal türün tayininde kullanılabilir. Moleküler ultraviyole/görünür bölge absorpsiyon spektroskopisi, başlıca kantitatif analizlerde kullanılmaktadır. Duyarlılığı fazladır. Seçimliliği ve tekrarlanabilirliği iyidir. Yöntem kolay ve hızlıdır (Skoog et al., 1999).

2.6.1. Lantanit ve Aktinitlerin Absorpsiyonu

Çoğu lantanit ve aktinit elementinin iyonları, ultraviyole ve görünür bölgede absorpsiyon yapar. Birçok inorganik ve organik absorpsiyon yapan maddenin davranışından belirgin biçimde farklı olarak, bunların spektrumları dar, iyi tanımlanmış ve karakteristik absorpsiyon piklerinden oluşur ve bu pikler, metal iyonuna bağlanmış ligandın tipinden az etkilenir.

Lantanit serisi elementlerinin absorpsiyonlarından sorumlu olan geçişler 4f elektronların çeşitli enerji düzeylerine ilişkin görünürken, aktinit serilerinde ışınla etkileşim halinde olan elektronlar 5f elektronlarıdır. Bu iç orbitaller, daha yüksek baş kuantum sayılarındaki orbitalleri işgal eden elektronlar tarafından dış etkilerden büyük ölçüde perdelenir. Bunun sonucu olarak bantlar dar olur ve bunlar çözücünün veya dış elektronlarla bağlı türlerin doğasından pek fazla etkilenmezler.

Çoğu geçiş metal iyonları, spektrumun ultraviyole veya görünür bölgesinde absorpsiyon gösterirler. Lantanit ve aktinit serileri için absorpsiyon işlemi, 4f ve 5f elektronlarının elektronik geçişlerinden kaynaklanır; birinci ve ikinci geçiş-metal serisindeki elementler için, 3d ve 4d elektronları sorumludur (Skoog et al., 1999).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

Denemelerde kullanılan bir diatome toprağı türü olan “Clarcel DIT R” kodlu ürün (CECA, France) Tariş-İZMİR Pamukyağı kombinasından sağlanmıştır. Kullanılan kimyasal reaktifler Merck, J.T. Baker, Fluka ve Riedel de Haen firmalarından temin edilmiştir. Çözelti pH ayarlamaları için Hanna 221 model pHmetre, absorpsiyon ölçümleri için Jasco V-530 marka UV-görünür bilgisayarlı spektrofotometre ve adsorpsiyon denemeleri için Hettich Eba 20 santrifüj cihazı, çalkalama işlemleri için GFL 1083 model termostatlı çalkalayıcı kullanılmıştır.

3.2. Deneysel Yöntemler

3.2.1. Sentetik ve Standart Çözeltilerin Hazırlanışı

- TOA çözeltisi: 2 mL TOA toluenle 10 mL’ ye tamamlanarak %20’ lik ve 4 mL TOA siklohekzanla 10 mL’ ye tamamlanarak %40’ lık TOA çözeltileri hazırlanmıştır.
- Standart La çözeltileri;

La $(NO_3)_3.6H_2O$ (Fluka)’ dan 0.389 g alınarak saf suyla 250 mL’ ye tamamlanarak 500 ppm stok lantan çözeltisi (pH:3.75) hazırlanmıştır.

La_2O_3 (merck)’ den 0.058 g alınarak 5 mL 0.1M H_2SO_4 de çözülmüş ve saf suyla 100 mL’ ye tamamlanarak 500 ppm’ lik stok lantan çözeltisi (pH:1.90) hazırlanmıştır.

Birinci kısım olan adsorpsiyon denemelerinde lantan(III)nitrat tuzundan, ikinci kısım olan ekstraksiyon kromatografisinde ise ekstraksiyon sülfat anyonları ortamında gerçekleştiğinden, ortama gelebilecek nitrat anyonlarından kaçınmak için Lantan(III)oksit tuzundan hazırlanan çözeltiler kullanılmıştır.

3.2.2. Adsorpsiyon Denemeleri ve Hesaplamaları

Temin edilen Clarcel DIT R’ nin lantan alım kapasitesini bulmak için 0.5 g diatome toprağı 10 ppm ile 125 ppm aralığındaki değişik konsantrasyonlarda lantan nitrat çözeltilerinin 10 mL’ si ile 2 saat santrifüjlenmiştir. Adsorplanan lantan miktarı Alizarin Red S yöntemi ile spektrofotometrik olarak saptanmıştır.

Dağılma Katsayısı

Çözeltiden alınan lantanın dağılma katsayısı K_D aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanmıştır.

$$K_D = \frac{C_i - C_e}{C_e} x \frac{V}{m} \text{ (mL/g)}$$

Burada C_i : başlangıçtaki, C_e : dengedeki lantan miktarı(µg), V : çözelti hacmi (mL), m : adsorban miktarını(g) göstermektedir.

Adsorpsiyon ve ekstraksiyon verimleri ise aşağıdaki formül yardımıyla hesaplanmıştır.

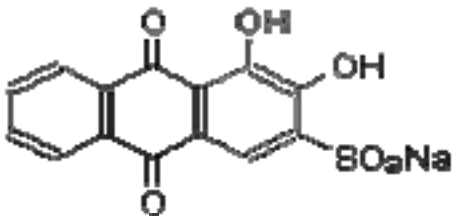
$$\% \text{ Ekstraksiyon veya Adsorpsiyon verimi} = \frac{m_i - m_s}{m_s} x100$$

Burada m_i başlangıçta yüklenen lantan miktarını (µg), m_s ekstraksiyondan ya da adsorbsiyondan sonra çözeltide kalan lantan miktarını (µg) göstermektedir.

3.2.3. Alizarin Red-S ile Spektrofotometrik Lantan Tayini (Onıshı. H., 1985)

Asetat tampon çözeltisinde, sodyum alizarin sülfonat (Alizarin Red S) lantanit iyonları ve Y ile birlikte kırmızı bir renk verir. Alizarin kompleksi çözünmez fakat koloidal çözeltileri en az yarım saat kararlıdır ve 10 mL' de 10-100 µg lantanit saptanabilir. pH kontrolü son derece önemlidir. Alkali metaller olmamalıdır. Lantanitlerden hepsi pratikte aynı molar soğurmaya (550 nm' de $\approx 8x10^{-3}$) sahip kompleksleri verir.

Y ve La' ın Alizarin Red S (borosülfoalizarin kompleksi veya borik asit ile Alizarin Red S kompleksi) ile ekstraksiyon–fotometrik saptanması tanımlanmaktadır. Iterbiyum borosülfoalizarin kompleksi ve etilendiamin ile karışık ligand kompleksi oluşturur; kompleks TBP yanında ekstrakte edilebilir. Lantan, Pr ve Nd benzer kompleksleri oluşturmaz. Sülfoalizarin kompleksi ve 8-hidroksikuinolin ile La, Dy, Ho ve Er' nin karışık ligand kompleksleri bütanol içinde ekstrakte edilebilir.



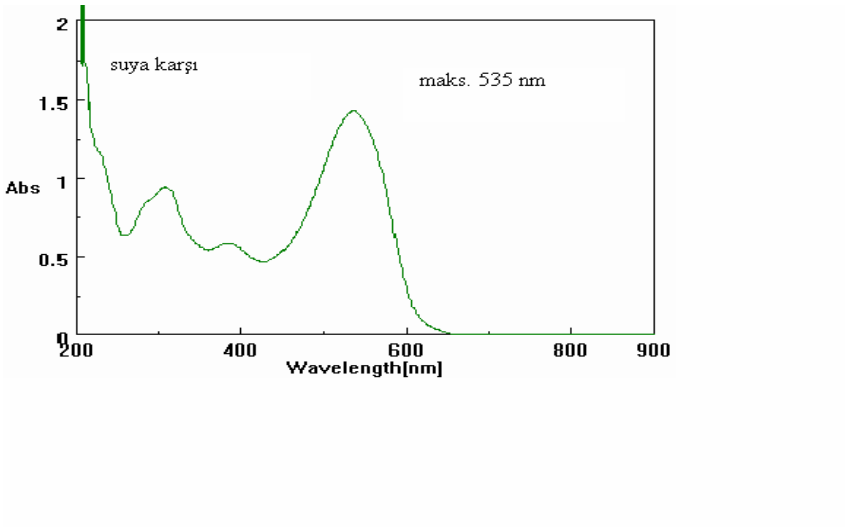
Şekil 3.1. Alizarin red S nin açık yapısı

Reaktifler**:**

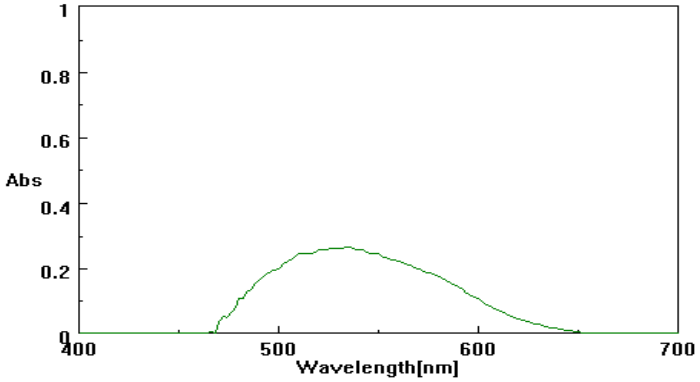
- 500 ppm La(III) çözeltisi: La $(NO_3)_3.6H_2O$(Fluka) ' dan hazırlanmıştır.
- %0.1' lik Alizarin Red S: 0.1 gr Alizarin Red S(Merck) su ile100 mL 'de çözülmüştür.
- 2M Asetik asit ve 2M Amonyum asetat içeren tampon çözelti: 2.86 mL asetik asit saf suyla 25 mL' ye tamamlanarak, 3.85g amonyum asetat da saf su ile 25 mL' ye tamamlanarak hazırlanmıştır (pH:4.75).
- 0.2N Sodyum hidroksit çözeltisi
- 0.05M Hidroklorik asit çözeltisi
- %0.04'lük Fenol kırmızısı: 0.02 g fenol kırmızısı 50 mL etonolde çözülmüştür.

İşlem:

Çözeltiden bir miktar alınarak 10 mL' lik bir balon jojeye konulmuş, bir damla fenol kırmızısı damlatılmıştır. İndikatör rengi kırmızıya dönünceye kadar damla damla 0.2 M NaOH ilave edilmiştir. İndikatör rengi tekrar sarıya dönünceye kadar 0.1 M' lık HCl' den damla damla ilave edilmiştir. 0.5 mL asetik asit/amonyum asetat tampon çözeltisi ve 2 mL %0.1 Alizarin Red S çözeltisi konularak hacim saf su ile 10 mL' ye tamamlanmıştır. 5 dakika beklendikten sonra 550 nm' de absorbanslar okunmuştur. Okumalardan önce Alizarin Red S'nin suya karşı 300-900 nm arasında spektrumu alınmıştır. Daha sonra Alizarin Red S kompleksinin köre karşı 300-900 nm' de spektrumu alınarak maksimum dalga boyu belirlenmiştir. İlgili grafikler Şekil 3.2' de ve 3.3' de verilmiştir.



Şekil 3.2. Alizarin red S' nin suya karşı dalga boyu-absorbans



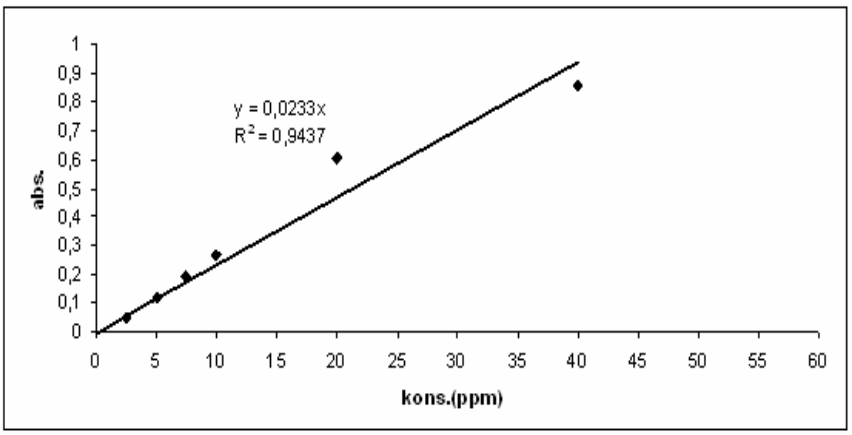
Şekil 3.3. Lantan – Alizarin red S dalga boyu-absorbans

Hesaplamalar:

Standart lantan çözeltileri kullanılarak kalibrasyon eğrisi hazırlanmıştır. Örnek çözeltilerinde lantan konsantrasyonu en küçük kareler yöntemine göre

Konsantrasyon= K x Absorbans + B

formülünden hesaplanmıştır (Şekil3.4).



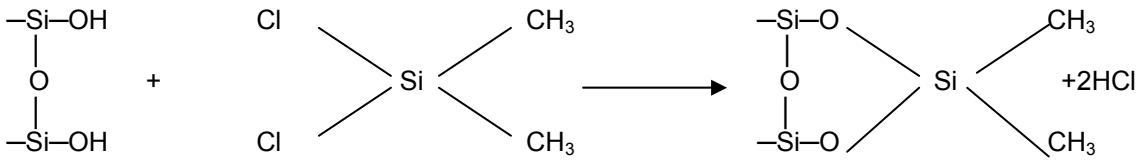
Şekil 3.4. La için Alizarin red S yönteminin kalibrasyon grafiği

3.2.4. Ekstraksiyon Kromatografisi İçin Materyalin Hazırlanması

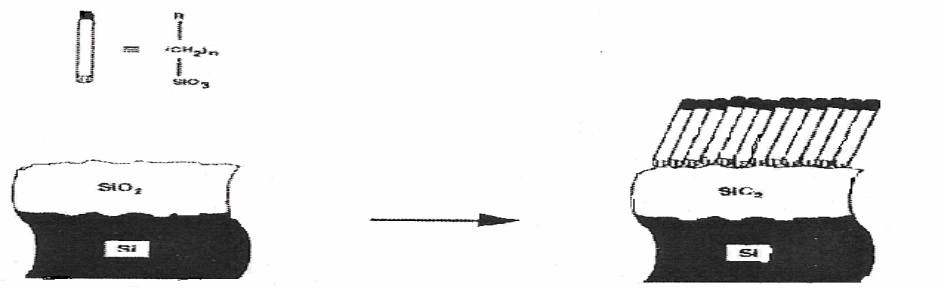
Destek materyali olarak kullanılan Clarcel DIT R 105 ^{0}C de bir saat kurutulmuştur. Geniş bir petri kabına 10 gram Clarcel DIT R konarak vakum desikatörine yerleştirilmiştir. Aynı desikatör içine 15 mL' lik vezin kabında bulunan 2 mL dimetildiklorosilan çözeltisi ağzı açık olarak bırakılmıştır. Desikatör kapatılarak 20 dakika vakum uygulanmış, desikatörün havası alınmıştır. İşlemin üçüncü günü sonunda 20 dakika süre ile vakum uygulanmış, desikatör içindeki Clarcel DIT R iyice karıştırılmıştır. Tekrar 2 mL dimetildiklorosilan çözeltisi konarak desikatör kapatılmış ve vakum uygulanmıştır. Ayrıca işlem boyunca hergün 15 dakika vakum uygulanarak Şekil 3.5' deki reaksiyona göre oluşan HCl buharları uzaklaştırılmış ve desikatör kapağı aralanarak Clarcel DIT R karıştırılmıştır. Bu şekilde şekil 3.6' da görüldüğü gibi dimetildiklorosilan buharlarına tabi tutularak hidrofobik hale getirilen Clarcel DIT R, fazla buharların uzaklaştırılmasını sağlamak üzere bir saat 105 ^{0}C de kurutulmuştur.

Hidrofobik hale gelen sClarcel DIT R (silanlanmış diatomit: sClarcel DIT R)' nin 2 gramı 10 mL %20' lik TNOA/Toluen çözeltisi ve 5 mL aseton ile bir saat mekanik çalkalayıcıda karıştırılmıştır. Bir gün açık havada bırakıldıktan sonra toluen ve aseton vakum altında sürekli karıştırılarak uçurulmuştur. Böylece TOA yüklü sClarcel DIT R elde edilmiştir (Hiçsönmez, 1998).

Ancak denemenin sonraki sabit fazı kurutma problemi doğmuştur. Bu problemin toluenin uçurulmasından kaynaklandığı düşünülerek TOA' yı taşıyan çözücü değiştirilmiştir.



Şekil 3.5. Yüzeydeki sinol gruplarının silanlanması (Hiçsönmez, 1998)



Şekil 3.6. Toprağın silanlanması (Wasserman, et. al., 1989)

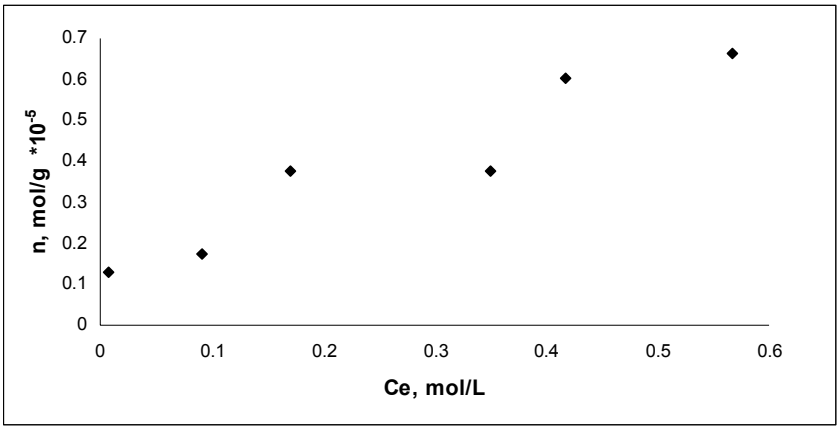
4. BULGULAR VE TARTIŞMALAR

4.1. BİRİNCİ KISIM: Adsorpsiyon İle İlgili Çalışmalar

Lantan nitratın 10 ppm ile 125 ppm aralığındaki değişik konsantrasyonlardaki çözeltileri ile silanlanmamış Clarcel DIT R üzerine adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Oda sıcaklığında elde edilen adsorpsiyon verileri Çizelge 4.1' de verilmiştir. Dengedeki La konsantrasyonu ile adsorplanan La miktarları grafiğe geçirilerek adsorpsiyon denge eğrisi oluşturulmuştur (Şekil 4.1).

Çizelge 4.1. Çeşitli konsantrasyonlardaki lantan çözeltilerinden adsorpslanan La miktarları ($La(NO_3)_3.6H_2O$, V: 10 mL, m: 0.5 g, T: 25 ^{0}C, Karıştırma Süresi: 2 saat)

La kons.(ppm)	Çözeltide kalan La miktarı(µg)	Adsorbanda tutulan La miktarı (µg/g)	C_e (µg/mL)	% Ads., La
10	10.92	178.20	1.09	89.10
25	127.80	244.40	12.78	48.88
50	238.80	522.40	23.88	52.24
75	487.20	525.60	48.72	35.04
100	580.20	839.60	58.02	41.98
125	789.20	921.60	78.92	36.86



Şekil 4.1. Lantan (III) ün Clarcel DIT R üzerindeki adsorpsiyon denge eğrisi

Şekil 4.1' deki denge eğrisinden adsorpsiyonun başlangıçta tek tabakalı olduğu daha sonra ise çok tabakalı adsorpsiyona geçtiği anlaşılmaktadır. Adsorpsiyon izoterm eğrilerine bakıldığında, birinci tabakanın adsorpsiyon ısısı yoğunlaşma ısısından daha büyük olan ve

kılcal yoğunlaşmanın az olduğu adsorpsiyon izotermleri bu eğriye benzemektedir (Sarıkaya, 2000).

Adsorpsiyon İzotermleri

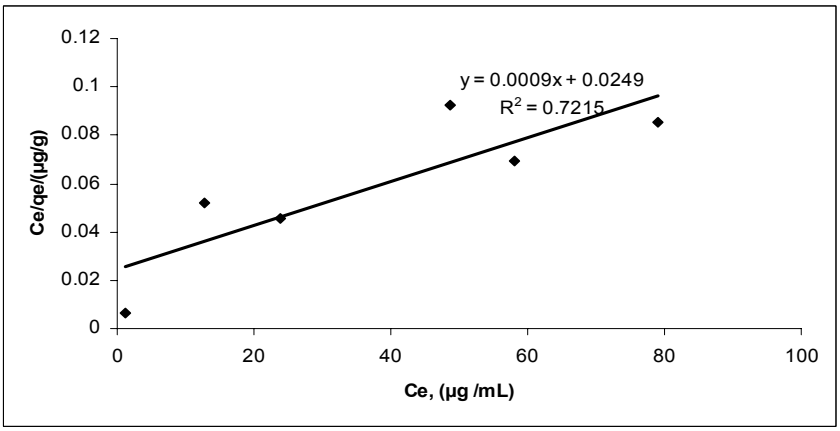
Deneysel izoterm verilerini tanımlamak için sıkça kullanılan eşitlikler Freundlich, Langmuır ve Dubinin ile Radushkevich tarafından geliştirilmiştir. Freundlich ve Langmuır izotermleri adsorpsiyon özelliklerini tanımlamak için en geniş çapta kullanılanlardır (Donat vd., 2005)

Langmuir Adsorpsiyon İzotermi; ilk olarak metal yüzeylerine gaz moleküllerinin adsorpsiyonunu tanımlamak için kullanılmıştır. Bununla birlikte, bu model diğer pek çok sorpsiyon işlemlerinde başarıyla uygulanabilmektedir.

Langmuir izotermi 4.1.1 eşitliği ile verilebilir: Aşağıda verilen Langmuir izoterm eşitliği elde edilen verilere uygulanarak denge konsantrasyonu (C_e) ile C_e/q_e değerleri grafiğe geçirilmiştir (Şekil 4.2)

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_0 b} + \frac{C_e}{q_o} \qquad (4.1.1)$$

C_e: Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan maddenin konsantrasyonu (μg/mL), q_0; adsorpsiyon kapasitesini (mL/g) gösterir, q_e; birim adsorbanda adsorplanan madde miktarı (mg/g), b ise adsorpsiyon enerjisi (g/μg) ile ilgilidir.



Şekil 4.2. La(III) ün Clarcel DIT R üzerine Langmuir İzotermi

Buradan çizilen grafiğin R^2 değerinin 0.7215 olmasından dolayı Langmuir adsorpsiyon izotermine uymadığı görülmüştür. Elde edilen doğrunun eğiminden q_0; 0.0009 ve kesim noktasından b sabiti 0.0249 olarak bulunmuştur.

***Freundlich sorpsiyon izotermi*,** Freundlich izotermi logaritmik değişimle ilgilidir (Atkıns, 2001). Freundlich, çözeltilerin adsorpsiyonunu açıklamak için aşağıdaki eşitliği türetmiştir:

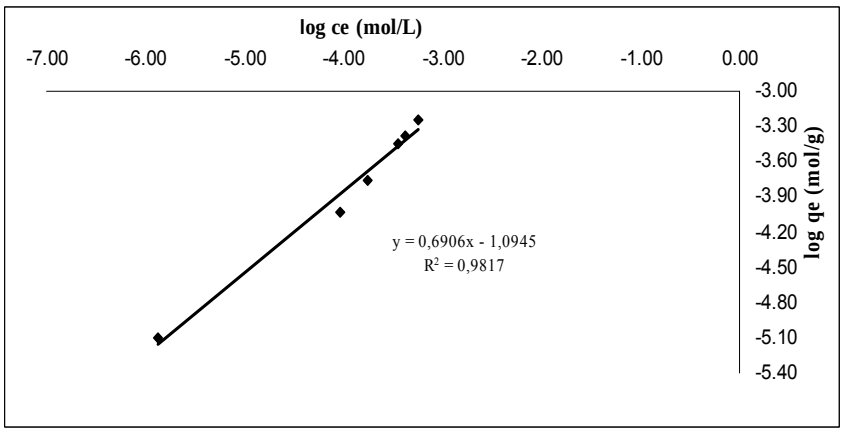
$$q_e = K_F C_e^{1/n} \qquad (4.1.2)$$

C_e: Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan maddenin konsantrasyonunu (mol/L) ,q_e: birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarını (mol/g), K_F: deneysel olarak hesaplanan adsorpsiyon kapasitesini ve n; adsorpsiyon yoğunluğunu göstermektedir.

Bu denklemin eşitliğin her iki yanının da logaritmasını alarak doğrusal hale getirirsek;

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \qquad (4.1.3)$$

şekline dönüşür. Deneyde elde edilen C_e değerlerinin log sı ile log q_e arasında çizilen grafik, şekil 4.3‘ de verilmiştir.



Şekil 4.3. La(III) ün Clarcel DIT R üzerine Freundlich adsorpsiyon izotermi

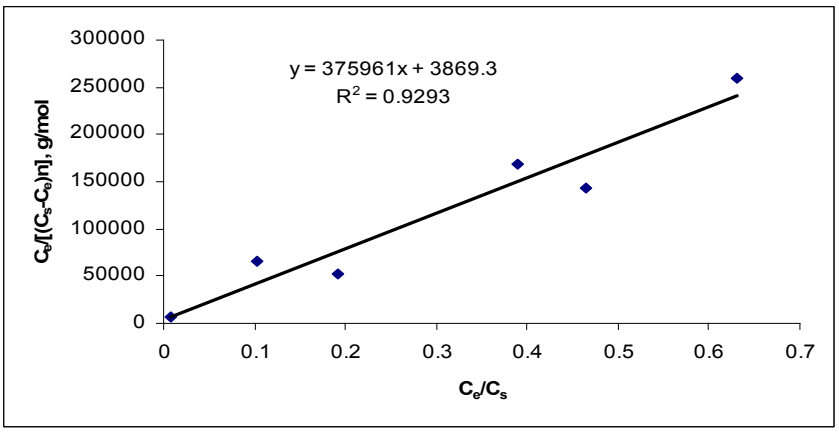
Elde edilen doğrunun y eksenini kesim noktası logK_F’ yi ve eğimi de 1/n’ i vermektedir. Buradaki grafikten K_F değeri 0.0084, 1/n değeri ise 0.6906 olarak hesaplanmıştır.

Oluşturulan 1/n değerinden yüzeyin hem heterojen hem de homojen yapıda olduğunu ancak homojenliğin heterojenliğe göre biraz daha fazla olduğunu söyleyebiliriz.

Brunaur-Emmet-Teller İzotermi (BET); 1938 yılında geliştirilen bu adsorpsiyon izotermine göre moleküller adsorbentin yüzeyine birden fazla tabaka halinde adsorbe olur. BET denklemi adsorplayıcı yüzeyinini üniform olduğunu kabul eder. Bir adsorpsiyon alanındaki adsorpsiyon, komşu alandaki adsorpsiyona etki etmez. Buna ilaveten adsorpsiyon enerjisinin birinci tabakayı tuttuğu kabul edilmiştir. Fakat adsorbatın yoğunlaşma enerjisi birinci tabakaya ilave yeni tabakaların oluşmasına imkan tanımaktadır. BET denklemi aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir (Malkoç, 2006):

$$\frac{C_e}{(C_s - C_e)n} = \frac{1}{BQ} + \frac{B-1}{BQ} C_e / C_s \qquad (4.1.4)$$

Denkleme göre c_e/c_s değerlerine karşılık $c_e/(c_s-c_e)n$ değerleri grafiğe geçirildiğinde şekil 4.4' de görüldüğü gibi eğimi B-1/BQ olan ve kesim noktası 1/BQ olan bir doğru elde edilmiştir.



Şekil 4.4. La(III) ün Clarcel DIT R üzerine BET İzotermi

Şekil 4.4' deki grafikten sulu çözeltideki denge konsantrasyonu ile lantanın adsorplanan miktarı arasındaki ilişkinin R^2 değerinin 0.9571 olması nedeniyle adsorpsiyonun daha çok BET izotermine uyduğu görülmektedir. Elde edilen doğrunun eğiminden Q; tek tabaka kapasitesi 7.77×10^{-7} mol/g olarak hesaplanmıştır.

Dubinin-Radushkevich İzotermi (D-R); fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonu ayırt etmek amacıyla adsorplayıcı yüzeyinin heterojenliğine dayanır. Adsorplama gücü çok yüksek olan küçük gözenekler için adsorpsiyon potansiyeli çok büyüktür. Bu nedenle, mikrogözenekler küçükten büyüğe doğru sırayla dolmaktadır. Yüzey adsorpsiyonundan çok gözeneklerin küçükten büyüğe doğru sırayla dolduğu düşünülerek türetilen ve mikrogözeneklerin hacim dağılımını veren bu modele hacim dolma kuramı da denilmektedir. Basınçlar yerine konsantrasyonlar alınarak son eşitlik çözeltiden adsorpsiyon için de kullanılabilmektedir (Donat vd., 2005). D-R eşitliği aşağıdaki şekilde verilebilir:

$$\ln q_e = \ln q_m - K\varepsilon^2 \qquad (4.1.5)$$

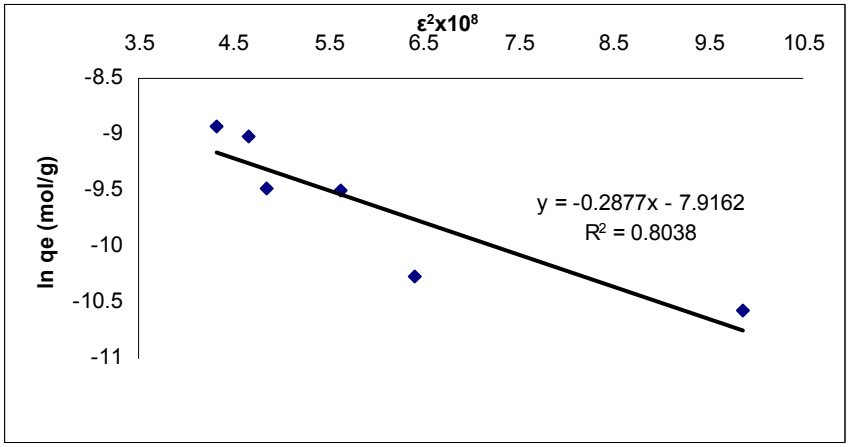
q_e: dengede adsorbe edilen madde miktarını, K: adsorpsiyon enerjisi ile ilgili bir aktivite katsayısını, q_m: maksimum adsorpsiyon kapasitesini, ε: aşağıdaki eşitliğe göre bulunan Polanyi potansiyelini göstermektedir.

$$\varepsilon = RT \ln\left(1+\frac{1}{C_e}\right) \qquad (4.1.6)$$

Burada R : gaz sabiti (8.314J/molK), T ise mutlak sıcaklıktır(K)

Elde edilen verilerden $\ln q_e$' ye karşı ε^{2}' nin grafiğe geçirilmesiyle q_m ve K değerleri bulunmuştur. Bu doğrunun kesim noktası $\ln q_m$' i eğimi ise K değerini vermektedir. D-R izotermine bağlı olarak E_a adsorpsiyon enerjisi aşağıdaki eşitlikten hesaplanmıştır:

$$E_a = 1 / (-2K)^{-1/2} \qquad (4.1.7)$$



Şekil 4.5. La(III) ün Clarcel DIT R üzerine D-R İzotermi

Şekil 4.5' de çalışmada elde edilen D-R izotermi görülmektedir. Buradan K değeri $-0.2877x10^{-8}$ mol^2/J^2, q_m değeri ise $3.64x10^{-4}$ mol/g olarak bulunmuştur. K değerinin yukarıdaki eşitlikte kullanılmasıyla adsorpsiyon enerjisi 13.183 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

Uygulanan tüm izoterm sabitleri ve R^2 değerleri çizelge 4.2' de verilmektedir.

Çizelge 4.2. Clarcel DIT R için adsorpsiyon izoterm sabitleri ve R^2 değerleri.

Parametre	Değerler	R^2
Langmuır İzotermi		0,7215
Q_0 (mol/g)	0.0009	
B (L/g)	0.0249	
Freundlich İzotermi		0,9817
K_F (L/g)	0.0084	
n	1.448	
BET İzotermi		0,9293
Q(mol/g)	$26.87x10^{-7}$	
B	96.15	
DRK İzotermi		0,8038
K (mol^2/J^2)	$-0.2877x10^{-8}$	
q_m (mol/g)	$3.64x10^{-4}$	
E_a (kJ/mol)	13.183	

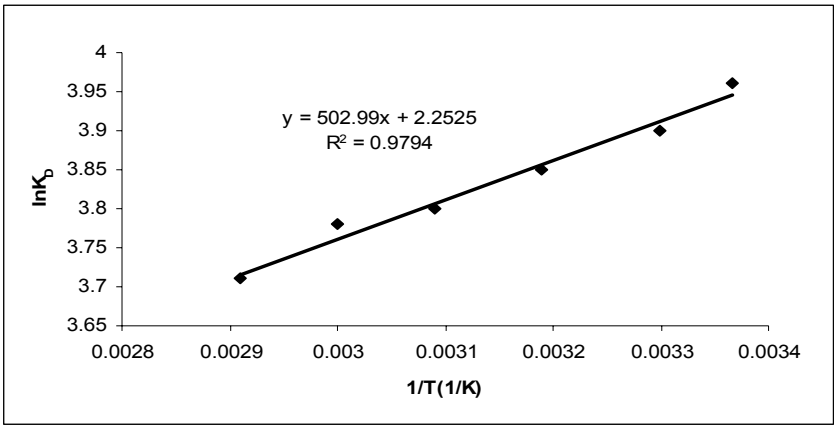
4.2. Adsorpsiyona İlişkin Termodinamik Niceliklerin Bulunması

10 mL 50 ppm' lik sulu lantan çözeltisi 0.5 gram Clarcel DIT R ile yedi farklı sıcaklıkta iki saat boyunca çalkalayıcıda karıştırılmıştır. Clarcel DIT R üzerinde lantanın farklı sıcaklıklarda adsorplanmasına ilişkin değerler Çizelge 4.3' de ve Şekil 4.7' de gösterilmiştir.

Çizelge 4.3. Değişik sıcaklıklardaki La(III)' ün Clarcel DIT R üzerine adsorplanması (pH: 3.75, La Kons.: 50 ppm, V:10 mL, m:0.5 g, Karıştırma Süresi: 2 saat)

Sıcaklık (T^0C)	**Çözeltide kalan La miktarı (µg)**	**Adsorbanda tutulan La miktarı (µg/g)**	**C_e (µg/mL)**	**% Ads., La**
20	90.22	409.77	9.02	81.95
24	41.38	406.21	4.13	*81.24
30	97.37	402.63	9.73	80.52
40	101.54	398.45	10.15	79.69
50	104.95	395.05	10.49	79.01
60	100.64	399.64	10.06	79.92
70	111.52	388.48	11.15	77.69

* Çizelge 4.1' de 50 ppm La çözeltisi için 25 ^{0}C' de adsorpsiyon verimi %52.24, Çizelge 4.3' de %81.24 olarak elde edilmiştir. Bu bir çelişki gibi görülsede başlangıçtaki adsorpsiyon denemeleri santrifüjde gerçekleştirilmiştir. Sıcaklık denemesi için ortam sıcaklığının ayarlanabilmesi amacıyla termostatlı-su banyolu çalkalayıcı kullanılmıştır.



Şekil 4.6. Clarcel DIT R üzerinde lantan(III)' ün adsorplanmasına ilişkin sıcaklığın etkisi

Çizelge 4.3 ve şekil 4.6' dan da görüldüğü gibi, lantanın Clarcel DIT R üzerinde 20 ^{0}C' deki adsorpsiyon verimi %81.95 iken sıcaklığın 70 ^{0}C' ye artırılması ile bu verim %77.69' ye düşmektedir. Clarcel DIT R adsorbanının lantan alım veriminin sıcaklığın artması ile azalma eğiliminde olduğu saptanmıştır. Bu adsorpsiyonun ekzotermik yapıda olduğunu göstermektedir.

Adsorpsiyonun standart serbest enerji, entalpi ve entropi değişimi aşağıdaki eşitlikler kullanılarak hesaplanmıştır:

$$\ln K = \Delta S^0 / R - \Delta H^0 / RT$$
$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

Çizelge 4.4. Lantanın Clarcel DIT R üzerinde adsorplanmasına ilişkin termodinamik nicelikler

Sıcaklık (^{0}C)	ln K_D	ΔG^0(kJ/mol)	ΔH^0(kJ/mol)	ΔS^0(J/mol K)
20	3.99	-9.68	-4.378	18.1
24	3.96	-9.75		
30	3.90	-9.86		
40	3.85	-10.04		
50	3.80	-10.22		
60	3.86	-10.40		
70	3.71	-10.58		

4.3. İKİNCİ KISIM: Ekstraksiyon Kromatografisi İle İlgili Çalışmalar

Ekstraksiyon kromatografisinde sabit fazı oluşturan organik çözücüyü katı bir destek materyaline yüklemek gerekmektedir. Çalışmada seçilen Tri-n-oktil amin için Clarcel DIT R destek materyali olarak tercih edilmiştir. Bu tezde, birinci kısımda Clarcel DIT R' nin La (III) için adsorpsiyon davranışları incelenmiştir. II. kısımda ekstraksiyonu etkileyen bazı parametreler olduğundan bu parametrelerin TNOA/sClarcel DIT R sabit fazında La (III)' ün ekstraksiyon verimine etkisi incelenmiştir.

4.4. Ekstraksiyonu Etkileyen Parametrelerin İncelenmesi

4.4.1. TOA İle H_2SO_4 Ekstraksiyonu

Ticari proseslerde iyon çifti gerektiren sistemli çözücüler olarak, uzun alifatik zincirli primer (RNH_2), sekonder (R_1R_2NH), tersiyer (R_3N) amin ve kuaterner amonyum tuzları ($R_4N^+.X^-$) kullanılır. Aminler ile ekstrakte edilen bir anyon- yer değiştirme prosesi şöyledir:

$$MX^{(m-n)-}_{(sulu)} + (m-n)\,(R_3N.HX)_{(org.)} \rightleftharpoons (R_3N^+X)_{m-n}MX^-_{m(org.)} + (m-n)X^-_{(sulu)}$$

Bu yerdeğiştirmeyi gerçekleştirmek üzere, öncelikle amin metal türleri ile yerdeğiştirecek bir anyon sağlamak için, uygun amin tuzuna dönüştürülür.

$$R_3N_{(org.)} + HX_{(sulu)} \rightleftharpoons R_3NH^+.X^-_{(org.)}$$

Amin, organik fazda polar iyon çifti $R_3N^+H.X^-$ ya da bir amin tuzu oluşturmak için bir asit (HX) ile ekstrakte edilir. Tuz formundaki bu çözücü, MY^- anyonik metal türleri içeren sulu çözelti ile temas edildiğinde bir yerdeğiştirme reaksiyonu meydana gelir.

$$R_3NH^+.X^-_{(org.)} + MY^-_{(sulu)} \rightleftharpoons R_3NH^+.MY^-_{(org.)} + X^-_{(sulu)}$$

Bu nedenle denemede kullandığımız tersiyer amin olan TOA' nın, uygun bir amin tuzunu oluşturmak amacıyla farklı molaritelerdeki sülfürik asit çözeltilerinin 10 mL' si 10 mL %20' lik TOA/toluen (S/0=1/1) ile ayırma hunisinde yarım saat ekstrakte edilmiştir. Sülfat formlu organik fazın 10 mL' si 2g silanlanmış Clarcel DIT R (sClarcel DIT R) ve 5 mL aseton ile çalkalayıcıda 1 saat çalkalanarak vakum altında kurutulmuştur. Bu Clarcel DIT R' nin 0.5 g' ı 100 ppm 10 mL lantan çözeltisi ile santrifüjlenmiştir. Ekstrakte edilen lantan miktarları Alizarin Red S ile 550 nm dalga boyunda spektrofotometrik olarak saptanmıştır.

Çizelge 4.5. Farklı asit konsantrasyonu içeren TOA/sClarcel DIT R ile ekstrakte edilen La miktarları (pH: 3.75, La Kons.:100 ppm, V: 10 mL, m: 0.5 g, T: 25^{0}C, Karıştırma Süresi: 2 saat)

H_2SO_4 Kons. M	Çözeltide kalan La miktarı (µg)	Sabit fazdaki La miktarı (µg)	C_e (µg/mL)	% Eks., La
0.10	401.05	598.95	40.11	59.89
0.25	491.65	508.35	49.17	50.83
0.50	474.00	526.00	47.40	52.60

Ancak denemenin bu bölümünde TOA/toluen fazın ve H_2SO_4 çözeltisi ile TOA' nın ekstraksiyonunda elde edilen organik fazın destek materyaline yüklendikten sonra sabit fazı kurutma problemi doğmuştur. Bu problemin toluenin uçurulmasından kaynaklandığı düşünülerek TOA' yı taşıyan çözücü değiştirilmiştir.

Denemenin bu bölümünde siklohekzanda hazırlanan %40 TOA' nın 5 mL' si ile 0.25 ile 0.75 M arasındaki H_2SO_4 konsantrasyonlarının 5 mL' si ile yarım saat ekstrakte ile dengeye getirilmiştir. Ekstraksiyondan sonraki sulu fazdaki H_2SO_4 çözeltisinde kalan serbest asitlik, ayarlı NaOH çözeltisi ile fenolftalein indikatörü eşliğinde titrimetrik olarak belirlenmiştir (Çizelge 4.6).

Çizelge 4.6. TOA -H_2SO_4 ekstraksiyonuna ait titrasyon sonuçları

Başlangıç asitliği M	Ekstraksiyondan sonra geçen asitlik M
0.10	0.09
0.25	0.16
0.40	0.37
0.50	0.30
0.60	0.58
0.75	0.73
1.00	0.93

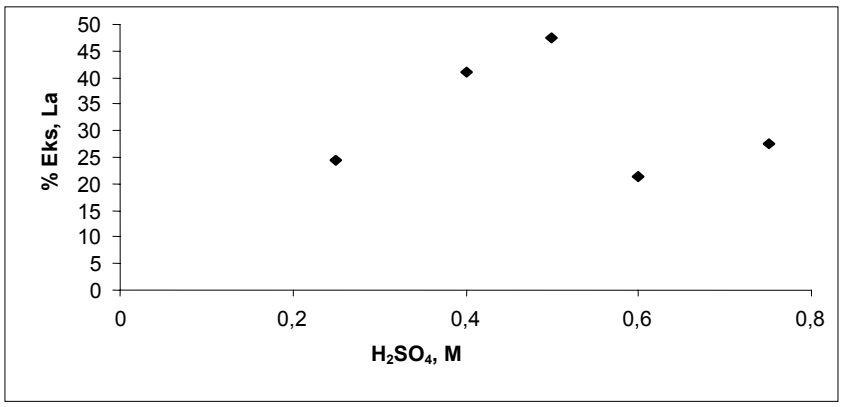
.

TOA' nın H_2SO_4 ile ekstraksiyondan sonra organik faza geçen asitliğin diğerlerine göre daha az olmasına rağmen 0.5 M konsantrasyonda lantanın ekstraksiyonunda en yüksek verim elde edilmiştir.

Organik fazların 5 mL' si 2g sClarcel DIT R ve 3 mL aseton ile 25 ^{0}C' de 1 saat çalkalanmıştır. H_2SO_4 tuzunu içeren kurutulmuş TOA/sClarcel DIT R' nin 0.5 g' ı 50 ppm 10 mL lantan çözeltisiyle 25 ^{0}C' de 2 saat çalkalanmıştır. Elde edilen verilere göre ekstrakte olan lantan miktarları ve K_D değerleri Çizelge 4.6' de ve Şekil 4.7' de verilmiştir.

Çizelge 4.7. Farklı H_2SO_4 konsantrasyonu içeren TOA/sClarcel DIT R ile ekstrakte edilen La miktarları (La Kons.: 50 ppm, V: 10 mL, m: 0.5 g, T: 25^0C, Karıştırma Süresi: 2 saat)

H_2SO_4 kons. M	Çözeltide kalan La miktarı (µg)	Sabit fazdaki La miktarı (µg)	% Eks., La	K_D (mL/g))
0.25	333.65	166.35	33.27	9.97
0.40	295.00	205.00	41.00	13.89
0.50	262.75	237.25	47.45	18.06
0.60	393.00	107.00	21.40	5.44
0.75	362.67	137.33	27.46	7.57



Şekil 4.7. TOA - H_2SO_4 ile La Ekstraksiyonu

Şekil 4.7' de de görüldüğü üzere, H_2SO_4 ile asitlendirilmiş TOA' nın lantanla ekstraksiyonu için en uygun asitlik değeri 0.5 M' dır. Bundan sonraki denemeler için TOA 0.5 M H_2SO_4 ile asitlendirilmiştir. Giderek artan sülfat iyonları ile 0.5 M H_2SO_4 konsantrasyonuna kadar ortamda lantan sülfat kompleks türleri artmaktadır. Dağılma katsayıları ise 0.5 M' a kadar artarak bir maksimuma ulaşmakta daha sonra azalmaktadır. Sülfürik asitin dağılmasında bisülfat aminler için sülfattan daha büyük bir affiniteye sahiptir. 0.5 M H_2SO_4 konsantrasyonundan sonraki miktarlarda trioktilamine daha fazla asitlik geçmesine rağmen (Çizelge 4.7) lantan ekstraksiyon verimi 0.6 ve 0.75 M için düşük görülmektedir. K_D değerlerinin 0.5 M' a kadar arttığı ve sonra düştüğü görülmektedir.

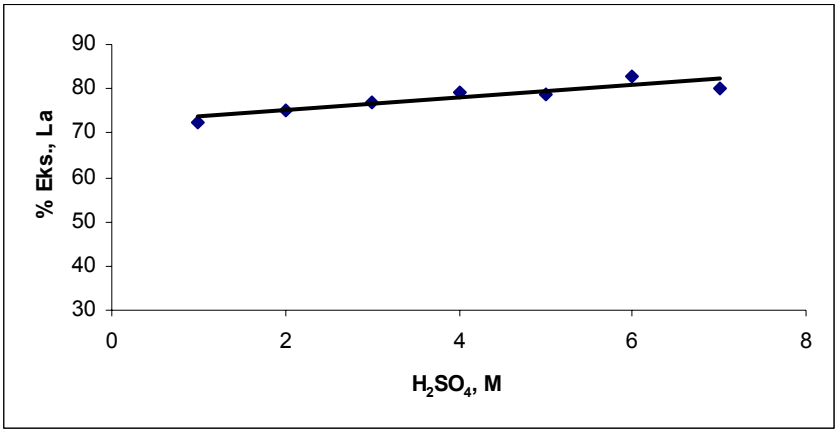
4.4.2. Sulu Fazın H_2SO_4 Konsantrasyonunun Etkisi

Sulu fazın H_2SO_4 konsantrasyonunun La ekstraksiyonuna etkisini incelemek üzere sulu fazdaki H_2SO_4 konsantrasyonu 1 ile 7 M aralığında değişen 50 ppm' lik lantan çözeltileri hazırlanmıştır. Bu farklı çözeltilerin 10 mL' leri 0.5 g TOA/sClarcel DIT R ile 25 ^{0}C' de 2 saat süreyle çalkalanmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.8 ve Şekil 4.8' de verilmiştir.

Çizelge 4.8. Sulu fazdaki değişen H_2SO_4 konsantrasyonunda La ekstraksiyonu (La Kons.: 50 ppm, V: 10 mL, m: 0.5 g, T: 25^{0}C, Karıştırma Süresi: 2 saat)

Sulu fazın H_2SO_4 kons., M	Çözeltide kalan La miktarı (µg)	Sabit fazdaki La miktarı (µg)	% Eks., La	K_D (mL/g)
1	138.15	361.85	72.37	52.41
2	123.45	376.55	75.31	61.03
3	116.45	383.55	76.71	65.91
4	103.65	396.35	79.27	76.52
5	122.49	377.51	75.50	61.69
6	86.37	413.63	82.72	95.74
7	99.92	400.08	80.01	80.00

Çizelge 4.8' de görüldü gibi H_2SO_4 konsantrasyonu 1M' dan 7 M' a arttığında lantanın TOA/sClarcel DIT R sabit fazında ekstraksiyonu artmaktadır. Sulu fazın H_2SO_4 konsantrasyonu yüksek olduğunda %80' lere ulaşıldığı saptanmıştır. Ancak fazla H_2SO_4 konsantrasyonundan kaçınmak için bir sonraki parametrede sulu faz pH' ının etkisi araştırılmak istenmiştir.



Şekil 4.8. La ekstraksiyonuna sulu fazdaki H_2SO_4 konsantrasyonunun etkisi

4.4.3. pH Etkisi

Değişen sulu faz pH' ının La ekstraksiyonuna etkisini araştırmak amacıyla sulu fazın pH' ı 1'den 5'e kadar değiştirilmiştir. pH ayarlamaları %20' lik H_2SO_4 ve/veya %50'lik NH_4OH çözeltisi ile yapılmıştır. 10 mL, 50 ppm lantan içeren çözelti 0.5 g TOA/sClarcel DIT R ile 25 ^{0}C' de 2 saat süreyle çalkalanmıştır. İncelenen bu pH aralıklarında % La ekstraksiyon verimleri ve ilgili K_d değerleri Çizelge 4.9 ve Şekil 4.9' da verilmiştir.

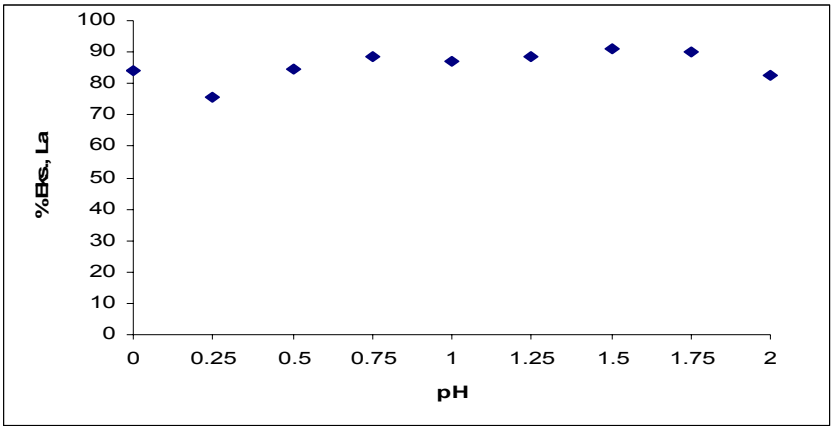
Çizelge 4.9. Değişen pH aralıklarında La ekstraksiyonu (La Kons.: 50 ppm, V: 10 mL, m: 0.5 g, T: 25^{0}C, Karıştırma Süresi: 2 saat)

pH	Çözeltide kalan La miktarı (µg)	Sabit fazdaki La miktarı (µg)	% Eks., La	K_D (mL/g)
1	75.00	425.00	85.00	113.33
2	86.00	414.00	82.80	96.27
3	109.60	390.40	78.08	71.24
4	71.65	428.35	85.67	119.66
5	109.95	390.05	78.01	70.99

Çizelge 4.9' dan ekstraksiyon yüzdesinin pH 1, 2 ve 4' de en yüksek değere ulaştığı görülmüştür. Bu nedenle pH 0-2 aralığı ayrıca incelenmiştir. Bu pH aralıklarında % ekstraksiyon verimleri ile ilgili K_D değerleri Çizelge 4.10 ve Şekil 4.9' da görülmektedir.

Çizelge 4.10. 0-2 pH aralıklarında La ekstraksiyonu (La Kons.: 50 ppm, V: 10 mL, m: 0.5 g, T: 25^{0}C, Karıştırma Süresi: 2 saat)

pH	Çözeltide kalan La miktarı (µg)	Sabit fazdaki La miktarı (µg)	% Eks., La	K_D (mL/g)
0.00	79.60	420.40	84.08	105.62
0.25	122.00	378.00	75.60	61.96
0.50	77.70	422.30	84.46	108.70
0.75	56.20	443.80	88.76	157.93
1.00	65.75	434.25	86.85	132.20
1.25	56.55	443.45	88.69	156.99
1.50	45.50	454.50	90.90	199.78
1.75	49.00	451.00	90.20	184.08
2.00	86.00	414.00	82.80	96.27



Şekil 4.9. La ekstraksiyonuna sulu faz pH' ının etkisi

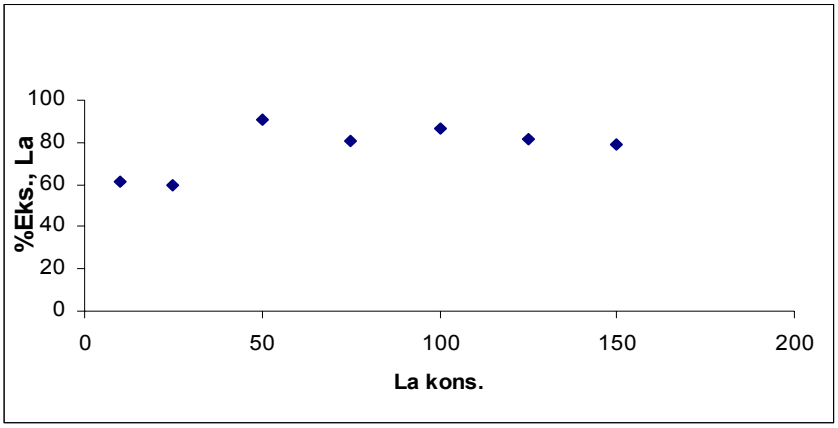
Çizelge 4.10 ve Şekil 4.9' da da görüldüğü gibi, La ekstraksiyonu pH 0.75 ile pH 1.75 arasında pek değişmemekle birlikte pH 1.5' da maksimum değerini almıştır. Bu nedenle pH 1.5 optimum değer olarak saptanmış ve bundan sonraki denemelerde bu pH değeri kullanılmıştır.

4.4.4. Lantan Konsantrasyonunun Etkisi

10 – 150 ppm arasındaki konsantrasyonlarda lantan içeren standart çözeltiler kullanılarak pH 1.5' da ekstraksiyona konsantrasyon etkisi incelenmiştir. 0.5 g sClarcel DIT R, değişen konsantrasyonlardaki lantan çözeltilerinin 10 mL' si ile 25 ^{0}C' de 2 saat süre ile çalkalanmıştır. Bu konsantrasyonlarda ekstraksiyon verimleri ve K_d değerleri belirlenerek Çizelge 4.11 ve şekil 4.10 'de verilmiştir.

Çizelge 4.11. Lantanın TOA/sClarcel DIT R ile ekstraksiyonunda La konsantrasyonunun etkisi (pH: 1.50, V: 10 mL, m: 0.5 g, T: 25^{0}C, Karıştırma Süresi: 2 saat)

Lantan Kons. (ppm)	Çözeltide kalan La miktarı (µg)	Sabit fazdaki La miktarı (µg)	% Eks., La	K_D (mL/g)
10	39.01	60.99	60.99	2.91
25	100.93	149.07	59.62	25.74
50	150.00	350.00	90.90	46.66
75	146.24	603.76	80.50	82.59
100	134.21	865.79	86.57	129.03
125	232.65	1017.35	81.38	87.48
150	321.16	1178.84	78.58	73.28



Şekil 4.10. Lantanın TOA yüklü sClarcel DIT R ile ekstraksiyonunda konsantrasyonun etkisi

Çizelge 4.11 ve Şekil 4.10' dan da görüldüğü gibi ekstraksiyon verimi La konsantrasyonunun 10 ppm' den 100 ppm' e artması ile yükselmiş 100 ppm' den sonraki konsantrasyonlarda ise düşmüştür. Bu nedenle optimum lantan konsantrasyonu olarak yüksek dağılma katsayısının görüldüğü 100 ppm seçilerek bundan sonraki denemelerde bu konsantrasyonda çalışılmıştır.

4.4.5. Yüklenen TOA Konsantrasyonu Etkisi

Öncelikle TOA' nın sClarcel DIT R üzerine yüklenme derecesi incelenmiştir. Bu amaçla, %20, %30, %40 ve %50' lik TOA/siklohekzan çözeltileri hazırlanmıştır. Ayrı ayrı erlenler içinde bulunan sClarcel DIT R' nin ikişer gramları üzerine bu farklı konsantrasyonlardaki TOA çözeltilerinden 5 mL ilave edilmiştir. 3 mL aseton ile karışımın üstü örtülerek 1 saat süreyle çalkalayıcıda karıştırılmıştır. Çözgen uçurularak yükleme öncesi ve sonrası tartım farklarından hesaplanan sClarcel DIT R' nin gramı başına yüklenen TOA miktarı Çizelge 4.12' de verilmektedir.

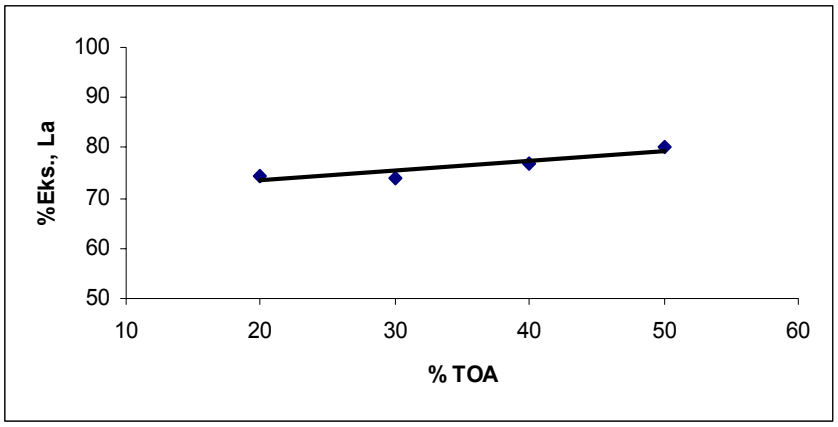
Çizelge 4.12. sClarcel DIT R üzerine TOA yüklenmesi

%TOA	20	30	40	50
TOA /sClarcel DIT R (g/g)	1.52	2.26	2.82	3.90
TOA /sClarcel DIT R(mmol/g)	4.29	6.39	7.97	11.02

%20-% 50 TOA yüklü sClarcel DIT R' nin 0.5 g.ı ile 100 ppm konsantrasyonunda lantan içeren standart çözeltilerin 10 mL' si 25 ^{0}C' de 2 saat süre ile çalkalanmıştır. Hidrofobik sClarcel DIT R yüklenen TOA miktarının artması ile ekstraksiyon veriminde az da olsa artmalar sağlanmış ve daha sonraki çalışmalarda ekonomik olmasından dolayı %40' lık TOA lar kullanılmıştır.

Çizelge 4.13. La ekstraksiyonuna TOA konsantrasyonunun etkisi (pH :1.50, V: 10 mL, 100ppm La, m: 0.5 g, T: 25^0C, Karıştırma Süresi: 2 saat)

%TOA	Çözeltide kalan La miktarı (µg)	Sabit fazdaki La miktarı (µg)	% Eks., La	K_D (mL/g)
20	255.67	744.33	74.43	25.56
30	258.32	741.68	74.16	25.83
40	229.46	770.54	77.05	22.94
50	202.75	797.25	79.72	20.27



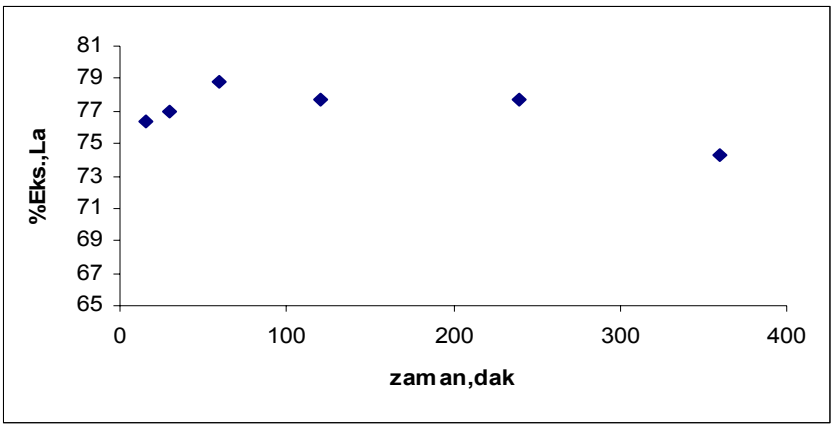
Şekil 4.11. La ekstraksiyonuna TOA konsantrasyonunun etkisi

4.4.6. Çalkalama Süresi Etkisi

0.5 M H_2SO_4 ile dengeye getirilmiş %40' lık TOA yüklü sClarcel DIT R' nin lantan ekstraksiyon kapasitesinin belirlenmesi amacıyla çalkalama süresinin etkisi incelenmiştir. Bu amaçla 15 dakikadan 360 dakikaya kadar değişen sürelerde 100 ppm' lik lantan çözeltileri TOA yüklü sClarcel DIT R ile çalkalanmıştır.

Çizelge 4.14 Lantanın TOA/sClarcel DIT R ile ekstraksiyonuna çalkalama süresinin etkisi (pH : 1.50 , V: 10 mL, La Kons.: 100 ppm m: 0.5 g, T: 25^0C)

Süre(dak.)	Çözeltide kalan lantan miktarı(µg)	Sabit fazdaki La miktarı (µg)	% Eks., La	K_D (mL/g)
15	236.26	763.74	76.37	65.98
30	230.01	769.99	76.99	66.95
60	212.24	787.76	78.77	74.18
120	222.35	777.45	77.76	69.96
240	222.83	777.16	77.71	69.76
360	256.57	743.43	74.33	57.97



Şekil 4.12. Lantanın TOA/sClarcel DIT R ile ekstraksiyonuna çalkalama süresinin etkisi

Ekstraksiyon veriminin 15 dk ile 240 dk arasında pek fazla değişmediği 120 ve 240' ıncı dk' larda sabit kaldığı ve 240 dk' dan sonra ise azaldığı görülmüştür

Uygulanan prosesin ekonomik olması ve ekstraksiyon veriminin daha yüksek olması nedeniyle 60 dk' lık karıştırma süresi optimum süre olarak alınmıştır.

4.4.7. Çalkalama Hızının Etkisi

%40' lık TOA yüklenmiş sClarcel DIT R ile lantan ekstraksiyon yüzdesine çalkalama hızının etkisini belirlemek amacıyla yavaş (80-85 rpm), orta (165-170 rpm) ve hızlı (245-250 rpm) olmak üzere üç farklı hızda 100 ppm' lik lantan çözeltileri TOA/sClarcel DIT R ile çalkalanmıştır.

Ekstraksiyon verimi en düşük hız olan 80-85 rpm aralığında %79.40 iken en yüksek hız olan 245-250 rpm' de %76,89' a düşmüştür. Hızlı çalkalamada ekstraksiyon veriminin düşme nedeninin La iyonlarının katı fazla temas süresinin kısalmış olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bundan sonraki denemeler en yüksek ekstraksiyon veriminin elde edildiği en düşük hız olan 80-85 rpm' de gerçekleştirilmiştir.

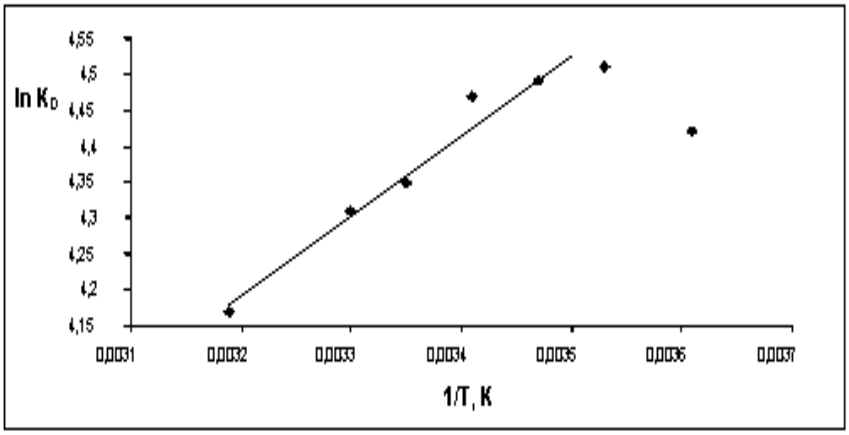
4.4.8. Sıcaklık Etkisi ve Termodinamik Niceliklerin Bulunması

Lantanın ekstraksiyonuna sıcaklığın etkisini incelemek için 100 ppm' lik lantan çözeltileri ile %40' lık TOA yüklenmiş olan 0.5 g sClarcel DIT R 4, 10, 15, 20, 25, 30 ve 40 ^{0}C' lik sıcaklıklarda termostatlı su banyosunda 1 saat süreyle 80-85 rpm' de çalkalanmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.15 ve Şekil 4.13' de verilmiştir.

Çizelge 4.15. Lantanın ekstraksiyonuna sıcaklığın etkisi (pH : 1.50, V: 10 mL, La Kons.: 100 ppm m: 0.5 g, süre: 60 dakika)

Sıcaklık (^{0}C)	**Çözeltide kalan La miktarı(µg)**	**Sabit fazdaki La miktarı (µg)**	**% Eks., La**	**K_D (mL/g)**
4	194.50	805.49	80.54	82.82
10	179.62	820.38	82.03	91.35
15	183.104	816.89	81.68	89.23
20	185.43	814.56	81.45	87.87
25	205.94	794.05	79.40	77.13
30	211.07	773.93	77.39	74.78
40	235.85	764.15	76.41	64.81

Çizelge 4.15 ve şekil 4.13' den de görüldüğü gibi, 4 ^{0}C' de ekstraksiyon yüzdesi %80.54, dağılma katsayısı 82.82 iken, sıcaklığın 40 ^{0}C' ye artırılmasıyla verim %76.41' e, dağılma katsayısı ise 64.81' e düşmüştür.



Şekil 4.13. Lantanın TOA/sClarcel DIT R ile ekstraksiyonuna sıcaklığın etkisi

Çizelge 4.15' den de görüldüğü gibi sıcaklık 4 ^{0}C' den 10 ^{0}C' ye yükseltidiğinde ekstraksiyon verimi ve K_D artmaktadır. Ancak 10 ^{0}C' den 40 ^{0}C' ye kadar sıcaklık artırıldığında ekstraksiyon verimleri düşmeye başlamaktadır. Bu durum 10 ile 40 ^{0}C arasında ekstraksiyon veriminin sıcaklığın artması ile azaldığını yani ekstraksiyonun bu sıcaklık aralıklarında ekzotermik karakterli olduğu gözlemlenmiştir.

Prosesin enerji bakımından ekonomikliği göz önüne alındığında optimum çalışma sıcaklığı oda sıcaklığına yakın olan 20 ^{0}C olarak alınmıştır.

Ekstraksiyonun termodinamik parametrelerini bulmak amacıyla 10 ile 40 ^{0}C arasında 1/T' ye karşı ln K_D grafiği çizilmiştir (Şekil 4.13). Belirtilen (4.1.1) ve(4.1.2) no' lu eşitliklerden ve grafikten bulunan termodinamik parametreler Çizelge 4.16' da verilmiştir.

Çizelge 4.16. Lantanın TOA/sClarcel DIT R ile ekstraksiyonuna ilişkin termodinamik parametreler

Sıcaklık (^{0}C)	ln K_D	ΔG^0(kJ/mol)	ΔH^0(kJ/mol)	ΔS^0(J/mol K)
10	4.51	-10.69	-8.74	6.93
15	4.49	-10.66		
20	4.47	-10.70		
25	4.35	-10.74		
30	4.31	-10.77		
40	4.17	-10.00		

ΔG^0 değerinin negatif olması bu sıcaklıklarda ekstraksiyonun istemli kendiliğinden olduğunu göstermektedir.

4.4.9. Na^+, Ca^{++}, SO_4^{2-}, PO_4^{3-}, Cl^- İyonlarının Etkisi

TOA/sClarcel DIT R ile lantanın ekstraksiyonunda diğer bazı iyonlarının etkisini incelemek amacıyla içerisinde farklı konsantrasyonlarda Na^+, Ca^{2+}, SO_4^{2-}, PO_4^{3-}, Cl^- içeren üç farklı karışımda sentetik çözeltiler hazırlanmıştır.

Ekstraksiyon denemeleri için içerisinde 100 ppm La ve farklı derişimlerde iyonları içeren, pH' ı 1.5 olan 25 mL' lik çözeltiler ile ekstraksiyon prosesi optimum koşullarda gerçekleştirilmiştir.

Çözeltide kalan metal iyonlarının konsantrasyonu Perkin Elmer marka Optima 2000 DV model ICP-OES cihazı ile saptanmıştır.

100 ppm La, 0.625 μg Na^+ katyonu ve 1.275 μg SO_4^{2-} iyonu içeren sentetik karışımda La için ekstraksiyon verimi %59.5; 100 ppm La, 0.625 μg Na^+ katyonu ve 2.775 μg PO_4^{3-} anyonu içeren sentetik karışımdaki La ekstraksiyon verimi ise %69.5; ve 0.625 μg Ca^{2+} katyonu ile 1.075 μg Cl^- iyonlarını içeren sentetik karışımdaki La ekstraksiyon verimi %64.7 elde edilmiştir. Yapılan bu ön denemelerde %79.69 olan ekstraksiyon veriminin, La yanında farklı iyonlar bulunduğunda düştüğü görülmüştür.

Ancak lantanit minerallerinde lantan yanında farklı elementlerde bulunduğundan liç çözeltileri gibi meydana gelebilecek gerçek çözeltilerde birçok iyon mevcut olacaktır. Bu çalışmanın devamında böyle çözeltiler göz önüne alındığında alkali, toprak alkali, diğer nadir toprak elementleri ve toryum gibi etkilerinin de araştırılması gereken bir konudur.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, ekstraksiyon kromatografisinde kullanılmak üzere destek materyali olarak seçilen Clarcel DIT R üzerine organik çözücü olan Tri-n-oktil amin yüklenerek sabit faz oluşturulmuştur.

Bu tez çalışmasının birinci kısmında Clarcel DIT R üzerine La (III) için adsorpsiyon davranışları incelenmiştir.

- Alınan La tuzundan değişik konsantrasyonlarda lantan çözeltileri hazırlanarak Clarcel DIT R ile adsorpsiyonu araştırılmıştır. 10-125 ppm lantan konsantrasyon aralığında ve sabit sıcaklıkta elde edilen adsorpsiyon Langmuir ve D-R izotermlerine uymadığı, BET ve Freundlich izotermlerine uyduğu saptanmış ve adsorpsiyonun başlangıçta tek tabakalı olduğu daha sonra ise çok tabakalı adsorpsiyona geçtiği anlaşılmıştır. Freundlich adsorpsiyon denkleminden; deneysel olarak hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi K_F = 0.0084 L/g ve adsorpsiyon yoğunluğu olan n= 1.448 olarak bulunmuştur. BET adsorpsiyon izoterminden tek tabaka kapasitesi Q= 26.87×10^{-7} mol/g ve B= 96.15 olarak hesaplanmıştır.
- Termodinamik incelemeler sonucu La (III)' ün Clarcel DIT R üzerine adsorpsiyonu için adsorpsiyon entalpisi (ΔH^0)= -4.378 kJ/mol, entropi değişimi (ΔS^0)= 18.1 J/molK ve 20 ^{0}C' de serbest enerji (ΔG^0) = -9.75 kJ/mol olarak bulunmuş ve sıcaklığın artışıyla $\Delta G^{0,}$ nin daha büyük negatif değerlere ulaştığı saptanmış; ΔH^0 değerinden fiziksel adsorpsiyon olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Çalışmamızın ikinci kısmında TOA/sClarcel DIT R ile lantan ekstraksiyonunu etkileyen parametreler incelenmiş ve optimum koşullar saptanmıştır.

- Destek materyali olarak kullanılacak Clarcel DIT R silanlanarak hidrofob hale getirilerek yüklenmiş olan TOA/siklohekzan uygun bir amin tuzu oluşturmak amacıyla değişik konsantrasyonlardaki sülfürik asit çözeltileri ile ekstrakte edilmiştir. TOA ile dengede olan uygun asit konsantrasyonu 0.5M H_2SO_4 olarak bulunmuştur.
- TOA/sClarcel DIT R ile lantanın ekstraksiyonunda pH' ın etkisi, 1-5 arasında değişen pH aralıklarında incelenmiş ve ekstraksiyon veriminin pH 1, 2 ve 4' de en yüksek değere ulaştığı görülmüştür. Bu nedenle pH 0-2 aralığı ayrıca incelenmiştir. La ekstraksiyonu pH 0.75-1.75 arasında pek değişmemiş ancak pH 1.5' da maksimum değerini almıştır. Ekstraksiyon veriminin yüksek olduğu pH 1.5 optimum değer olarak saptanmıştır.
- 10–150 ppm arasındaki konsantrasyonlarda lantan içeren standart çözeltiler kullanılarak TOA/sClarcel DIT R ile lantan ekstraksiyonuna konsantrasyonun etkisi incelenmiş ve ekstraksiyon veriminin 10-100 ppm aralığında arttığı, 100 ppm' den sonraki konsantrasyonlarda ise düştüğü görülmüştür. Bu nedenle optimum lantan konsantrasyonu olarak 100 ppm seçilerek bundan sonraki denemelerde bu konsantrasyonda çalışılmıştır.

- %20-50 aralığındaki konsantrasyonlarda TOA' nın sClarcel DIT R üzerine yüklenme derecesi incelenmiştir Hidrofobik sClarcel DIT R' ye yüklenen TOA miktarının artması ile ekstraksiyon veriminde az da olsa artmalar görülmüş ve daha sonraki çalışmalarda ekonomik olmasından dolayı %40' lık TOA' lar kullanılmıştır.
- Etkileşim süresini incelemek üzere 15-360 dk zaman aralıklarında gerçekleştirilen ekstraksiyon denemelerinde ekstraksiyon veriminin 60 dk' ya kadar artış gösterdiği daha sonra sabit kaldığı ve 240 dk' dan sonra ise azaldığı görülmüştür. Çok kısa sürede yüksek ekstraksiyon verimi elde edilmiştir. Uygulanan prosesin ekonomik olması ve ekstraksiyon veriminin %78.77 olması nedeniyle 60 dk' lık karıştırma süresi optimum süre olarak alınmıştır.
- TOA/sClarcel DIT R lantan ekstraksiyonu, 4-40 ^{0}C arasındaki sıcaklıklarda incelenmiştir. 10 ile 40 ^{0}C arasında ekstraksiyon veriminin sıcaklığın artması ile azaldığı yani ekstraksiyonun bu sıcaklık aralıklarında ekzotermik karakterli olduğunu görülmüştür. Prosesin enerji bakımından ekonomikliği göz önüne alındığında optimum çalışma sıcaklığı oda sıcaklığına yakın olan 20 ^{0}C olarak alınmıştır. Ayrıca hesaplanan ΔG^0 değerinin negatif olması bu ekstraksiyonun kendiliğinden istemli olarak meydana geldiğini göstermektedir.
- TOA/sClarcel DIT R ile lantan ekstraksiyonunun, ortamda bulunan diğer iyonlar varlığında uygulanabilirliği araştırılmıştır. Farklı konsantrasyonlarda Na^+, SO_4^{2-}, PO_4^{3-}, Ca^{2+} ve Cl^- iyonlarını içeren lantan çözeltileriyle yaptığımız ekstraksiyon denemelerinde, TNOA/sClarcel DIT R üzerine lantanın başlangıçta %81.45 olan ekstraksiyon veriminin sülfatlı ortamda %69.5' e, fosfatlı ortamda ise %59.5' e düştüğü görülmüştür.
- Optimum koşullarda TOA/sClarcel DIT R ile lantan ekstraksiyon verimi %79.69±2.07 olarak bulunmuştur. Lantanit minerallerinin kimyasal oluşum analizleri bunların Tb, V, Zr, Hf, Fe, Sc, Sr, Ba, K ve Na elementlerini içerdiklerini göstermiştir. Daha sonra yapılacak çalışmalarda bu elementlerin varlığında lantanın ekstraksiyon verimi araştırılmalıdır. Ayrıca lantan diğer seryum grubu elementler gibi başlıca monazit ve bastnazit gibi mineraller içinde bulunmaktadır. Bu nedenle ileride yapılacak çalışmalarda hazırlanan bu destek materyalinin seryum, stronsiyum, neodyum ve toryum iyonlarının varlığındaki matriks bir karışımdan La^{3+}' ün ayrılmasının incelenmesi de çalışılmalıdır.

KAYNAKLAR

1. Akkaya, G., Uzun, İ., Güzel, F., Kinetics of the adsorption of reactive dyes by chitin, Dyes and Pigments, 73, 168-177, 2007.
2. Allen, S.J., Koumanova, B., Decolourisation of water/wastewater using adsorption, Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy, 40,3, 175-192, 2005.
3. Atkıns, P.W., Fizikokimya, Bilim Yayıncılık, Ankara, 849-858, 2001.
4. Atkıns, P., Paula, J.D., Atkıns' Physical Chemistry, Oxford University Press, 8 th Edition, 917-922, 2006.
5. Braun, T., Ghersini, G., Journal of Chromatography Library-Volume 2 Extraction Chromatography, Elsevier Scientific Publishing Company, New york, 1975.
6. Bukallah, S.B., Rauf, M.A., Alali, S.S., Removal of methylene Blue from aqueous solution by adsorption on sand, Dyes and Pigments, 74, 85-87, 2007.
7. Coppin, F., Berger, G., Bauer, A., Castet, S., Loubet, M., Sorption of lanthanides on smectite and kaolinite, Chemical Geology, 182, 57-68, 2002.
8. Czakis-Sulikowska, D., Pustelnik, N., Kuznik, B., Malinowska, A., Extraction studies on the formotion of L (III), Gd (III) and Lu (III) species with 5,7-dihalogeno derivatives of 8-hydroxyquinoline, Journal of Alloys and Compounds, 300-301, 234-237, 2000.
9. Dai, L.M., Minh, D.V., Hai, P.V., Solvent extraction of lanthanides with triisoamylphosphate and di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid from trichloroacetic acid and nitric acid solutions, Journal of Alloys and Compounds, 311, 46-52, 2000.
10. Donat, R., Akdoğan, A., Erdem E., Çetişli H., Thermodynamics of Pb^{+2} and Ni^{+2} Adsorption Onto Natural Bentonit From Aqueous Solutions, Journal of Colloid and Surface Science, 286, 43-52, 2005.
11. Erdem, E., Karapinar, N., Donat, R., The removal of heavy metal cations by natural zeolites, Journal of Colloid and Interface Science, 280, 309-314, 2004.
12. Erdem, E., Çölgeçen, G., Donat, R., The removal of textile dyes by diatomite earth, Journal of Colloid and Surface Science, 282, 314-319, 2005.
13. Eren, E., Afsin, B., Investigation Of a Basic Dye Adsorption From Aqueous Solution Onto Raw And Pre-treated Sepiolite Surfaces, Dyes and Pigments, 73, 162-177, 2007.
14. Gao, B., Jiang, P., An, F., Zhao, S., Ge, Z., Studies On The Surface Modification Of Diatomite With Polyethyleneimine And Trapping Effect Of The Modified For Phenol, Applied Surface Science, 250, 273-279, 2005.
15. Geist, A., Nitsch, W., Kim, J., On the kinetics of rare-earth extraction into D2EHPA, Chemical Engineering Science, 54, 1903-1907, 1999.
16. Greenwood, N.N., Earnshaw A., Chemistry of The Elements, Pergamon Pres Ltd., 1429-1449, 1984.

17. Hiçsönmez, Ü., 1998, Doktora Tezi, E.Ü. Nükleer Bilimler Enstitüsü, İzmir, (Danışman: Prof. Dr. M. Eral).
18. Jiang, Y., Shibayama, A., Liu, K., Fujita, Y., A hydrometallurgical process for extraction of lanthanum, yttrium and gadolinium from spent optical glass, Hydrometallurgy, 76, 1-9, 2005.
19. Kuşçu M., Endüstriyel Kayaçlar ve Mineraller, Süleyman Demirel Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Isparta, 154-159, 2001.
20. Levine I.N., ,Physical Chemistry, Third Edition, Mc Graw-Hill International Editions, 372-376**,** 1988.
21. Lo, T.C., Baird, H.I.M., Handbook of Solvent Extraction, Hanson, A Wiley-Interscience Publication, 110-120, 1983.
22. Majdan, M., Pikus, S., Gladysz-Plaska, A., Fuks, L., Zieba, E., Adsorption of light lanthanides on the zeolite a surface, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 209, 27-35, 2002.
23. Malkoç, E., Ni(II) Removal From Aqueous Solutions Using Cone Biomass Of Thuja Orientals, Journal of Hazardous Materials B137, 899-908, 2006.
24. Mor, S., Ravindra K., Bishnoi, N.R., Adsorption of chromium from aqueous solution by activated alumina and activated charcoal, Bioresource Technology, 98, 954-957, 200.
25. Morais, C.A., Ciminelli, V.S.T., Process development for the recovery of high-grade lanthanum by solvent extraction, Hydrometallurgy, 73, 237-244, 2004.
26. Nash, L.K., Jensen, P.M., Analytical-scale Separations of the Lanthanides: A Review of Techniques and Fundamentals, 1-23, 2000.
27. Oğuz, E., Equilibrium isotherms and kinetics studies fort he sorption of fluoride on light weight concrete materials, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 295, 258-263, 2007.
28. Onishi, O., Photometric Determination of Traces of Metals, Part IIA: Indıvıdual Metals, Aluminum to lithium, Fourth Edition, A Wiley-Interscience Publication, 3, 777-816, 1985.
29. Öztürk, N., Kavak, D., Adsorption of boron from aqueous solutions using fly ash: batch and column studies, Journal of Hazardous Materials B127, 81-88, 2005.
30. Palmieri, M.C., Volesky, B., Garcia Jr.,O., Biosorption of lanthanum using Sargassum Fluitans in batch system, Hydrometallurgy, 67, 31-36, 2002.
31. Rıtcey, G.M., Ashbrook, A.W, Solvent Extraction Principles and Applications to Process Metallurgy, Part II, Elsevier Scientific Publıshıng, 387-418, 1979.
32. Saleh, M.I., Ahmad, M., Darus, H., Solvent extraction of lanthanum (III), europium (III) and lutetıum (III) with fluorinated 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolones ınto chloroform, Talanta, 37, 7, 757-759, 1990.

33. Saleh, M.I., Bari, Md.F., Saad B., Solvent extraction of lanthanum (III) from acidic nitrate-acetato medium by Cyanex 272 in toluene, Hydrometallurgy, 63, 75-84, 2002.
34. Samchuk, A.I., Pilipenko, A.T:, Analytical Chemistry of Minerals, VNU Science Pres BV, 57-59, 1987.
35. Sarıiz, K., Nuhoğlu, İ., Endüstriyel Hammadde Yatakları ve Madenciliği, Anadolu Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Yayınları, Eskişehir, 87-105, 1992.
36. Sarıkaya, Y., Fizikokimya, Gazi Kitabevi, Ankara, 633-650, 2000.
37. Sato, T., Liquid-liquid extraction of rare-earth elements from aqueous acid solutions by acid organophosphorus compounds, Hydrometallurgy, 22, 121-140, 1989.
38. Shang, Q.K., Li, D.Q., Qi, J.X., Separation of scandium, yttrium and lanthanum in high-performance centrifugal partition chromatography with S-octyl phenyloxy acetic acid, Journal of Solid State Chemistry, 171, 358-361, 2003.
39. Skoog, A.D., West, D.M., Holler, F.J., Analitik Kimya Temelleri 2. cilt, Bilim Yayıncılık, 557-560, 1999.
40. Tahir, S.S., Ruf, N., Removal Of a Cationic Dye From Aqueous Solutions By Adsorption Onto Bentonite Clay, Chemosphere, 63, 1842-1848, 2006.
41. Topp, N.E., P.H.D.,F.R.I.C, Elsevier Publishing Company, 27-35, 1965.
42. Urbanski, T.S., Abbruzzese, C., Fornari, P., and Massidda, R., Liquid-liquid extraction of cerium (III) and lanthanum (III) from aqueous chloride solutions by SME 529, Hydrometallurgy, 28, 1-12, 1992.
43. Wang, Z.H., Ma, G.X., Lu, J., Liao, W.P., Li, D.Q., Separation of heavy rare earth elements with extraction resin containing 1-hexyl-4-ethyloctyl isopropylphosphonic acid, Hydrometallurgy, 66, 95-99, 2002.
44. Wasserman, S.R., Tao Yu-Tai., Whitesides M, Structure and reactivity of alkylsiloxane monolayers formed by reaction of alkyltricholorosilanes on silicon substrates, Langmuir, 5, 1074-1087, 1989.
45. Wu, Z., Gu, Z., Wang, X., Evans, L., Guo, H., Effects of organic acids on adsorption of lead onto montmorillonitr, goehite and humic acid, Environmental Pollution, 121, 469-475, 2003.
46. Wu, D., Niu C., Li, D., Bai, Y., Interfacial behavior of Cyanex 302 and kinetics of lanthanum extraction, Journal of Alloys and Compounds, 374, 442-446, 2004.
47. Yang, J.X., and Pin C., Separation of hafnium and zirconium from Ti-and Fe-rich geological materials by extraction chromatography, Anal. Chem., 71, 1706-1711, 1999.
48. Zamani, A.A., Yaftian, M.R., Solvent extraction of thorium, lanthanum and europium ions by bis(2-ethylhexyl)phosphoric acid using 2-nitrobenzo-18-crown-6 as ion size selective masking agent, Separation and Purification Technology, 40, 115-121, 2004.
49. www.maden.org.tr (28/05/2007).

50. www.geocities.com/mecakmak (25/11/2006).
51. www.wikipedia.gov.tr) (29/04/2007).
54.(http://www.chemicalland21.com/arokorhi/industrialchem/organic/TRIOCTYLAMINE.htm, 28/05/2006).

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı: Emine KEMİKLİOĞLU

Doğum Tarihi: 29 / 05 / 1981

Doğum Yeri: İzmir

ÖĞRENİM DURUMU

Lisans : Celal Bayar Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü (2000-2004)

Tezsiz Yüksek Lisans : Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Ortaöğretim Alan Öğretmenliği Fen ve Matematik Alanlar Eğitimi/ Kimya Öğretmenliği Tezsiz Yüksek Lisans Programı (2004-2006)

Tezli Yüksek Lisans: (2004-)Celal Bayar Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Fizikokimya Anabilim dalında hala devam ediyor.

Görevi : Celal Bayar Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Anabilim Dalında Tahsisli kadroda Araştırma Görevlisi