

**NADİR TOPRAK ELEMENTLERİNİN İYON DEĞİŞTİRİCİ
REÇİNELERLE AYRILMASINDA SODYUM TRİMETAFOSFATIN
YENİ BİR ELÜENT OLARAK İNCELENMESİ**

100687

DOKTORA TEZİ

Y. Kimyager Şana KUTUN

Enstitü No: 509950004012

100687

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 16 Aralık 1998

Tezin Savunulduğu Tarih : 12 Mart 1999

Tez Danışmanı

: Doç.Dr.Ayçiçek AKSELİ

Diğer Jüri Üyeleri

: Prof. Dr. Süleyman AKMAN

Prof. Dr. F.Bedia ERİM BERKER

Prof. Dr. Esma TÜTEM

Prof. Dr. Adnan AYDIN

MART 1999

ÖNSÖZ

Doktora çalışmalarım sırasında her zaman yanımda olan, beni ve çalışmalarımı sürekli destekleyen, tecrübelerinden ve bilgilerinden yararlandığım, Sayın Hocam, Doç. Dr. Ayçiçek AKSELİ'ye sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Florimetrik ölçümlerin yapılmasında sağladığı olanaklardan dolayı Prof. Dr. Yusuf YAĞCI'ya, tez çalışmalarımda kullandığım fraksiyon kollektörünü veren Prof. Dr. Çakıl Erk'e teşekkürlerimi sunuyorum.

Tez çalışmam sırasında elinden gelen her türlü yardımı büyük bir içtenlikle yapan Dr. Yener RAKICIOĞLU'na çok teşekkür ediyorum.

Ayrıca bu çalışmanın gerçekleşmesi için sağlanan maddi katkılardan dolayı, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü'ne ve TÜBİTAK Münir Bırsel Vakfı'na teşekkürlerimi sunarım.

Bu günlere gelmemdeki en büyük paya sahip olan aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

MART 1999

Şana KUTUN

İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR	v
TABLO LİSTESİ	vi
ŞEKİL LİSTESİ	vii
SEMBOL LİSTESİ	ix
ÖZET	x
SUMMARY	xv
1. GİRİŞ	1
2. TEORİK KISIM	4
2.1. Nadir Toprak Elementleriyle İlgili Genel Bilgiler	4
2.1.1. Nadir toprak elementlerinin tanımı	4
2.1.2. Nadir toprak elementlerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri	4
2.1.3. Nadir toprak elementlerinin kullanım alanları	5
2.2. Nadir Toprak Mineralleri	7
2.3. Kondanse Fosfatlar	8
2.4. İyon Değiştirici Reçineler	9
2.5. İyon Değişimi İşlemleriyle İlgili Genel Bilgiler	11
2.6. Gradient Elüsyonu	12
2.7. Bölünme Oranları	12
2.8. Metal İyonu ile Ligand Arasındaki İlişkiler	13
3. DENEYSEL KISIM	15
3.1. Kullanılan araç ve Gereçler	15
3.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler	15
3.3. Uygun Elüent Seçimi	17
3.3.1. Sodyum trimetafosfat sentezi	17
3.3.2. Potasyum Kurrol tuzu sentezi	17
3.3.3. Sodyum tetrametafosfat sentezi	17
3.3.4. Sonuç	20
3.4. Monazitten Nadir Toprak Elementlerinin Ayrılması	20
3.5. Floresans Spektrofotometresinin Kalibre Edilmesi	20
3.6. Nadir Toprak Elementlerinin Sodyum Trimetafosfat ile Katyon Değiştirici Reçineler Üzerinde Ayrılmasının İncelenmesi	22
3.6.1. Dowex 50 W-X8 reçinesinin hazırlanması	23
3.6.2. Nem tayini	23
3.6.3. Dengeye erişme süresinin belirlenmesi	24
3.6.4. Bölünme oranlarının saptanması	24
3.6.5. Sentetik bir karışımdaki nadir toprak elementlerinin ayrılması	27
3.6.6. Monazitten elde edilen nadir toprak elementlerinin ayrılması	28

3.6.7. Fraksiyonlardaki nadir toprak elementlerinin belirlenmesi	36
3.6.8. Nadir toprak elementlerinin kalitatif tayini	36
3.6.9. Nadir toprak elementlerinin kantitatif tayini	38
3.7. Nadir Toprak Elementlerinin Sodyum Trimetafosfat ile Dowex 1-X4 Reçinesi Üzerinde Ayrılmasının İncelenmesi	41
3.7.1. Reçinenin hazırlanması	41
3.7.2. Dengeye erişme süresinin belirlenmesi	42
3.7.3. Bölünme oranlarının saptanması	42
3.7.4. Monazitten elde edilen nadir toprak elementlerinin ve toryumun ayrılması	45
3.7.5. Nadir toprak elementleri ve toryumun kalitatif ve kantitatif tayini	50
3.8. Nadir Toprak Elementlerinin ve Toryumun Sodyum Trimetafosfat ile Dowex 2-X8 Reçinesi Üzerinde Ayrılmasının İncelenmesi	53
3.8.1. Reçinenin hazırlanması	53
3.8.2. Dengeye erişme süresinin belirlenmesi	53
3.8.3. Bölünme oranlarının saptanması	53
3.8.4. Monazitten elde edilen nadir toprak elementlerinin ve toryumun ayrılması	56
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	61
KAYNAKLAR	67
ÖZGEÇMİŞ	71

KISALTMALAR

α -HIB : α - hidroksiizobutirik asit
EDTA : Etilendiamintetraasetikasit
HPLC : Yüksek basınçlı likit kromatografisi
DVB : Divenilbenzen
IR : Infraret
Ln : Lantan
EtOH : Etil alkol



TABLO LİSTESİ

	<u>SayfaNo</u>
Tablo 2.1. Nadir toprak elementlerinin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	6
Tablo 2.2. Nadir toprak elementlerinin başlıca mineralleri	8
Tablo 3.1. Avusturalya monazitinin analizi	22
Tablo 3.2. Farklı konsantrasyonlardaki sodyum trimetafosfat çözeltilerinin Dowex 50 W - X8 reçinesine ait bölünme oranları	26
Tablo 3.3. Hazırlanan sentetik karışımda elüsyondan sonra bulunmuş olan nadir toprak elementlerinin başlangıçta alınanlara göre yüzdeleri	41
Tablo 3.4. Avusturalya monazitindeki nadir toprak elementlerinin kantitatif analizlerinin sonuçları	41
Tablo 3.5. Farklı konsantrasyonlardaki sodyum trimetafosfat çözeltilerinin Dowex 1-X4 reçinesine ait bölünme oranları	45
Tablo 3.6. Dowex 1- X4 reçinesi üzerinde elüsyondan sonra bulunan nadir toprak elementleri ve toryumun Tablo 3.4'deki değerlere göre yüzdeleri	50
Tablo 3.7. Farklı konsantrasyonlardaki sodyum trimetafosfat çözeltilerinin Dowex 2-X8 reçinesine ait bölünme oranları	55
Tablo 3.8. Dowex 2 -X8 reçinesi üzerinde elüsyondan sonra nadir toprak elementleri ve toryumun Tablo 3.4 'deki değerlere göre yüzdeleri ...	58

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>SayfaNo</u>
Şekil 2.1. Trimetafosfatın yapısı	9
Şekil 3.1. Gradient elüsyon cihazı: 1,4-elüsyon kapları, 2-cam boru, 3-üç ağızlı musluk ve puar, 5-manyetik karıştırıcı, 6-plastik boru, 7-peristaltik pompa, 8-iyon değiştirici reçine kolonu, 9-fraksiyon kollektörü	16
Şekil 3.2. Elde edilen sodyum trimetafosfatın IR spektrumu	18
Şekil 3.3. Elde edilen potasyum Kurrol tuzunun IR spektrumu	19
Şekil 3.4. Elde edilen sodyum tetrametafosfatın IR spektrumu	21
Şekil 3.5. Dowex 50 W - X8 reçinesinde lantan için dengeye erişme süresinin belirlenmesi	25
Şekil 3.6. Herbir lantanitten 0.05 meq alınarak hazırlanan sentetik karışımın, Dowex 50 W-X8 reçinesi üzerinde, 0.05-0.3 M sodyum trimetafosfat çözeltileriyle konsantrasyon gradienti uygulanmasıyla elde edilen elüsyon eğrileri; reçine kolonu 40 cm uzunluğunda ve 1.2 cm çapında, akış hızı 0.5 ml.dak ⁻¹	29
Şekil 3.7. Monazitten elde edilen 250 mg 'lık nadir toprak oksitleri karışımının, Dowex 50 W-X8 reçinesi üzerinde, 0.05-0.3 M sodyum trimetafosfat çözeltileriyle konsantrasyon gradienti uygulanmasıyla elde edilen elüsyon eğrileri; reçine kolonu 40 cm uzunluğunda ve 1.2 cm çapında, akış hızı 0.5 ml.dak ⁻¹	31
Şekil 3.8. Monazitten elde edilen 5 mg 'lık nadir toprak oksitleri karışımının, Dowex 50 W - X8 reçinesi üzerinde, 0.1 M sodyum trimetafosfat çözeltisiyle elüsyonuna ait eğriler; reçine kolonu 25 cm uzunluğunda ve 0.5 cm çapında, akış hızı 2 ml.dak ⁻¹	32
Şekil 3.9. Monazitten elde edilen 5 mg 'lık nadir toprak oksitleri karışımının, Dowex 50 W - X8 reçinesi üzerinde, ilk 46 ml 0.1 M, sonra 0.05-0.1 M sodyum trimetafosfat çözeltileriyle konsantrasyon gradienti uygulanmasıyla elde edilen elüsyon eğrileri; reçine kolonu 25 cm uzunluğunda ve 0.5 cm çapında, akış hızı 2 ml.dak ⁻¹	34
Şekil 3.10. Monazitten elde edilen 5 mg 'lık nadir toprak oksitleri karışımının, Dowex 50 W-X8 reçinesi üzerinde, 0.3-0.1 M sodyum trimetafosfat çözeltileriyle konsantrasyon gradienti uygulanmasıyla elde edilen elüsyon eğrileri; reçine kolonu 25 cm uzunluğunda ve 0.5 cm çapında, akış hızı 2 ml.dak ⁻¹	35
Şekil 3.11. Morinin yapısı	36
Şekil 3.12. Nadir toprak elementleri ve toryum için oluşturulan kalibrasyon doğruları	40

Şekil 3.13.	Dowex 1 - X4 reçinesinde lantan için dengeye erişme süresinin belirlenmesi	43
Şekil 3.14.	Monazitten elde edilen 250 mg'lık nadir toprak oksitleri karışımının, Dowex 1- X4 reçinesi üzerinde, ilk 196 ml 7.10^{-3} M, sonra 7.10^{-3} - 0.01 M sodyum trimetafosfat çözeltileriyle konsantrasyon gradienti uygulanmasıyla elde edilen elüsyon eğrileri; reçine kolonu 40 cm uzunluğunda ve 1.2 cm çapında, akış hızı 2 ml.dak ⁻¹	47
Şekil 3.15.	Monazitten elde edilen 5 mg'lık nadir toprak oksitleri karışımının, Dowex 1 - X4 reçinesi üzerinde, ilk 21 ml 7.10^{-3} M, sonra 7.10^{-3} - 0.01 M sodyum trimetafosfat çözeltileriyle konsantrasyon gradienti uygulanmasıyla elde edilen elüsyon eğrileri; reçine kolonu 25 cm uzunluğunda ve 0.5 cm çapında, akış hızı 2 ml.dak ⁻¹	49
Şekil 3.16.	Monazitten elde edilen 5 mg'lık nadir toprak oksitleri karışımının, Dowex 1- X4 reçinesi üzerinde, 7.10^{-3} M ve 0.01 M sodyum trimetafosfat çözeltileriyle konsantrasyon gradienti uygulanmasıyla elde edilen elüsyon eğrileri; reçine kolonu 25 cm uzunluğunda ve 0.5 cm çapında, akış hızı 2 ml.dak ⁻¹	51
Şekil 3.17.	Monazitten elde edilen 5 mg'lık nadir toprak oksitleri karışımının, Dowex 1 - X4 reçinesi üzerinde, ilk 12 ml 7.10^{-3} M, sonra 7.10^{-3} - 0.01 M sodyum trimetafosfat çözeltileriyle konsantrasyon gradienti uygulanmasıyla elde edilen elüsyon eğrileri; reçine kolonu 25 cm uzunluğunda ve 0.5 cm çapında, akış hızı 2 ml.dak ⁻¹	52
Şekil 3.18.	Dowex 2 - X8 reçinesinde lantan için dengeye erişme süresinin belirlenmesi	54
Şekil 3.19.	Monazitten elde edilen 250 mg'lık nadir toprak oksitleri karışımının, Dowex 2- X8 reçinesi üzerinde, ilk 193 ml 7.10^{-3} M, sonra 7.10^{-3} - 0.01 M sodyum trimetafosfat çözeltileriyle konsantrasyon gradienti uygulanmasıyla elde edilen elüsyon eğrileri; reçine kolonu 40 cm uzunluğunda ve 1.2 cm çapında, akış hızı 2 ml.dak ⁻¹	57
Şekil 3.20.	Monazitten elde edilen 5 mg'lık nadir toprak oksitleri karışımının, Dowex 2 - X8 reçinesi üzerinde, ilk 23 ml 7.10^{-3} M, sonra 7.10^{-3} - 0.01 M sodyum trimetafosfat çözeltileriyle konsantrasyon gradienti uygulanmasıyla elde edilen elüsyon eğrileri; reçine kolonu 25 cm uzunluğunda ve 0.5 cm çapında, akış hızı 2 ml.dak ⁻¹	59
Şekil 3.21.	Monazitten elde edilen 5 mg'lık nadir toprak oksitleri karışımının, Dowex 2 - X8 reçinesi üzerinde, ilk 15 ml 7.10^{-3} M, sonra 7.10^{-3} - 0.01 M sodyum trimetafosfat çözeltileriyle konsantrasyon gradienti uygulanmasıyla elde edilen elüsyon eğrileri; reçine kolonu 25 cm uzunluğunda ve 0.5 cm çapında, akış hızı 2 ml.dak ⁻¹	60

SEMBOL LİSTESİ

K_d : Bölünme oranı

V : İncelenen elementin elüsyon sırasında geldiği pik maksimumuna karşı gelen hacim

V_o : Reçine tanecikleri arasındaki boşluklardaki sıvı hacmi

I_o : Dengeden önceki çözeltilerin floresans şiddeti

I : Dengeden sonraki çözeltilerin floresans şiddeti



NADİR TOPRAK ELEMENTLERİNİN İYON DEĞİŞTİRİCİ REÇİNELERLE AYRILMASINDA SODYUM TRİMETAFOSFATIN YENİ BİR ELÜENT OLARAK İNCELENMESİ

ÖZET

Atom numarası 57'den 71'e kadar olan elementlerin oluşturduğu grup lantanitler olarak tanımlanır. Atom numarası 21 olan skandiyum ve atom numarası 39 olan yitriyum lantanitlere benzer özellikler gösterirler ve tabiatta da onlarla bir arada bulunurlar. Skandiyum ve yitriyumla birlikte lantanitler nadir toprak elementleri olarak isimlendirilirler.

Nadir toprak elementlerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri çok benzerdir. Bu benzerlik elektronik konfigürasyonlarından kaynaklanmaktadır. Nadir toprakların normal oksidasyon kademesi son yörüngedeki üç elektronun uzaklaştırılmasıyla elde edilen +3 değerlikli haldir. Lantan $[Xe] 5d^1 6s^2$ elektronik konfigürasyonuna sahiptir. İyonların elektronik konfigürasyonları 4f orbitallerinin dolması ile elde edilir.

Lantanitlerin kimyasal özelliklerinin son derece benzer olmasından dolayı, karışımlardan bu elementleri tek tek ayırmak ve saptamak oldukça zordur.

1947'de, J.Am.Chem.Soc.'de, nadir toprak elementlerinin iyon değişimi metoduyla ayrılmalarına ait ilk çalışmalar yayınlanmıştır. Laktat, sitrat, EDTA, α -hidroksiizobutirik asit (α -HIBA) gibi farklı kompleks yapıcı reaktifler elüent olarak incelenmiştir. Bunların içinde en iyi olarak α -HIBA bulunmuştur. Elüent olarak α -HIBA'nın kullanıldığı birçok yayın vardır. Başlangıçta, ayrılma süreleri oldukça uzundu. Örneğin, Zeligman fisyon ürünlerinden elde edilen 10 nadir toprak elementini 32 saatte ayırdı. Sonraki yıllarda ayrılma süreleri kısaltılmaya çalışıldı. Wish ve Foti, 8 nadir toprak elementini pH gradienti uygulayarak 5.5 saatte ayırdılar. Campbell, 14 lantaniti basınçlı iyon değişim kromatografisi kullanarak 1-2 saatte ayırmaya çalıştı. Ancak bazı girişimler meydana geldi. Daha sonraları Elchuk ve Cassidy α -HIBA ile HPLC kullanarak μg miktarındaki lantanitleri 20 dakikadan daha kısa sürede ayırdılar. Nadir toprakların ayrılması için anyon değişim elüsyonu da kullanılmaktadır. Marcus ve Nelson, 6 nadir toprak elementini lityum nitrat çözeltileriyle konsantrasyon gradienti uygulayarak 7 saatte ayırdılar. Elementler arasında bazı girişimler meydana geldi. Usuda ve Magara 5 nadir toprak elementini nitrik asit-metil alkol ortamında 2.5 saatte ayırdılar. Al-Shawi ve Dahl, bir magnezyum alaşımındaki La, Ce, Pr ve Nd'ü α -HIBA ile, iyon kromatografisi kullanarak ayırmayı başardılar.

Lantanitler hem bilimsel alanda, hem de endüstride her geçen gün daha da önem kazanmaktadır.

Bu çalışmada, nadir toprak elementlerinin birbirlerinden ayrılmasında bazı kondanse fosfatların yeni bir elüent olarak kullanılıp, kullanılamayacağı incelenmiştir. Bu amaçla, Graham tuzu, sodyum tripolifosfat, potasyum Kurrol tuzu, sodyum trimetafosfat ve sodyum tetrametafosfat incelendi. Yeni bir elüent olarak yalnızca sodyum trimetafosfatın kullanılabileceği bulundu. Çünkü, sodyum trimetafosfat nadir toprak elementleriyle çözünür kompleksler oluşturdu. Diğer kondanse fosfatlar ise çökelti oluşturdu.

Sodyum trimetafosfat çözeltileri $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'un çözülmesiyle hazırlandı. Anhidrit sodyum trimetafosfat sodyum hekzametafosfatın ısıtılmasıyla elde edildi. $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ anhidrit tuzdan elde edildi.

İlk olarak, Dowex 50 W-X8 reçinesinde lantan için dengeye erişme süresinin 4 saat olduğu bulundu. Bölünme oranları ayırımların ne şekilde gerçekleşeceğinin belirlenmesinde son derece önemli parametrelerdir. Bu yüzden, 15 nadir toprak elementinin ve toryumun bölünme oranları 3 farklı tip reçine için de (kuvvetli asidik kation değiştirici Dowex 50 W-X8, 200-400 mesh, kuvvetli bazik anyon değiştiriciler Dowex 1-X4, 200-400 mesh ve Dowex 2-X8, 200-400 mesh) sodyum trimetafosfatın farklı konsantrasyonlarıyla çalışılarak belirlendi.

Bölünme oranları, toplam reçine kapasitesine oranını gösteren $q=0.4$ için belirlendi. Reçinenin 0.5 g'ı ağız kapalı cam bir kaba konuldu. Katyonun uygun miktarını içeren, bilinen konsantrasyondaki elüentin 50 ml'si eklendi. Kap mekanik karıştırıcıda, oda sıcaklığında 15 saat süreyle çalkalamaya bırakıldı. Dengeden önceki ve sonraki çözeltilerin floresans şiddetleri uygun reaktifler kullanılarak ölçüldü. Aşağıdaki bağıntıdan yararlanılarak bölünme oranları, K_d hesaplandı:

$$K_d = \frac{I_0 - I}{I} \times \frac{\text{ml çözelti}}{\text{g kuru reçine}}$$

I_0 ve I dengeden önceki ve sonraki çözeltilerin floresans şiddetlerini göstermektedir.

Elüsyondan önce, reçine birkaç kez saf su ile yıkandı, her seferinde ince tanecikler uzaklaştırıldı. Yıkanmış reçine bir gece suda bekletildikten sonra, su dolu kolona transfer edildi. Elüent ile kolonda dengeye getirildi. Örnek çözeltisi reçine kolonunun üzerine eklendi. Reçine kolonunun üst kısmında absorblanan örnek elue edildi. Fraksiyonların uygun hacimleri florimetrik ölçümler için toplandı.

Herbir lantanitten 0.05 meq içeren sentetik karışımın yaklaşık 3.5 ml'lik çözeltisi hazırlandı. Örnek sulu çözelti halinde Dowex 50 W-X8 reçinesini içeren kolona eklendi. Lantanitler 0.05-0.3 M sodyum trimetafosfat çözeltileriyle konsantrasyon gradienti uygulanarak 0.5 ml.dak⁻¹ 'lık bir akış hızı ile elüe edildi. Bütün lantanitler birbirlerinden ayrıldı, ancak Lu-Yb-Tm arasında küçük bir girişim meydana geldi.

Bu elüsyon işleminin monazitten nadir toprak elementlerinin ayrılması için monazit örneğine uygulanması ilginç görüldü.

Nadir toprak elementleri bir Avustralya monazitinden benzoik asit metodu ile oksitleri halinde elde edildi.

Avustralya monazitinden hazırlanan nadir toprak oksitleri karışımının 250 mg'ı seyreltik HNO_3 'de ısıtılarak çözüldü. Seryum H_2O_2 ile indirgendi. Bu çözelti kuruluğa kadar buharlaştırıldı. 0.5 ml HCl eklenerek ikinci kez buharlaştırma yapıldı. Örnek sulu çözelti halinde Dowex 50 W-X8 reçinesini içeren kolonun üst kısmına transfer edildi. Elüsyon 0.05-0.3 M sodyum trimetafosfat çözeltileriyle konsantrasyon gradienti uygulanarak, 0.5 ml.dak⁻¹'lık akış hızı ile gerçekleştirildi. Bütün nadir toprak elementlerinin birbirlerinden tamamen ayrılması için 728 ml elüent kullanıldı.

Monazitten elde edilen nadir toprak oksitleri karışımının 5 mg'lık çözeltisi aynı reçineyi içeren küçük kolonun üst kısmına benzer şekilde transfer edildi. Nadir toprak elementleri 0.1 M sodyum trimetafosfat ile 2 ml.dak⁻¹'lık akış hızı ile elüe edildi.

Bu elüsyon ve bölünme oranları göz önünde bulundurularak, daha kısa sürede iyi bir ayırım elde edebilmek için yeni bir elüsyon yapıldı.

Yeniden 5 mg'lık örnek çözeltisi alındı. Bu elüsyonun ilk kısmında 46 ml 0.1 M sodyum trimetafosfat çözeltisi kullanıldı. Yitrium da elüe edildikten sonra 0.1-0.3 M sodyum trimetafosfat çözeltileriyle konsantrasyon gradienti uygulandı.

Bu elüsyonlardan elde edilen eğriler ve bölünme oranları üzerinde düşünülerek aynı miktar örnek ile yeni bir elüsyon yapılmasına karar verildi. Başlangıçtan itibaren 0.1-0.3 M sodyum trimetafosfat çözeltileriyle konsantrasyon gradienti uygulandı. Akış hızı 2 ml.dak⁻¹ olacak şekilde ayarlandı. Bütün nadir toprak elementleri ve toryum 23.5 dakikada birbirlerinden ayrıldı.

Kuvvetli kompleks yapıcı reaktiflerin kullanılmasıyla nadir toprak elementlerinin anyonik kompleksleri oluşturulmaktadır. Bu koşullar altında, nadir toprak elementleri anyon değiştirici reçinelerle de birbirlerinden ayrılabilir. Sodyum trimetafosfat da oldukça kuvvetli bir kompleks yapıcı reaktiftir.

Çalışmanın bu kısmında, nadir toprak elementlerinin birbirlerinden ayrılmaları sodyum trimetafosfat ortamında, Dowex 1-X4 kuvvetli bazik anyon değiştirici reçinesi üzerinde incelendi. Dengeye erişme süresi üç saat olarak belirlendi. Bölünme oranları $3 \cdot 10^{-3}$ M, $5 \cdot 10^{-3}$ M, $7 \cdot 10^{-3}$ M ve 0.01 M sodyum trimetafosfat konsantrasyonları için belirlendi. Avustralya monazitten hazırlanan nadir toprak oksitleri karışımının 5 mg'ı alındı ve yukarıda tanımlandığı gibi çözüldü. Sonra, örnek 3 ml $3 \cdot 10^{-3}$ M sodyum trimetafosfat çözeltisi ile alınarak Dowex 1-X4 reçinesini içeren küçük kolonun üzerine eklendi. Elüsyonun başlangıcında $7 \cdot 10^{-3}$ M sodyum trimetafosfat kullanıldı. 21 ml eflüent alındıktan sonra, elüsyon $7 \cdot 10^{-3}$ - 0.01 M sodyum trimetafosfat çözeltileriyle konsantrasyon gradienti uygulanarak gerçekleştirildi. Akış hızı 2 ml.dak⁻¹ olacak şekilde ayarlandı.

Elüsyon süresini kısaltabilmek amacıyla yeni bir elüsyon yapıldı. Aynı miktar örnek alındı. Başlangıçtan itibaren $7 \cdot 10^{-3}$ - 0.01 M sodyum trimetafosfat çözeltileriyle konsantrasyon gradienti uygulandı. Ancak, La, Ce ve Pr arasında bir girişim oluştu. Piklerin daha iyi dağılımını sağlamak amacıyla diğer bir elüsyon yapıldı.

Örneğin yine aynı miktarı alındı. Elüsyonun başlangıcında 7.10^{-3} M sodyum trimetafosfat kullanıldı. 12 ml eflüent alındıktan sonra, 7.10^{-3} - 0.01 M sodyum trimetafosfat çözeltileriyle konsantrasyon gradienti uygulandı. Elüsyon 53 ml eflüent ile 26.5 dakikada tamamlandı. Akış hızı 2 ml.dak⁻¹ olacak şekilde ayarlandı. Herhangi bir girişim olmadı.

Aynı elüsyon işlemi, Avustralya monazitinden elde edilen nadir toprak oksitleri karışımının 250 mg'ına uygulandı. Elüsyonun ilk kısmında 7.10^{-3} M sodyum trimetafosfat kullanıldı. 196 ml eflüent alındıktan sonra, elüsyon 7.10^{-3} - 0.01 M sodyum trimetafosfat çözeltileriyle konsantrasyon gradienti uygulanarak sürdürüldü. Bütün nadir toprak elementleri birbirlerinden tamamen ayrıldı.

Bu elüsyon işleminin, nadir toprak elementlerinin birbirlerinden ayrılmaları için, Dowex 2-X8 reçinesine uygulanması ilginç bulundu.

Dengeye erişme süresi dört saat olarak belirlendi. Bölünme oranları 3.10^{-3} M, 5.10^{-3} M, 7.10^{-3} M ve 0.01 M sodyum trimetafosfat ortamlarında belirlendi. Avustralya monazitinden hazırlanan nadir toprak oksitleri karışımının 250 mg'ı alındı ve çözüldü. Örnek yaklaşık 5 ml 3.10^{-3} M sodyum trimetafosfat çözeltisi ile alınarak Dowex 2-X8 reçinesini içeren büyük kolonun üzerine eklendi. Elüsyonun başlangıcında 7.10^{-3} M sodyum trimetafosfat çözeltisi kullanıldı. 193 ml eflüent alındıktan sonra, elüsyon 7.10^{-3} - 0.01 M sodyum trimetafosfat çözeltileriyle konsantrasyon gradienti uygulanarak sürdürüldü. Akış hızı 2 ml.dak⁻¹ olacak şekilde ayarlandı. Bütün nadir toprak elementleri ve toryumun birbirlerinden tamamen ayrılması için 578 ml eflüent kullanıldı. Birbirlerinden tamamen ayrıldılar.

Sonra, Avustralya monazitinden hazırlanan nadir toprak oksitleri karışımının 5 mg'ı alındı ve benzer şekilde çözüldü. Örnek yaklaşık 3 ml 3.10^{-3} M sodyum trimetafosfat çözeltisi ile alındı ve Dowex 2-X8 reçinesini içeren küçük kolonun üzerine eklendi. Elüsyonun ilk kısmında 7.10^{-3} M sodyum trimetafosfat çözeltisi kullanıldı. 23 ml eflüent alındıktan sonra, 7.10^{-3} - 0.01 M sodyum trimetafosfat çözeltileriyle konsantrasyon gradienti uygulandı. Elüsyon süresini kısaltabilmek için aynı miktar örnek ile diğer bir elüsyon gerçekleştirildi. İlk 15 ml 7.10^{-3} M sodyum trimetafosfat çözeltisi kullanıldıktan sonra, 7.10^{-3} - 0.01 M sodyum trimetafosfat çözeltileriyle konsantrasyon gradienti uygulandı. Akış hızı 2 ml.dak⁻¹ olacak şekilde ayarlandı. Ayrılımlar herhangi bir girişim olmaksızın, iyi bir şekilde gerçekleşti.

Elüe edilen fraksiyonlardaki elementler morin kullanılarak spektrofotometrik olarak belirlendi. Herbir nadir toprak elementinin kalitatif tayini uygun florimetrik reaktifler kullanılarak yapıldı. Nd, Ho, Er ve Yb için uygun florimetrik reaktif bulunamadığı için, bu elementler okzalik asit ile eluattan çöktürüldü. Bu okzalik çökeltilerinin kızdırılmasıyla nadir toprak oksitleri elde edildi ve oksitlerinin renklerinden yararlanılarak kalitatif tayinleri yapıldı. Fraksiyonlardaki herbir elementin kantitatif tayini ise morin ile kalibrasyon eğrilerinden yararlanılarak yapıldı.

Sonuç olarak, sodyum trimetafosfat oda sıcaklığında nadir toprak elementlerinin ve toryumun birbirlerinden ayrılmasında kullanılabilecek son derece uygun, yeni bir elüenttir. Diğer elüentlere göre birçok avantaja sahiptir. Elüsyon pikleri dar ve simetriktir. Kuyruk etkisi çok azdır ve girişim söz konusu değildir. Dy ve Y iyi bir

şekilde ayrılmaktadır. Eluattan sodyum trimetafosfatı uzaklaştırmak mümkündür. Ayrılma süresi diğer bilinen metodlardan daha kısadır.



INVESTIGATION OF SODIUM TRIMETAPHOSPHATE AS A NEW ELUTING AGENT FOR THE SEPARATION OF RARE EARTH ELEMENTS BY ION EXCHANGE RESINS

SUMMARY

Lanthanides are defined as the group of elements from atomic numbers 57 to 71. Scandium, atomic number 21 and yttrium, atomic number 39, have similar properties to the lanthanides and they occur in nature together with them. The lanthanides with together scandium and yttrium are named as the rare earth elements.

The chemical and physical properties of the rare earth elements are very similar. Such similarity of the rare earth elements is due to the configuration of their outer electron shells. The normal oxidation state of rare earths is the tri-positive state created by removal of the three outer electrons. Lanthanum has an electronic configuration $[\text{Xe}]5d^1 6s^2$. The resulting electronic configuration for the ions would then favor the 4f shell filling consecutively from one to fourteen.

Since the chemical properties of the lanthanides are very similar, it is difficult and important to separate and determine individual rare earth elements in their mixtures.

In 1947, some papers about the separations of the rare earth elements by ion exchange methods were published in the J. Am. Chem. Soc. Since this date different complexing agents have been investigated as eluents like lactate, citrate, EDTA and α -hydroxyisobutyrate (α -HIBA). It was found that α -HIBA is the best between them. There is a number of publications using α -HIBA as eluent. At the beginning, separation times were very long. For example, Zeligman separated ten rare earth elements obtained from fission product in about 32 hours. During the subsequent years the attempts have been made to reduce the separation times. Wish and Foti separated eight rare earth elements in 5.5 hours with pH gradient elution. Campbell separated 14 lanthanides in 1 to 2 hours with pressurized ion exchange chromatography, but some band overlap occurred for this separation. Afterwards using high pressure liquid chromatographic separations (HPLC) with α -HIBA, Elchuk and Cassidy achieved less than 20 minutes separation time for μg amount lanthanides. Anion exchange elution has also been employed for the separation of the rare earths. Marcus and Nelson separated six rare earth elements in 7 hours with concentration gradient elution of lithium nitrate solutions. The elements eluted in reasonably sharp bands though with some overlapping. Usuda and Magara separated 5 rare earth elements in 2.5 hours in nitric acid-methyl alcohol media. Al-Shawi and Dahl managed to separate La, Ce, Pr and Nd in magnesium alloys in 14 min. with α -HIBA using ion chromatography coupled to a post-column detection system.

The lanthanides have become more and more important in science and industry. Therefore they have found an increasing interest.

In this study, it has been examined some condensed phosphate as the new eluting agents for the separation of the rare earth elements. For this purpose Graham's salt, sodium tripolyphosphate, potassium Kurrol's salt, sodium trimetaphosphate and sodium tetrametaphosphate have been investigated. It has only been found that sodium trimetaphosphate can be use as an eluting agent. Because sodium trimetaphosphate has formed soluble complexes with rare earth elements. Other condensed phosphates have formed precipitates.

Sodium trimetaphosphate solutions were prepared by dissolving $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Anhydrous sodium trimetaphosphate was obtained by heating sodium hexametaphosphate. $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ was prepared from anhydrous salt.

Firstly, the establishment time of the equilibrium was found four hours. Systematically compiled data on ion exchange equilibrium distribution coefficients are very useful for planning separations. Therefore, distribution coefficients of 15 rare earth elements and thorium have been determined regarding different concentrations of sodium trimetaphosphate on 3 different type of resins (strongly acidic cation exchanger Dowex 50 W-X8, 200-400 mesh, strongly basic anion exchangers Dowex 1-X4, 200-400 mesh and Dowex 2-X8, 200-400 mesh).

The distribution coefficients were determined as total amount of cation to total resin capacity ratio $q = 0.4$. The portion (0.5 g) of resin was transferred into a glass stoppered flask. Then 50 ml of eluent at known concentration and containing convenient amount of the cation was added. The flask was shaken in a mechanical shaker for 15 hours at room temperature. The fluorescence measurements with appropriate reagents were carried out before and after equilibrium in the solution. The distribution coefficients K_d is calculated by the following equation:

$$K_d = \frac{I_0 - I}{I} \times \frac{\text{ml of solution}}{\text{g of dry resin}}$$

where I_0 and I are the fluorescence intensities of the solution before and after equilibration with the resin.

Before elution, resin was washed several times with distilled water, each time the fine particles were decanted off. The washed resin was kept in water overnight then was transferred to the column in a water slurry. Subsequently it was equilibrated passing eluting solution through the column. The sample solution was then added to the top of the resin column which was previously rinsed with a small amount of water. The absorbed sample in the upper part of the resin column was eluted. The convenient volumes of fractions were taken for fluorometric measurements.

Approximately 3.5 ml of solution of synthetic mixture which contain 0.05 meq of each lanthanide element was prepared. The sample as aqueous solution was added to the column containing Dowex 50 W-X8 resin. Subsequently lanthanides were eluted using concentration gradient of 0.05 - 0.3 M sodium trimetaphosphate with flow rate of $0.5 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$. All lanthanides were separated from each other and there is only a little overlapping in Lu-Yb-Tm.

It was seemed interesting that this elution procedure apply to a monazite sample in order to recover the rare earth elements from monazite.

Rare earth elements were separated from an Australian monazite concentrate as the mixture of their oxides by conventional benzoic acid method.

250 mg of the mixture of rare earth oxides prepared from the Australian monazite was dissolved in dilute HNO_3 by heating. Cerium was then reduced with H_2O_2 by evaporating the obtained solution almost to the dryness. Afterwards it was reevaporated twice following the addition of 0.5 ml HCl . The sample as aqueous solution was transferred to the top of the resin column containing Dowex 50 W-X8 resin. The elution was performed using concentration gradient of 0.05 - 0.3 M sodium trimetaphosphate with flow rate of $0.5 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$. All the rare earth elements were separated completely from each other within 728 ml eluent.

The solution of 5 mg of the mixture of the rare earth oxides prepared from monazite as described above transferred to the top of the small column containing same resin. The rare earth elements were eluted using 0.1 M sodium trimetaphosphate with flow rate of $2 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$.

By considering the results of this elution and distribution coefficients, in order to obtain better separation in shorter time the following elutions were carried out.

The solution of 5 mg of the mixture of the rare earth oxides prepared similarly from monazite was taken again. In the first part of this elution 46 ml of 0.1 M sodium trimetaphosphate was used as eluent. After yttrium was eluted, elution was performed using concentration gradient of 0.1-0.3 M sodium trimetaphosphate.

Thinking over these elutions and distribution coefficients, another elution were carried out with the same amount of this sample in order to obtain shorter separation time. This time concentration gradient of 0.1-0.3 M sodium trimetaphosphate was used with flow rate $2 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ during the separation. All the rare earth elements and Th were separated in 23.5 minutes.

The use of strongly complexing agents results the formation of anionic complexes of the lanthanides. Under these conditions, the lanthanides may be separated by anion exchange.

In this part of this study Dowex 1-X4 strongly basic anion exchange resin was used for the separation of rare earth elements in sodium trimetaphosphate media. The attainment of the equilibrium was completed in three hours. Then the distribution coefficients were found in $3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $7 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ and 0.01 M sodium trimetaphosphate media. 5 mg of the mixture of rare earth oxides which was prepared from the Australian monazite were taken and dissolved as described above. Then, the sample was taken with 3 ml of $3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ sodium trimetaphosphate solution and was transferred to the top of the small column containing Dowex 1-X4 resin. In the first part of elution $7 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ sodium trimetaphosphate solution was used. After 21 ml effluent was taken, elution was performed using concentration gradient of $7 \cdot 10^{-3} - 0.01 \text{ M}$ sodium trimetaphosphate. A flow rate of $2 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ was used.

In order to obtain shorter elution time, by considering the distribution coefficients another elution was carried out. The same amount of sample was taken. In this elution, concentration gradient was used ($7 \cdot 10^{-3}$ - 0.01 M sodium trimetaphosphate) from the beginning to the end of elution procedure. La, Ce and Pr were overlapped some parts. Another elution was performed for better distribution of peaks.

The same amount of sample was taken again. In the first part of this elution, $7 \cdot 10^{-3}$ M sodium trimetaphosphate was used. After 12 ml effluent was taken, elution was performed using concentration gradient of $7 \cdot 10^{-3}$ - 0.01 M sodium trimetaphosphate. This elution was completed in 53 ml of eluent and in 26.5 minutes with flow rate of $2 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ and there was not any overlapping.

The same elution procedure was applied to the sample prepared similarly from 250 mg of the mixture of rare earth oxides obtained from the Australian monazite. In the first part of this elution $7 \cdot 10^{-3}$ M sodium trimetaphosphate was used. After 196 ml effluent was taken, elution was performed using concentration gradient of $7 \cdot 10^{-3}$ - 0.01 M sodium trimetaphosphate. All the rare earth elements were separated completely from each other.

It was found interesting to apply this elution procedure to the separation of the rare earth elements on Dowex 2-X8 resin.

The attainment of the equilibrium was completed in four hours. Then, the distribution coefficients were determined in $3 \cdot 10^{-3}$ M, $5 \cdot 10^{-3}$ M, $7 \cdot 10^{-3}$ M and 0.01 M sodium trimetaphosphate media. 250 mg of the mixture of rare earth oxides which was prepared from the Australian monazite were taken and dissolved as described above. The sample was taken with 5 ml of $3 \cdot 10^{-3}$ M sodium trimetaphosphate solution and was transferred to the top of the big column containing Dowex 2-X8 resin. At the beginning of the elution, $7 \cdot 10^{-3}$ M sodium trimetaphosphate solution was used. After 193 ml of effluent was taken, elution was performed using concentration gradient of $7 \cdot 10^{-3}$ - 0.01 M sodium trimetaphosphate. A flow rate of $2 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ was used. All the rare earth elements and thorium were eluted within 578 ml of effluent and they were separated completely from each other.

Then, 5 mg of the mixture of rare earth oxides which was prepared from the Australian monazite were taken and dissolved similarly. The sample was taken with 3 ml of $3 \cdot 10^{-3}$ M sodium trimetaphosphate solution and this was transferred to the top of the small column containing Dowex 2-X8 resin. In the first part of this elution, $7 \cdot 10^{-3}$ M sodium trimetaphosphate solution was used. After 23 ml of effluent was taken, concentration gradient of $7 \cdot 10^{-3}$ - 0.01 M sodium trimetaphosphate was applied. In order to obtain shorter separation time, another elution was carried out with the same amount of the sample. After 15 ml of $7 \cdot 10^{-3}$ M sodium trimetaphosphate was taken, elution was performed using concentration gradient of $7 \cdot 10^{-3}$ - 0.01 M sodium trimetaphosphate. A flow rate of $2 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ was used. The separations were very well and there was not overlapping.

The elements in the eluted fractions were defined by spectrofluorimetry using morin. The qualitative identification of individual rare earth elements were realized using appropriate fluorimetric reagents. Since the appropriate fluorimetric reagent was not found for Nd, Ho, Er and Yb they were precipitated from the eluate with oxalic acid.

The rare earth oxides were obtained by ignition of these oxalate precipitates and the elements were identified from the color of their oxides. The quantitative determination of each element in the fractions were also realized with morin using calibration curves.

As the conclusion, sodium trimetaphosphate is a very suitable new eluting agent for the separation of rare earth elements and thorium at room temperature. It has some advantages over the other eluting agents. The elution peaks are narrow and nearly symmetrical. The tailing effects are very small and there is no overlapping. Dy and Y are well separated. It is possible to recover sodium trimetaphosphate from eluate. Separation time is shorter than other known methods.



1. GİRİŞ

Nadir toprak elementleri, çok çeşitli endüstri dallarında uygulama alanı bulmaktadır ve her geçen gün kullanım alanları artmaktadır. Fiziksel ve kimyasal özelliklerinin son derece benzer olmasından dolayı, bu elementlerin birbirlerinden ayrılmaları ve tayinleri oldukça zordur. Ancak, her bir nadir toprak elementinin özel kullanım alanları bulması, birbirlerinden ayrılmalarını daha da zorunlu bir hale getirmiştir.

Başlangıçta, nadir toprak elementlerinin birbirlerinden ayrılmaları için, fraksiyonlu kristalizasyon, fraksiyonlu çöktürme, fraksiyonlu süblimasyon ve solvent ekstraksiyonu gibi yöntemler kullanılmıştır. Ancak, bu yöntemler, işlemlerin çok sayıda tekrarlanmasını gerektirdiği için, pek çok zaman kaybına neden olmaktadır. Daha sonraları, iyon değişimi teknikleri çok daha basit oluşları, çalışma koşullarının kontrol altında tutulabilirliği ve daha da önemlisi ürünlerin yüksek saflıkta elde edilmesi nedeniyle, bu yöntemlerin yerini almıştır.

Literatürde, nadir toprak elementlerinin katyon değiştirici ve anyon değiştirici reçinelerle ayrılmasıyla ilgili çok sayıda çalışma bulunmaktadır.

Nadir toprak elementlerinin katyon değiştirici reçinelerle ayrılmasında, ilk yayınlar 1947'de J.Am.Chem.Soc.'de görülmüştür. Bu tarihten itibaren, elüent olarak, grup halindeki ayırmalar için mineral asitler, her bir elementin ayrılması için α -HIB, EDTA, laktat, askorbik asit, sitrat gibi kompleks yapıcı birçok reaktif kullanılmıştır.

Zeligman, fisyon ürünlerinden elde edilen on nadir toprak elementini, elüent olarak α -HIB kullanarak yaklaşık 32 saatte ayırabilmiştir [1].

Wish ve Foti, 8 nadir toprak elementini, α -HIB ile pH gradienti uygulayarak 5.5 saatte ayırmışlardır [2].

Campbell, 14 nadir toprak elementini, α -HIB ile konsantrasyon gradienti uygulayarak,

1-2 saatte basınçlı iyon değişim kromatografisi ile ayırmıştır. Ancak, bazı girişimler meydana gelmiştir [3].

Chen ve arkadaşları, 7 nadir toprak elementini α -HIB ile pH gradienti uygulayarak, 27 saatte ayırmışlardır [4].

Elchuk ve Cassidy, μg miktardaki lantanit karışımlarını, α -HIB ile HPLC kullanarak 20 dakikadan daha az sürede ayırmayı başarmışlardır [5].

Rao ve Phatak, 6 nadir toprak elementini EDTA ile ayırmışlardır [6].

Das ve Bhattacharyya, 4 nadir toprak elementini elüent olarak askorbik asit kullanarak 6.5 saatte ayırmışlardır [7].

Weuster ve Specker, 8 nadir toprak elementini, elüent olarak diizopropil eter/tetrahidrofuran / HNO_3 (100:44:3) kullanarak, HPLC ile 35 dakikada ayırmışlardır [8].

Barkley ve arkadaşları, ng miktardaki nadir toprak elementleri karışımının ayırımını, α -HIB kullanarak, HPLC ile 16 dakikada tamamlamışlardır [9].

Maoliang ve arkadaşları, α -HIB ile gradient elüsyonu uygulayarak, fisyon ürünlerinden elde edilen 7 nadir toprak elementini yaklaşık 7 saatte ayırmışlardır [10].

Tielroy ve arkadaşları, μg miktardaki lantanitlerin ayırımını, α -HIB ile, HPLC kullanarak 24 dakikadan daha fazla sürede tamamlamışlardır [11].

Elbanowski ve arkadaşları, nadir toprak elementlerinin ikili karışımlarını tiron ile ayırmışlardır [12].

Nadir toprak elementlerinin birbirlerinden ayrılmasında katyon değiştirici reçineler kadar, anyon değiştirici reçineler de kullanılmaktadır. Bunlar için aşağıdaki örnekler verilebilir.

Danon nitrik asit ortamında toryum ve praseodyumu birbirinden ayırmıştır [13].

Marcus ve Nelson, 6 nadir toprak elementini lityum nitrat çözeltileriyle konsantrasyon

gradienti uygulayarak 7 saatte ayırmışlardır. Fakat, bazı girişimler meydana gelmiştir [14].

Korkish ve arkadaşları, nitrik asit-alkol ortamında, nadir toprak elementlerinin diğer elementlerden, özellikle de toryum ve uranyumdan ayrılma koşullarını incelemişlerdir [15].

Ki-Won Cha ve arkadaşları, monazitten elde edilen 6 nadir toprak elementini EDTA ile ayırmaya çalışmışlardır. Ancak, herbir element birbirinden tamamen ayıramamış, bir takım girişimler meydana gelmiştir [16].

Usuda ve Magara, 5 nadir toprak elementini nitrik asit-metanol ile 2.5 saatte ayırmışlardır [17].

Al-Shawi ve Dahl, bir magnezyum alaşımından La, Ce, Pr ve Nd' u, elüent olarak α -HIB kullanarak iyon kromatografi cihazı ile 14 dakikada ayırmışlardır [18].

Bruzzoniti ve arkadaşları, 13 nadir toprak elementini, okzalik asit ve diglikolik asit ile konsantrasyon gradienti uygulayarak ve iyon kromatografi cihazı kullanarak 25 dakikada ayırmışlardır [19].

Bu çalışmada, sodyum trimetafosfat, nadir toprak elementlerinin hem katyon değiştirici, hem de anyon değiştirici reçinelerle birbirlerinden ayrılma ve yeni bir elüent olarak incelenmiştir.

2. TEORİK KISIM

2.1. NADİR TOPRAK ELEMENTLERİYLE İLGİLİ GENEL BİLGİLER

2.1.1. Nadir Toprak Elementlerinin Tanımı

Periyodik tabloda 57 atom nolu lantandan başlayarak 71 atom nolu lutesyumu da içine alan, 15 elementten oluşan gruba lantanitler adı verilmektedir. Genellikle aynı minerallerde bir arada bulunduklarından ve kimyasal özelliklerinin de son derece benzer olmasından dolayı 21 atom nolu skandiyum ve 39 atom nolu yitrium da bu grubun içerisinde incelenmektedir. Lantanitlere skandiyum ve yitriumla birlikte nadir topraklar denilmektedir. Bu tanım 1968'de IUPAC tarafından yapılmıştır [20].

Nadir toprak elementleri kendi aralarında 2 grup halinde incelenmektedirler. 57-63 atom nolu La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm ve Eu serik grup veya hafif nadir toprak elementleri olarak, 64-71 atom nolu Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y ve Sc da yitrik grup veya ağır nadir toprak elementleri olarak isimlendirilmektedir. Serik ve yitrik grup terimleri herbir grupta bulunan ana elementlerden türetilmiştir. Hafif ve ağır nadir toprak elementleri terimleri ise atom ağırlıklarına bağlı olarak türetilmiştir. Skandiyum atom ağırlığı düşük olmasına rağmen, kimyasal özelliklerinin lutesyuma daha çok benzemesinden dolayı ağır nadir toprak elementleri grubuna dahil edilmiştir. Y da benzer nedenle bu grupta incelenmektedir [21].

Prometyum doğada bulunmamaktadır. Radyoaktif çalışmalarda ortaya çıkmakta ve radyoaktif yöntemlerle elde edilebilmektedir.

2.1.2. Nadir Toprak Elementlerinin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Nadir toprak elementlerinin kimyasal özellikleri, elektronik konfigürasyonlarındaki benzerlikten dolayı birbirine son derece benzemektedir. Atomik orbitallere elektronların yerleşmesi, [Xe] 6s²5d¹ konfigürasyonuna sahip 57 atom numaralı

lantandan başlayarak, 71 atom numaralı lutesyuma kadar Tablo 2.1'de gösterildiği gibi 4f orbitallerinin dolması şeklinde devam eder. Ancak, lantan ve gadolinyum için elektron ilavesi 4f'ye değil, 5d'ye olmaktadır.

Orbital şekillerinden dolayı 4f elektronlarının birbirini perdelemesi çok zordur. Bu yüzden, 4f elektronlarının sayısı arttıkça, efektif nükleer yük de artar. Böylece, La' dan Lu' a doğru atomik ve iyonik çapta bir azalma meydana gelir. Bu olay "lantanit büzülmesi" olarak bilinmektedir. Lantanit büzülmesi, metallerin aktivitesindeki ve üç değerlikli iyonların bazlığındaki azalmadan ve komplekslerin stabilitesindeki artıştan sorumludur.

Serinin ortasındaki üç değerlikli nadir toprak elementleri kuvvetli floresans verir. Sm^{3+} ve Dy^{3+} 'nın zayıf floresans göstermelerine rağmen, Pr^{3+} ve Nd^{3+} çok nadir olarak floresans göstermektedir [22, 23] .

2.1.3. Nadir Toprak Elementlerinin Kullanım Alanları

Nadir toprak elementlerinin elde edilmelerindeki güçlükler nedeniyle fiyatları oldukça yüksektir. Buna rağmen, bilimsel alanda ve çeşitli endüstri dallarında gittikçe artan oranda kullanılmaktadırlar.

En çok cam endüstrisinde kullanılmaktadırlar. Camların parlatılmasında nadir toprak hidroksitlerinin veya karbonatlarının kalsinasyonu ile elde edilen oksitler kullanılmaktadır. Bu işlem lens, ayna ve televizyon tüpü yapımında önem taşımaktadır. Ayrıca, camların renklendirilmesinde veya renksizleştirilmesinde de nadir toprak elementlerinin çeşitli tuzları kullanılmaktadır. Lantan oksit içeren camlar özellikle askeri alanda kullanılmaktadır. Çünkü, bu camlar çok yüksek kırılma indisine sahiptir ve çok az saçılma göstermektedir. Nadir toprak florürleri projektör yapımında kullanılmaktadır.

Esterleşme, hidrokarbon dehidrojenasyonu, amonyak sentezi gibi birçok reaksiyonda katalizör olarak kullanılmaktadırlar.

Bazı alaşımlara nadir toprak elementlerinin eklenmesi, mekanik özelliklerinin iyileşmesine, oksidasyona karşı dirençlerinin artmasına ve düşük sıcaklıkta işlenebilirliklerinin kolaylaşmasına neden olur.

Tablo 2.1. Nadir toprak elementlerinin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri

Sembol	Atom numarası	Atom ağırlığı	Konfigürasyon	İyonik yarıçap $L_n^{3+}, \text{\AA}^0$	Oksidasyon potansiyeli	Elektro negativite	Erime noktası	Kaynama noktası
Y	39	88.905	[Xe] 4d ¹ 5s ²	0.88	2.37	1.30	1509	2927
La	57	138.906	[Xe] 5d ¹ 6s ²	1.061	2.52	1.08	920	3469
Ce	58	140.115	[Xe] 4f ² 5d ⁰ 6s ²	1.034	2.48	1.08	795	3468
Pr	59	140.908	[Xe] 4f ³ 5d ⁰ 6s ²	1.013	2.47	1.07	935	3127
Nd	60	144.24	[Xe] 4f ⁴ 5d ⁰ 6s ²	0.995	2.44	1.07	1024	3027
Sm	62	150.36	[Xe] 4f ⁶ 5d ⁰ 6s ²	0.964	2.41	1.07	1072	1804
Eu	63	151.965	[Xe] 4f ⁷ 5d ⁰ 6s ²	0.950	2.41	1.01	826	1439
Gd	64	157.25	[Xe] 4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	0.938	2.40	1.11	1312	3000
Tb	65	158.925	[Xe] 4f ⁹ 5d ⁰ 6s ²	0.923	2.39	1.10	1356	2800
Dy	66	162.5	[Xe] 4f ¹⁰ 5d ⁰ 6s ²	0.908	2.35	1.10	1407	2600
Ho	67	164.930	[Xe] 4f ¹¹ 5d ⁰ 6s ²	0.894	2.32	1.10	1461	2000
Er	68	167.26	[Xe] 4f ¹² 5d ⁰ 6s ²	0.881	2.30	1.11	1497	2900
Tm	69	168.934	[Xe] 4f ¹³ 5d ⁰ 6s ²	0.869	2.28	1.11	1545	1727
Yb	70	173.04	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁰ 6s ²	0.858	2.27	1.06	824	1427
Lu	71	174.967	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	0.848	2.25	1.14	1652	3327

Nadir toprak endüstrisinde en büyük ilerleme 1964' de renkli televizyon tüplerinde kullanılan yeni bir kırmızı rengin bulunmasıyla olmuştur. Öropyumla aktifleştirilmiş yitrium ortovanadat önceden kullanılan gümüşle aktifleştirilmiş çinko-kadmiyum sülfüre göre çok daha fazla parlaklık ve gerçek kırmızılık vermiştir.

Neodyum gibi çeşitli nadir toprak elementleriyle lazer ışınları elde edilmektedir.

Sm, Eu, Gd, Dy ve Er son derece yüksek termal nötron absorblama gücüne sahip olduğu için nükleer alanda da kullanılmaktadırlar.

Biyoloji ve tıp alanında da, çeşitli ilaçların yapımında kullanılmaktadırlar [24].

2.2. NADİR TOPRAK MİNERALLERİ

Nadir toprak elementlerinin birçok minerali vardır. Bu minerallerde, nadir toprak elementleri çok değişik miktarlarda bulunmaktadır. Minerolojik olarak, nadir toprak minerallerini, seryum ve yitrium mineralleri olmak üzere iki ana grupta incelemek mümkündür. Seryum minerallerinin, içerdikleri nadir toprak elementlerinin yaklaşık % 50' si seryum, yitrium minerallerinin ise yaklaşık % 50-60' ı yitriumdur. Seryum grubu mineralleri, günümüzde ticari açıdan çok daha fazla önem taşımaktadır. Başlıca seryum grubu mineralleri; monazit, bastnazit, alanit ve serittir. Yitrium grubu mineralleri ise gadolinit, ksenotim ve öksenittir. Bu mineraller ve başlıca özellikleri Tablo 2.2' de gösterilmiştir.

Bu çalışmada, nadir toprak minerallerinden monazit kullanılmıştır. Monazit, bir toryum-nadir toprak ortofosfatıdır. İçerdiği nadir toprak elementleri ve toryum oksit karışımı yaklaşık % 60 oranındadır. Ayrıca, silisyum, kalsiyum, magnezyum, demir, berilyum, alüminyum, titan, zirkonyum, uranyum ve kurşun gibi elementleri de çok az miktarlarda içerebilmektedir. Görünüş olarak ince bir kumdur. Avusturalya, Brezilya, Hindistan, Malezya, Amerika ve Güney Afrika gibi birçok ülkede bulunmaktadır [21, 24].

Tablo 2.2. Nadir Toprak Elementlerinin Başlıca Mineralleri

İsim	İçerdiği nadir toprak elementi yüzdesi		II.derecede içerdiği elementler	Bulundukları ülkeler
	Serik Grup	Yitrik Grup		
Monazit	42-67	1-5	Fe, Al, Ca	Avusturalya, Hindistan, Brezilya, G.Afrika
Bastnazit	70-76	Eser	—	Kalifornia
Alanit	13-27	0-6	—	İsveç, Norveç, Amerika
Serit	60-68	Eser	Th, U, Zr	İsviçre, Kafkas
Gadolinit	3-8	31-47	Fe, Be	Norveç, İsveç, Teksas
Ksenotim	0.5-5	52-63	Th, Zr, U	İsviçre, Norveç, Brezilya
Öksenit	0-4	18-28	Ta	Norveç, Amerika

2.3. KONDANSE FOSFATLAR

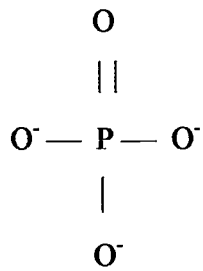
Kondanse fosfat terimi, ortofosforik asitten daha az suya sahip, asidik, tüm fosfatlar için kullanılmaktadır. Kondanse fosfatlar, polifosfatlar, metafosfatlar ve ultrafosfatlar olmak üzere üç ana sınıfa ayrılmaktadır.

Polifosfatlar lineer yapıdadır. Ortofosforik asitten suyun eliminasyonu sonucunda elde edilmektedirler. $H_{(n+2)}P_nO_{(3n+1)}$ veya $n(H_3PO_4) - (n-1)H_2O$ şeklinde gösterilebilir. (n zincirdeki fosfor atomlarının sayısını göstermektedir).

Metafosfatlar ise halkalı yapıdadır. $(HPO_3)_n$ genel formülüyle gösterilen halkalı asitlerin tuzlarıdır. (n halkadaki fosfor atomlarının sayısını göstermektedir).

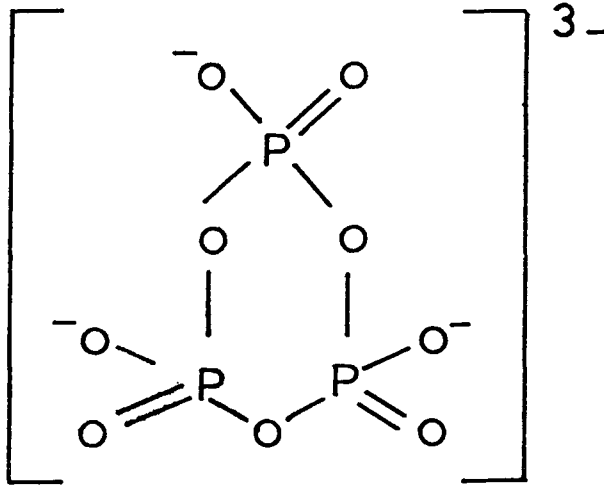
Ultrafosfatlar, lineer bir polifosfatın içereceğinden çok daha fazla fosforpentoksit içeren fosfatlardır. Bunlar çapraz bağlara sahiptir.

Bütün kondanse fosfatlarda, herbir fosfor atomu dört oksijen atomu tarafından tetrahedral bir şekilde sarılmış durumdadır. Anyonik yapı



şeklinde gösterilebilir [25].

Bu çalışmada trimetafosfat kullanılmıştır. Trimetafosfat Şekil 2.1' de gösterildiği gibi, oksijen ve fosfor atomlarından oluşan 6 üyeli bir halkadan ibarettir.



Şekil 2.1. Trimetafosfatın yapısı

2.4. İYON DEĞİŞTİRİCİ REÇİNELER

İyon değiştirici reçineler, matriks ve fonksiyonel gruplar olmak üzere, başlıca 2 kısımdan ibarettir. Yalnızca bir tip fonksiyonel grup içerenlere mono fonksiyonel, birden fazla içerenlere ise poli fonksiyonel reçine adı verilir. Analitik kimyada, özellikle ayırma işlemlerinde mono fonksiyonel reçineler tercih edilmektedir.

İyon değiştirici reçineler, fonksiyonel gruplarının cinsine bağlı olarak sınıflandırılmaktadır.

Kasyon değiştiriciler: $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$ gibi asidik fonksiyonel grup içerirler.

Anyon değiştiriciler: $-\text{N}^+\text{R}_3\text{OH}^-$, $-\text{NH}_2$, $=\text{NH}$, $\equiv\text{N}$ gibi bazik fonksiyonel grup içerirler.

Amfoterik değiştiriciler: Asidik ve bazik fonksiyonel grup içerirler.

Şelat yapıcı reçineler: $-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ gibi şelat yapan fonksiyonel gruplar içerirler.

İyon değiştirici reçineler, fonksiyonel gruplarının dissosiasyon kabiliyetine bağlı olarak zayıf, orta, kuvvetli asidik veya bazik reçineler olarak sınıflandırılırlar.

- **Kuvvetli Asidik Katyon Değiştiriciler:** $-SO_3H$ içeren , stiren - DVB reçineler ve $-SO_3H$ ve fenolik OH içeren fenolik polikondanse reçineler olmak üzere başlıca iki tipi vardır. Stiren-DVB reçineleri mono fonksiyoneldir.

$-SO_3H$ grubu benzene ya direkt olarak ya da bir metilen köprüsü ile bağlanır. Benzene direkt olarak bağli olan sülfonik asit grubunun dissosiasyonu $-CH_2SO_3H$ grubundakine kıyasla daha kolaydır.

Reçinenin kimyasal reaksiyonları sülfürik asidinkine benzer. Değişim kapasitesi çözeltinin pH' ına bağli değildir. Asidik, nötral veya alkali çözeltilerde kullanılabilir.

Sülfonik asit grubunun seçiciliği, değiştirilen elementin atom numarası, değerliği ve iyonizasyon derecesi ile artar.

- **Orta Asidik Katyon Değiştiriciler:** $-PO(OH)_2$ veya $-OPO(OH)_2$ gruplarını içerirler. Bu reçinelerin kimyasal özellikleri H_3PO_4 ' e benzer. Değişim kapasitesi dış çözeltinin pH' ına bağlıdır. Fonksiyonel grupların seçicilikleri, çözeltinin pH' ına ve absorblanan iyonun tipine bağlıdır.

-**Zayıf Asidik Katyon Değiştiriciler:** DVB ile metakrilik veya akrilik asidin kopolimerizasyonuyla hazırlanan mono fonksiyonel reçineler ($-COOH$ gruplu) veya rezorsiklik asidin fenolik polikondansasyonuyla oluşan reçineler ($-COOH$ ve $-OH$ gruplu) olmak üzere başlıca 2 tipi vardır.

İyonizasyon derecesi asetik asidinkine benzer. Değişim kapasitesi dış çözeltinin pH' ına bağlıdır. H^+ iyonlarına karşı yüksek seçicilik gösterir.

-**Kuvvetli Bazik Anyon Değiştiriciler:** Stiren - DVB kopolimerleridir. Fonksiyonel gruplar $-N^+(CH_3)_3Cl^-$ (1. tip) veya $-N^+(CH_3)_2C_2H_4OH.Cl^-$ (2. tip) dir.

Fonksiyonel grupların iyonizasyon derecesi alkali metal hidroksitlerinininkine benzer. 1. tip reçinenin bazikliği 2. tipten daha yüksektir.

Değişim kapasitesi çözeltinin pH' ına bağli değildir. Kuvvetli asitlere, bazlara ve oksitleyici maddelere karşı dirençlidirler.

-**Orta Bazik Anyon Değiştiriciler:** Bu reçinelerin kimyasal özellikleri kuvvetli ve

zayıf bazik anyon değiştiricilerin arasındadır. Reçine zayıf ve kuvvetli bazik fonksiyonel gruplar içerir.

-Zayıf Bazik Anyon Değiştiriciler: Bu tip reçinelerde, stiren-DVB, poliamin-epiklorhidrin ve fenolformaldehit iskeletleri kullanılmaktadır. $-NH_2$, $-NHR$, $-NR_2$ gibi fonksiyonel gruplar içerirler.

Değişim kapasitesi çözeltinin pH'ına ve absorblanan iyonun değerliğine bağlıdır. Asit ve bazların seyreltik çözeltilerinde kararlıdır.

Bu reçinelerin amin grupları çeşitli iyonlarla kuvvetli kompleksler oluşturur [26].

2.5. İYON DEğİşİMİ İşLEMLERİYLE İLGİLİ GENEL BİLGİLER

Bir iyon değiştirici reçinede, matrikse kimyasal olarak bağlanan iyonlar sabit iyonlar, zıt yüklü iyonlar da karşı veya değiştirilebilir iyonlar olarak isimlendirilir. Çözünmeyen matriks anorganik veya organik yapıda olabilir. Değiştirilebilir iyonlar, matriks içerisinde ya diffüzyon ya da elektriksel alanın etkisiyle hareket ederler ve dış çözeltilerdeki aynı yüklü iyonlarla yerdeğiştirirler.

İyon değiştirici reçineler, (-) yüklü sabit iyonlara sahip katyon değiştiriciler ve (+) yüklü sabit iyonlara sahip anyon değiştiriciler olmak üzere başlıca iki gruba ayrılabilirler.

Bir anyon değiştirici üzerinde, iyon değişimi işlemi aşağıdaki şekilde açıklanabilir. Anyon değiştirici reçine M^+E^- ile, değiştirilebilir iyonlar E^- ile ve (+) yüklü sabit iyonları içeren matriks ise M^+ ile gösterilecek olursa, A^- anyonunu içeren bir çözelti ile reçine temas ettiği zaman, aşağıda gösterildiği gibi hareketli E^- ve A^- iyonları arasında bir denge kurulur.



İyon değişimi işlemi sırasında çözeltinin elektronötrallitesi korunacağı için, değişim stokiometrik olarak gerçekteşir. A^{x-} 'in y molü ile E^{y-} 'nin x molü yerdeğiştirirse;



şeklinde gösterilebilir. Burada m hareketli fazı, r ise sabit reçine fazını göstermektedir.

Bir katyon değiştirici üzerindeki iyon değişimi işlemi de benzer şekilde gösterilebilir [26, 27].



2.6. GRADİENT ELÜSYONU

Bir elüsyonda, elüentin bileşimi dereceli olarak değiştirilirse bu elüsyona gradient elüsyonu adı verilir. Elüentin konsantrasyonu değiştirilirse konsantrasyon gradienti, pH' ı değiştirilirse de pH gradienti adını alır.

Elüsyon piklerinin daha iyi dağılımını sağlamak ve elüsyon süresini kısaltabilmek için gradient elüsyonu kullanılabilir. Ayrıca, piklerde kuyruk oluşumunun etkisini de azaltarak, ayırımın daha etkin hale gelmesini sağlar [27, 28].

2.7. BÖLÜNME ORANLARI

Bölünme oranı, belirli bir ortamda reçine ile temasta olan iyonun, dengenin oluşmasından sonra, reçine üzerinde bulunan miktarı ile, çözeltide kalan miktarı arasındaki oranı göstermektedir. İncelenen maddelerin reçineye olan ilgileri ve elüsyonda geliş sıraları hakkında bilgi vermektedir.

Bölünme oranları, deneysel olarak banyo (statik) metoduyla saptanabilir. Bu methoda, bilinen bir iyonik formdaki iyon değiştirici reçinenin bilinen bir miktarı, bilinen bileşen ve hacimdeki çözeltiye eklenir. Karıştırma veya çalkalama işlemi ile, iyon değiştirici reçinenin çözelti ile dengeye ulaşması sağlanır. Dengeye ulaşıldıktan sonra, gerekiyorsa reçine, süzme, çöktürme veya santrifüjleme yöntemlerinin herhangi birinden yararlanılarak çözelti fazından ayrılır. Çözelti fazı analiz edilerek, katyon konsantrasyonundaki değişme saptanır. Bu methodla yapılan ölçümlerde, yaklaşık 1 g kadar reçine ve 250 ml' ye kadar çözelti hacmi alınabilir. Bölünme oranları aşağıdaki bağıntıdan yararlanılarak hesaplanabilir.

$$K_d = \frac{\text{Reçinedeki madde miktarı}}{\text{Reçinenin ağırlığı, g}} \div \frac{\text{Çözeltildeki madde miktarı}}{\text{Çözeltinin hacmi, ml}} \quad (2.4)$$

Bölünme oranı ile elüe edilen iyonun pik maksimumuna ulaşmak için gerekli olan elüent hacmi arasında önemli bir ilişki vardır.

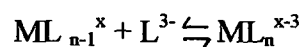
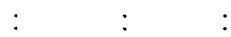
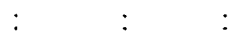
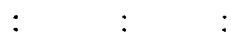
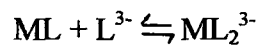
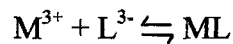
$$V = K_d \cdot V_o + V_o \quad (2.5)$$

Burada V_o reçine tanecikleri arasındaki boşluklardaki sıvı hacmini, K_d bölünme oranını, V de incelenen elementin elüsyon sırasında geldiği pik maksimumuna karşı gelen hacmi göstermektedir. Reçine tanecikleri homojen ise, V_o değeri reçine kolonu hacminin yaklaşık % 47'sine eşit olmaktadır [26, 29].

2.8. METAL İYONU İLE LİGAND ARASINDAKİ İLİŞKİLER

Metal iyonunu belirli bir geometrik düzen içinde saran iyon veya moleküllere ligand, metal iyonunun ligandlarla oluşturduğu bileşiklere ise kompleks adı verilmektedir. Bu kompleksler, metal iyonu ve onun çevresinde koordine olmuş ligandların taşıdıkları yüklere bağlı olarak anyonik, katyonik veya nötral bir molekül olabilirler. Eğer, ligand bir tane donör atoma sahipse, metal atomu ile oluşturduğu kompleks basit kompleks, birden fazla donör atoma sahipse de, oluşan kompleks şelat adını alır.

+3 değerlikli lantanit iyonlarını M ve trimetafosfat iyonlarını ligand olarak L ile gösterirsek, çözeltide trimetafosfat ile nadir toprak elementi iyonları arasındaki reaksiyonlar aşağıda belirtildiği şekilde gösterilebilir:



Reçinedeki fonksiyonel grupların cinsine göre anyonik, katyonik veya nötral gruplar çözelti ile reçine arasında kendi denge sabitlerine göre dağılmaktadırlar [30].



3. DENEYSEL KISIM

3.1. KULLANILAN ARAÇ VE GEREÇLER

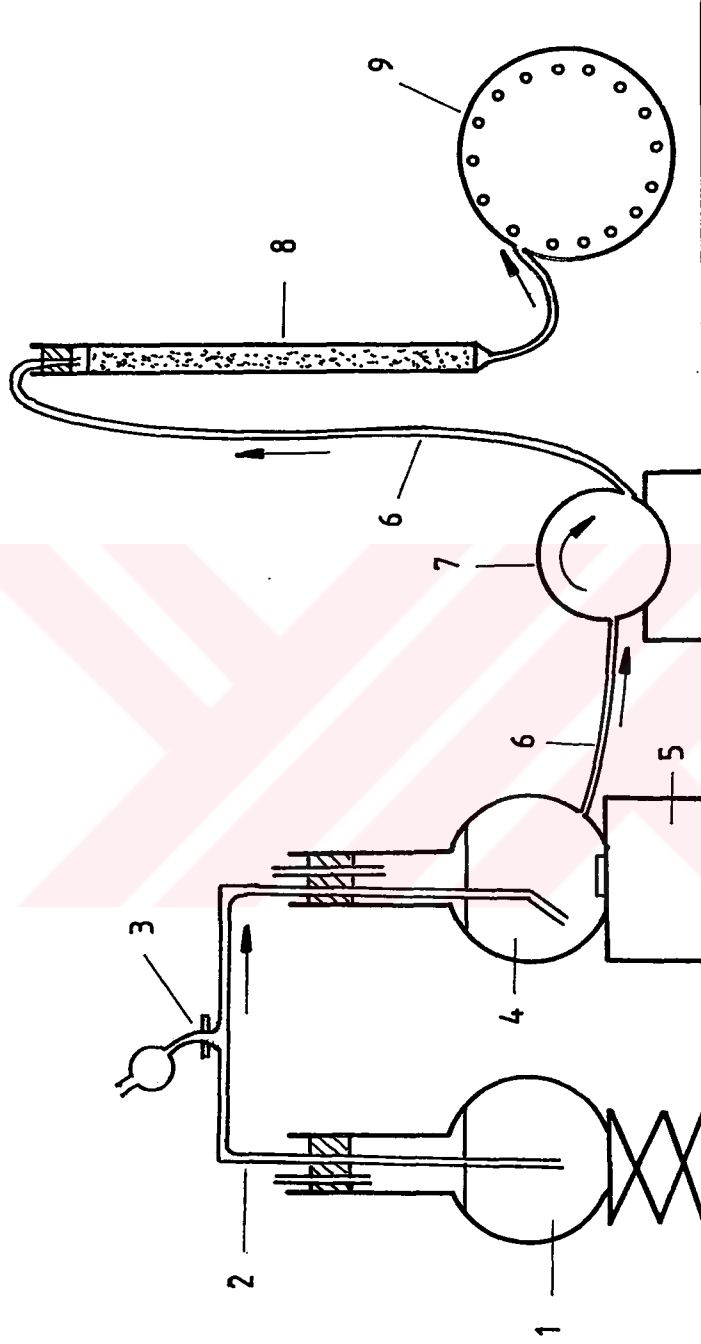
Gradient elüsyonu için kullanılan cihaz Şekil 3.1' de gösterilmiştir. 1.2 cm çapında, 40 cm uzunluğunda ve 0.5 cm çapında, 25 cm uzunluğunda olmak üzere iki farklı cam kolon kullanılmıştır. Kolondan çözelti geçişini sağlamak için Virpump pp-325 tipinde bir peristaltik pompa ve fraksiyonları toplamak için de Büchi 660 fraksiyon kollektörü kullanılmıştır.

Florimetrik ölçümler, 150 W Ksenon ark lambalı Perkin Elmer 204 Floresans Spektrofotometresi (slit aralığı 10 nm) ile, sentezlenen maddelerin tanımı ise JASCO FT-IR 5300 model spektrofotometre ile gerçekleştirilmiştir. Florimetrik ölçümler için 1 cm kenar uzunluğu olan kuvars küvetler, pH ölçümleri için Jenway 3040 model iyon metre kullanılmıştır.

3.2. KULLANILAN KİMYASAL MADDELER

Seryum nitrat heksahidrat [$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Merck], lantan oksit (La_2O_3 , BDH), praseodyum oksit (Pr_6O_{11} , Fluka), neodyum (Nd , Fluka), samaryum oksit (Sm_2O_3 , Merck), öropyum oksit (Eu_2O_3 , Merck), gadolinyum (Gd , Fluka), terbiyum oksit (Tb_2O_3 , Fluka), disprosyum oksit (Dy_2O_3 , Fluka), holmiyum oksit (Ho_2O_3 , Fluka), erbiyum oksit (Er_2O_3 , Fluka), tulyum oksit (Tm_2O_3 , Fluka), yiterbiyum (Yb , Fluka), lutesyum oksit (Lu_2O_3 , Fluka), morin ($\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Merck). Sodyum trimetafosfat ($\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) sentezlendi [31, 32]. Sülfürik asit (H_2SO_4 , Merck), hidroklorik asit (HCl , Merck), perklorik asit (HClO_4 , Merck), nitrik asit (HNO_3 , Merck), sodyum hidroksit (NaOH , Merck), sodyum klorür (NaCl , Merck). Kullanılan nadir toprak bileşikleri % 99.9 saflıkta, diğer madde ve reaktifler ise analitik veya daha yüksek derecede (en az % 99.5) saflıktadır.

İyon değiştirici olarak, kuvvetli asidik katyon değiştirici (Dowex 50 W- X8, 200-400 mesh, Bio- Rad), kuvvetli bazik anyon değiştiriciler (Dowex 1- X4 ve Dowex 2- X8,



Şekil 3.1. Gradient elüsyon cihazı: 1,4-Elüsyon kapları, 2- cam boru, 3- üç ağızlı musluk ve puar, 5- manyetik karıştırıcı, 6- plastik boru, 7- peristaltik pompa, 8- iyon değiştirici reçine kolonu, 9- fraksiyon kollektörü

200-400 mesh, Bio- Rad) ve zayıf asidik katyon değiştirici (Amberlit CG-50-II, 200-400 mesh, Fluka) kullanılmıştır.

3.3. UYGUN ELÜENT SEÇİMİ

Kondanse fosfatlardan sodyum hekzametafosfat, sodyum tripolifosfat, sodyum trimetafosfat, potasyum Kurrol tuzu ve sodyum tetrametafosfatın elüent olarak kullanılıp, kullanılamayacağı araştırıldı.

Önce, sodyum trimetafosfat, potasyum Kurrol tuzu ve sodyum tetrametafosfat sentez edildi.

3.3.1. Sodyum Trimetafosfat Sentezi

Anhidrit sodyum trimetafosfat ($\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$), sodyum hekzametafosfatın $[(\text{NaPO}_3)_6]$ 500 °C' de 8-12 saat ısıtılmasıyla elde edildi [31]. Daha sonra bu anhidrit tuz aşağıda belirtildiği gibi 6 sulu hale ($\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) dönüştürülmüştür.

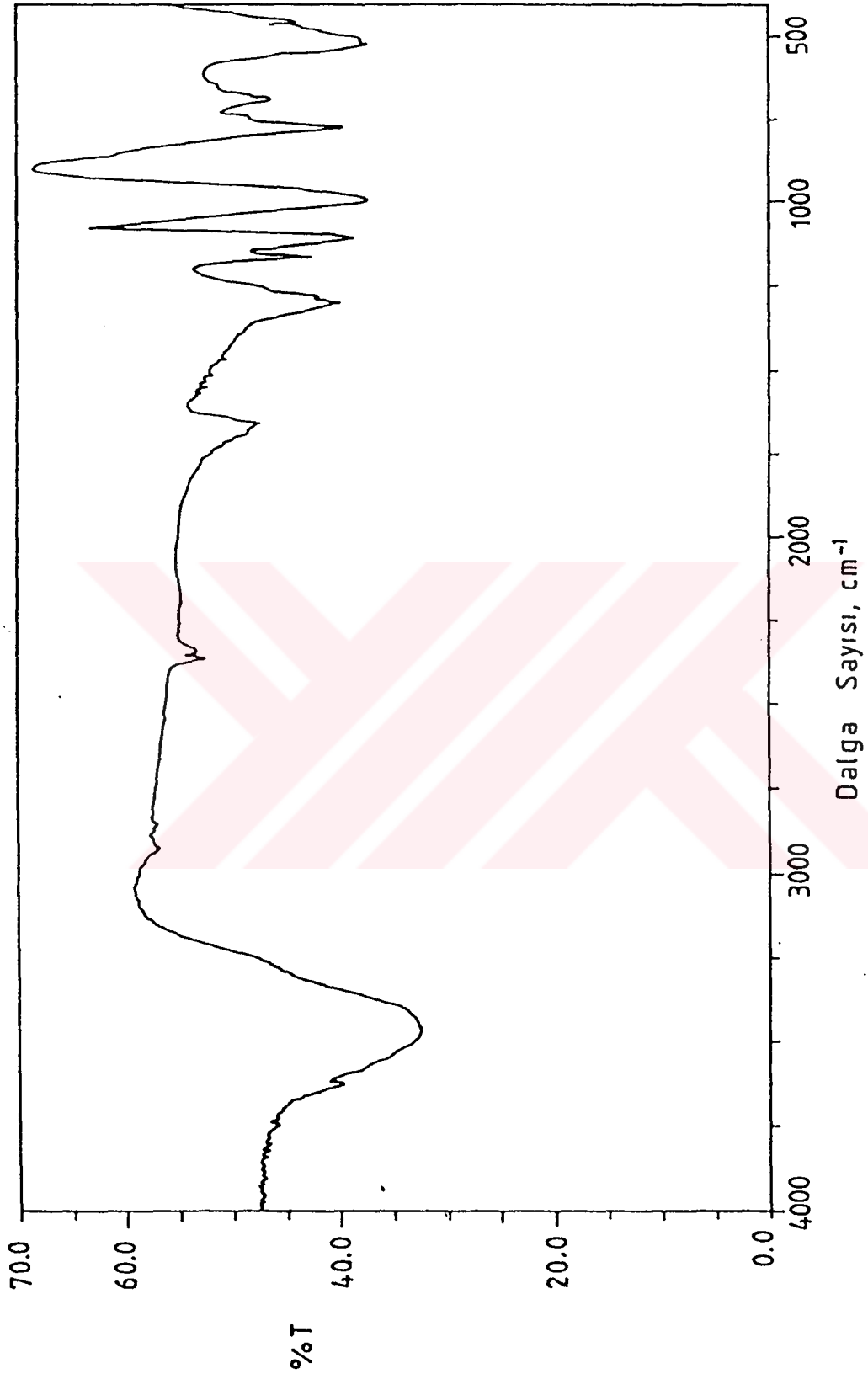
51 g anhidrit sodyum trimetafosfat oda sıcaklığında 160 ml suda çözüldü. 45 ml doymuş NaCl çözeltisi ilave edildi ve 4 saat süreyle karıştırıldı. Çöken kristal haldeki madde süzöldü ve havada kurutuldu [32]. Elde edilen maddenin $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ olduğu, IR spektrumunun incelenmesiyle kanıtlanmıştır. şekil 3.2' de bu yöntemle sentezlenen $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ' ya ait IR spektrumu gösterilmiştir. Spektrumun literatürde verilen orjinaline uygun olduğu görölmüştür [25].

3.3.2. Potasyum Kurrol Tuzu Sentezi

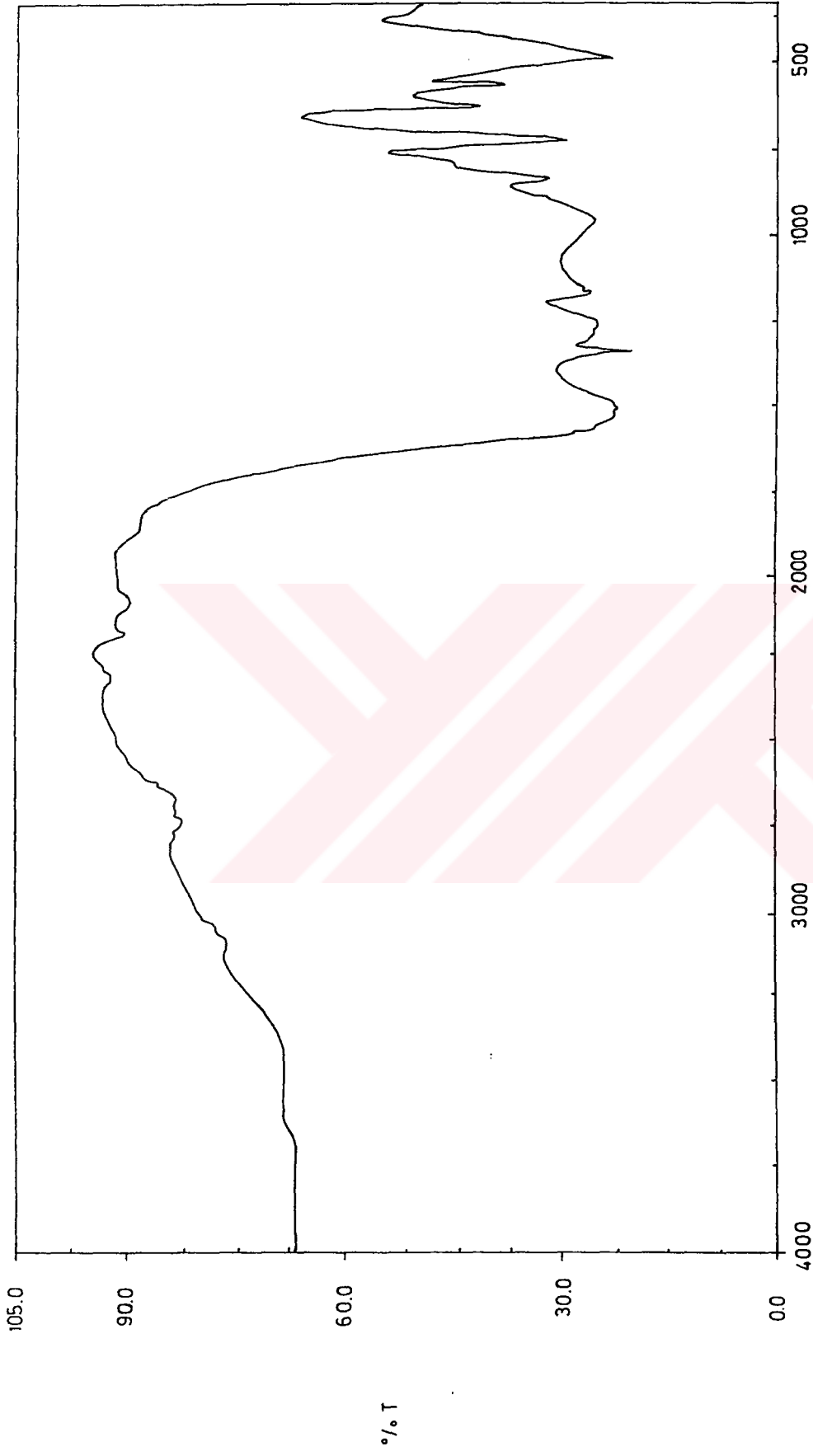
20 g monopotasyum fosfatın, platin bir kap içerisinde 450°C' de, 24 saat süreyle ısıtılmasıyla elde edildi [25]. şekil 3.3' de bu yöntemle elde edilen potasyum Kurrol tuzunun IR spektrumu verilmiştir. Spektrum literatürde verilen orjinaline uygundur [33].

3.3.3. Sodyum Tetrametafosfat Sentezi

Platin bir kapsöl içindeki 35.5 ml % 85' lik H_3PO_4 üzerine 19.89 g toz halindeki CuO çok küçük miktarlar halinde karıştırılarak ilave edildi. Karıştırma işlemi CuO tamamen çözüölüp, açık mavi viskoz bir madde elde edilinceye kadar sürdüröldü. Elde edilen



Şekil 3.2. Elde edilen sodyum trimetafosfatın IR spektrumu



Şekil 3.3. Elde edilen potasyum Kurrol tuzunun IR spektrumu

madde önce 100°C' de 2 saat, sonra 450°C' de 24 saat süreyle ısıtıldı. Böylece açık yeşil renkli bakır tetrametafosfat elde edildi. Suyu birkaç kez yıkandıktan sonra kurutuldu ve öğütülerek toz haline getirildi. Daha sonra toz halindeki bu maddenin 5 g' ı 43 ml su içinde çözüldü. 5.4 g Na₂S.9H₂O üzerine azar azar ilave edildi. CuS süzülüp ayrıldı. Geriye kalan berrak çözeltiye karıştırılarak eşit hacimde etil alkol ilave edildi ve çöken sodyum tetrametafosfat ayrılarak, havada kurutuldu [34]. Şekil 3.4' de bu yöntemle elde edilen Na₄P₄O₁₂.4H₂O' nun IR spektrumu verilmiştir. Spektrum literatürde verilen orijinaline uygundur [25].

3.3.4. Sonuç

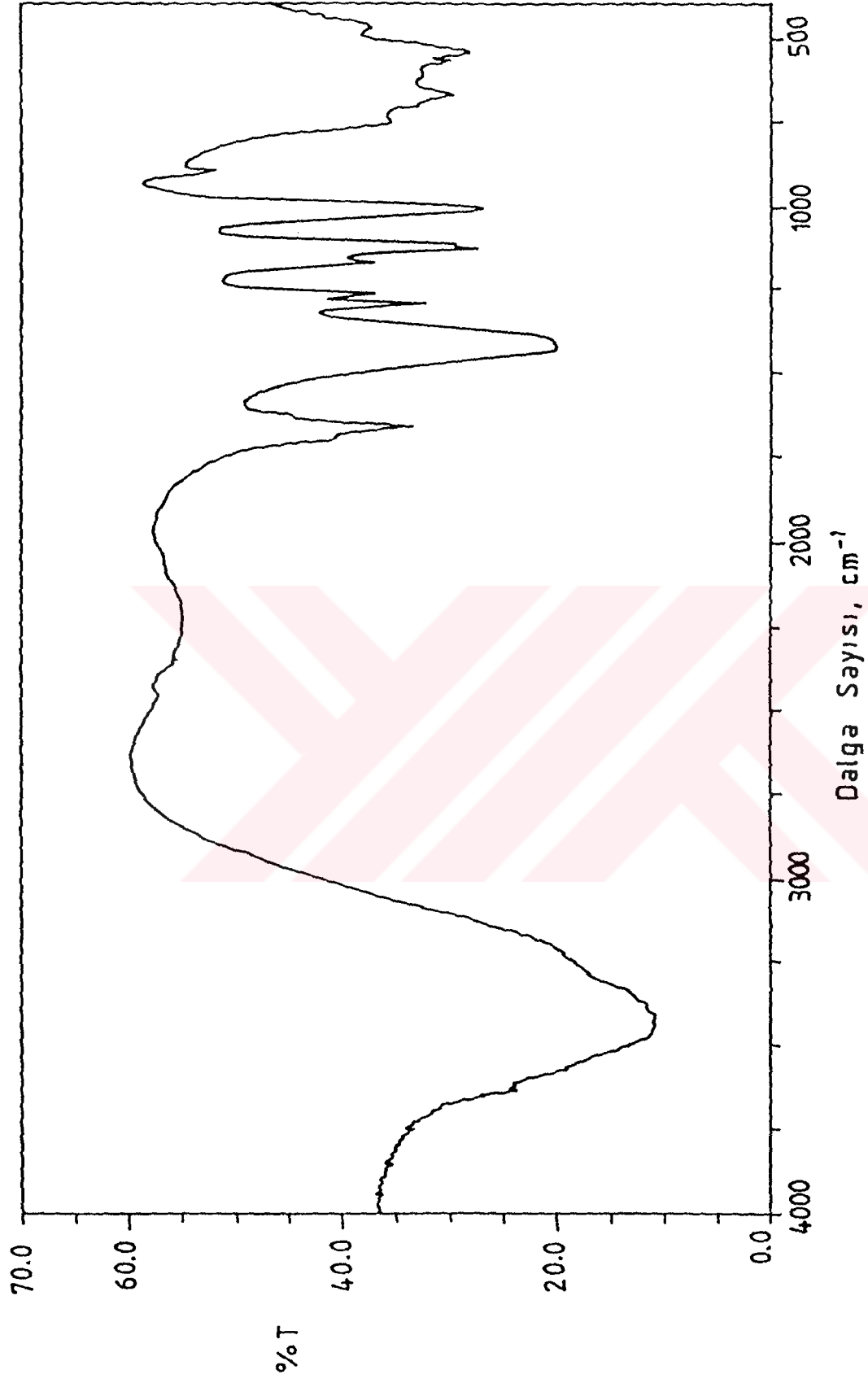
Bu kondanse fosfatların her birinden % 5' lik çözeltiler hazırlandı. Ancak, sodyum trimetafosfat hariç diğerleri nadir toprak elementlerinin çözeltileri ile karıştırılınca çökelti oluşturdular. Bu çökeltiler asidik ve bazik ortamlarda da çözünmeden kaldılar. Dolayısıyla bunların içinde yalnızca çökelti oluşturmayan sodyum trimetafosfatın elüent olarak kullanılabileceğine karar verildi.

3.4. MONAZİTTEN NADİR TOPRAK ELEMENTLERİNİN AYRILMASI

Bu çalışmada bir Avusturalya monazitinden nadir toprak elementleri oksitleri halinde, aşağıda belirtildiği gibi benzoik asit metodundan yararlanılarak ayrılmıştır [35].

5 g monazit bir behere alındı. Üzerine 20 ml konsantre HNO₃ ve 100 ml % 70' lik perklorik asit eklendi. 1-2 saat kaynatıldı. Soğutulduktan sonra üzerine 75 ml su eklendi. Serik bileşiklerin indirgenmesi için birkaç damla % 30' luk H₂O₂ katıldı. Çözelti berraklaşınca kadar ısıtıldı. Soğutulduktan sonra süzüldü. Çökelti 1 : 4 perklorik asit : su karışımı ile yıkandı. Süzüntü yıkama çözeltisi ile birlikte 250 ml' ye tamamlandı. Çökelti süzgeç kağıdı ile beraber yakılarak çözünmeden kalan bakiye belirlendi.

250 ml' ye tamamlanan örnek çözeltisinden 45 ml alındı. Birkaç damla krezol red eklendi. Kavuniçi renk oluşuncaya kadar NH₃ ilave edildi. 4 ml konsantre HNO₃ eklendikten sonra 100 ml' ye seyreltildi. Kaynayınca kadar ısıtıldı ve 5 g amonyum okzalat eklendi. 30 dakika soğuk su banyosunda tutulduktan sonra süzüldü ve 2 kere 25 ml' lik amonyum okzalat çözeltisi ile yıkandı (3 g amonyum okzalat + 4 ml



Şekil 3.4. Elde edilen sodyum tetrametafosfatın IR spektrumu

konsantre HNO_3 ' ün 100 ml' lik çözeltisi). Sonra çökelti süzgeç kağıdı ile beraber 20 ml HNO_3 + 5 ml perklorik asit çözeltisine alındı ve süzgeç kağıdı kalmayınca kadar kaynatıldı. Aynı işlemler bir kez daha tekrarlandı. Çözelti 200 ml' ye seyreltildi. 2 g benzoik asit eklenerek kaynatıldı. Birkaç damla krezol red eklendi. Amonyak ile sarı renk elde edilinceye kadar nötralleştirildi. Tekrar kaynatıldıktan sonra süzüldü. Çökelti kaynar benzoik asit çözeltisiyle yıkandı (10 g/lt kaynar su). Çökelti süzgeç kağıdı ile yakıldı ve ThO_2 olarak tartıldı. Benzoik asidin çözünürlüğünün düşük olması nedeniyle çözelti kaynatılıp süzüldü ve amonyanın aşırısı ile nadir topraklar çöktürüldü. Süzgeç kağıdı ile beraber yakılarak Ln_2O_3 miktarı belirlendi. Bu analizin sonuçları Tablo 3.1' de gösterilmiştir.

Nadir toprak elementlerinin oksitleri gerekli oldukça, bu yöntem birçok kez tekrarlanarak istenilen miktarda, oksitler karışımı elde edilmiştir.

Tablo 3.1. Avusturalya Monazitinin Analizi

Çözünmeyen kısım yüzdesi	ThO_2 yüzdesi	NadirToprak Oksitlerinin Yüzdesi
2.93	8.38	56

3.5. FLORESANS SPEKTROFOTOMETRESİNİN KALİBRE EDİLMESİ

1 mg.ml⁻¹ floresein içeren 0.1 N NaOH çözeltisi hazırlandı. Literatürde bu çözeltinin 490 nm dalga boyundaki ışınla uyarıldığında, 515 nm dalga boyunda max. floresans verdiği belirtilmektedir [36]. Çözelti 490 nm dalga boyundaki ışınla uyarıldı ve 515 nm' de max. floresans verdiği görüldü. Dolayısıyla, floresans spektrofotometresinin kalibrasyonunun iyi olduğu anlaşıldı.

3.6. NADİR TOPRAK ELEMENTLERİNİN SODYUM TRİMETAFOSFAT İLE KATYON DEĞİŞTİRİCİ REÇİNELER ÜZERİNDE AYRILMASININ İNCELENMESİ

Bu amaçla, kuvvetli asidik ve zayıf asidik katyon değiştirici reçinelerle çalışılmak istendi. Kuvvetli asidik katyon değiştirici reçine olarak $-\text{SO}_3^-$ fonksiyonel gruplu,

Dowex 50 W-X8, 200-400 mesh reçnesi, hidrojen formunda kullanıldı. Zayıf asidik kasyon değıştirici reçne olarak da, $-\text{COO}^-$ fonksiyonel gruplu, Amberlit CG-50-II, 200-400 mesh reçnesi kullanıldı. Ancak, zayıf asidik kasyon değıştirici reçne su ile temasta sürekli kolloidal bir hal aldı. Bir gece suda bekletildi. Fakat, kolloidal halinin devam ettiği gözlemlendi. Kolona aktarıldığında ise, kolonun süzgecini tıkadı ve bu durum peristaltik pompa ile de düzeltilemediği için, bizim koşullarımızda elüsyonun yapılabilmesinin mümkün olmadığı görüldü. Kuvvetli asidik kasyon değıştirici reçne ile yapılan çalışmalar aşağıda açıklanmıştır.

3.6.1. Dowex 50 W-X8 Reçnesinin Hazırlanması

Ticari reçnelerde, etiketin üzerinde belirtilen sınırlardan çok daha küçük tanecikler bulunmaktadır. Bu ince taneciklerin, kolonun süzgecinden geçmesini veya süzgeci tıkamasını önlemek için, uzaklaştırılmaları gerekmektedir. Bu amaçla, reçne bir beherde saf su ile karıştırıldı. Büyük tanecikler dibe çöktükten sonra, üstte kalan bulanık sıvı dekante edildi. Bu işleme yıkama suları renksiz oluncaya kadar devam edildi. Sonra, şişme yoluyla hacim genişlemesinin tamamlanması için bir gece suda bekletildi. Ve bir reçne kolonuna birikim yoluyla dolduruldu. Sonra reçnenin iyileştirilmesi için aşağıdaki işlemler yapıldı:

- 1- Kolondan, turnosola asidik reaksiyon verinceye kadar 2 M HCl geçirildi.
- 2- Turnosola nötr reaksiyon verinceye kadar saf su geçirildi.
- 3- AgNO_3 ile klorür reaksiyonu verinceye kadar 2 M NaCl geçirildi.
- 4- Tekrar suyla klorür reaksiyonu vermeyinceye kadar yıkandı.
- 5- Yine turnosola asidik reaksiyon verinceye kadar 2 M HCl geçirildi.
- 6- Turnosola nötr reaksiyon verinceye kadar saf su ile yıkandı.

Daha sonra, reçne trompta süzülerek, geniş bir kristalizuarda, üzeri gözenekli kağıtla kapatılarak, havada kurumaya bırakıldı.

3.6.2. Nem Tayini

Havada kurutulmuş olan reçneden, istenilen sayıda 0.5 g'lık hassas tartımlar alındı. Birinci ve sonuncu örnek etüvde 100°C 'de 24 saat süreyle bekletildi. Her iki örneğin nem miktarları ortalaması, başlangıçta alınan tartımdan çıkarılarak kuru reçne miktarı bulundu.

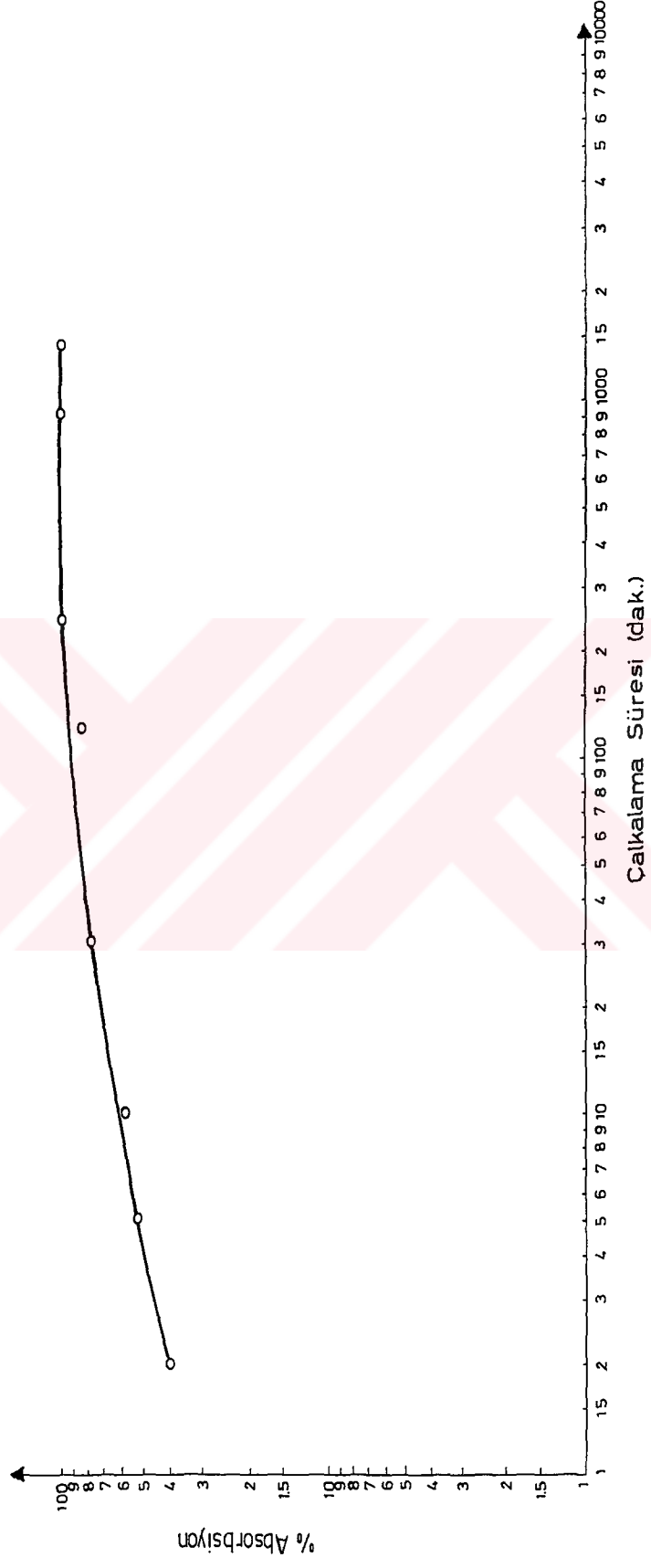
3.6.3. Dengeye Erişme Süresinin Belirlenmesi

0.5 g havada kurutulmuş reçine (Dowex 50W-X8, 200-400 mesh) ve 1 meq nadir toprak elementi (lantan) içeren 50 ml' lik 0.1 M sodyum trimetafosfat çözeltileri, sarsıntılı çalkalayıcıda, oda sıcaklığında, 350 devir.dak⁻¹ hızla, değişik sürelerde (2 dak, 5 dak, 10 dak, 30 dak, 2 saat, 3 saat, 4 saat, 15 saat ve 24 saat) çalkalanmaya bırakıldı. Çalkalama işleminden sonra, herbir çözeltinin floresans şiddeti, uygun reaktifler kullanılarak ölçüldü. Sonra, kalibrasyon doğrularından yararlanılarak konsantrasyonları belirlendi. Buradan reçinenin nadir toprak elementlerini absorplama yüzdelere geçildi. Absorpsiyon yüzdesinin çalkalama süresine karşı grafiği Şekil 3.5 ' de gösterilmiştir. Grafikten görüldüğü gibi, 4 saatte dengeye erişilmektedir.

3.6.4. Bölünme Oranlarının Saptanması

Nadir toprak elementlerinin bölünme oranları sodyum trimetafosfatın 4 farklı konsantrasyonu ile çalışılarak (0.01 M; 0.05 M; 0.1 M ve 0.3 M) belirlendi. Hassas olarak tartılmış ve nem miktarları bilinen 0.5 g' lik reçineler kolonlara konularak, üzerlerinden istenilen konsantrasyonda sodyum trimetafosfat çözeltileri geçirildi. Çözeltinin giriş ve çıkış pH' ı aynı oluncaya kadar bu işleme devam edildi. Dengeye ulaşıldıktan sonra, reçineler trompta süzülerek, ağzı iyice kapanabilen cam kaplara aktarıldı. Üzerine 1 meq katyon içeren, aynı konsantrasyondaki sodyum trimetafosfatın 50 ml' lik çözeltisi ilave edildi. Toplam katyon miktarının toplam reçine kapasitesine oranı q ile gösterilirse, literatürde en iyi sonuçların $q \cong 0.4$ alındığı zaman elde edildiği belirtilmektedir [36]. Bu nedenle, bölünme oranları $q \cong 0.4$ alınarak belirlendi. Dowex 50W-X8 katyon değiştirici reçinenin kapasitesi 5.1 meq.g⁻¹ kuru reçinedir. Buradan toplam katyon miktarı yaklaşık 1 meq olarak bulunmuştur. Dolayısıyla bölünme oranları da 0.5 g reçine ve 1 meq katyon içeren 50 ml' lik çözeltiler için belirlenmiştir.

Daha sonra bu karışım 15 saat süreyle, sarsıntılı çalkalayıcıda, oda sıcaklığında ve 350 devir.dak⁻¹ hızla çalkalanmaya bırakıldı. Denge reaksiyonunun tamamlanmasından sonra, dengeden önceki ve sonraki çözeltilerin floresans şiddetleri, uygun reaktifler kullanılarak ölçüldü.



Bölünme oranları aşağıdaki bağıntıdan yararlanılarak saptandı.

$$K_d = \frac{I_0 - I}{I} \times \frac{\text{ml çözelti}}{\text{g kuru reçine}} \quad (2.7)$$

Burada I_0 ve I dengeden önceki ve sonraki çözeltilerin floresans şiddetlerini göstermektedir.

Bulunan değerler Tablo 3.2' de gösterilmiştir.

Tablo 3.2. Farklı konsantrasyonlardaki sodyum trimetafosfat çözeltilerinin, Dowex 50 W-X8 reçinesine ait bölünme oranları

Element	Sodyum trimetafosfat konsantrasyonu			
	0.01 M	0.05 M	0.1 M	0.3 M
La	1703.8	182.2	77.8	6.27
Ce	1341.5	167.4	61.2	5.92
Pr	1138.0	166.4	58.2	5.45
Nd	1008.0	165.4	52.9	4.89
Sm	824.6	162.8	51.9	4.82
Eu	543.3	155.5	40.3	4.32
Gd	346.0	120.9	38.1	4.28
Tb	207.6	118.4	37.6	4.21
Y	197.9	107.5	19.5	4.17
Dy	195.7	103.4	18.8	4.14
Ho	173.6	96.2	16.6	3.89
Er	158.9	85.6	14.5	3.54
Tm	128.6	73.8	12.6	3.12
Yb	106.9	66.3	10.1	3.00
Lu	97.1	59.1	9.50	2.96
Th	75.6	36.1	8.04	1.53

Tablo 3.2 incelendiğinde, Dowex 50 W-X8 reçinesi üzerinde bir elüsyon gerçekleştirildiğinde, lantanitlerin Lu'dan La'a doğru bir sıra izleyeceği görülmektedir.

Sulu çözeltilerde, lantanit metalleri (+3) değerlikli katyonlar halinde bulunmaktadır. İyonik özelliklerinin benzer olmasından dolayı, birbirlerinden ayrılmaları oldukça zordur. Ancak, Ln(III) lerin hidrate iyonlarının yarıçapları, atom numarasının artması ile artmaktadır. Böylece, reçinenin sülfonat iyonlarına katyonların bağlanması, negatif sülfonat iyonlarıyla hidrate katyonun elektrostatik etkileşmesiyle gerçekleşmektedir. Hidrate iyonunun yarıçapı büyük olan element (Lu), reçineye daha az kuvvetle bağlanmaktadır. Ayrıca, reçinenin seçiciliği kompleks yapıcı reaktiflerin kullanılmasıyla artmaktadır. Kompleks yapıcı ligandlar negatif yüklü olduğu için, kompleks oluşunca metalin net pozitif yükünde bir azalma meydana gelmektedir. En kuvvetli kompleksteki metalin pozitif yükü en fazla azalmaktadır. En küçük iyon (Lu), kompleks yapıcı reaktifle en kuvvetli kompleksi oluşturarak, reçineden çözeltiye daha kolay geçmektedir.

Nadir toprak elementlerinin bölünme oranları, sodyum trimetafosfatın pH'ına bağlı olarak da incelenmek istendi. Sodyum trimetafosfatın sudaki çözeltisinde pH'ın 6.3 olduğu görüldü. pH'ın düşmesi ile bölünme oranlarının çok büyük değerler aldığı ve elüsyona uygun olmadığı saptandı. pH yükseltildiği zaman ise, pH=6.8'den itibaren çökme olduğu görüldü. Dolayısıyla, bölünme oranlarının pH'a bağlılığının incelenmesinin yararlı olmayacağı anlaşıldı.

3.6.5. Sentetik Bir Karışımdaki Nadir Toprak Elementlerinin Ayrılması

Elüsyonun başlatılabilmesi için aşağıdaki işlem sırası izlenerek hazırlık yapılmıştır:

- 1- İyileştirme işlemlerine tabi tutulmuş reçine su ile karıştırılarak süspansiyon haline getirildi.
- 2- 40 cm uzunluğunda ve 1.2 cm çapındaki, dip tarafında gözenekli porselen süzgeç bulunan cam kolona önce saf su dolduruldu. Sonra kolon üzerine süspansiyon haline getirilmiş reçine ilave edildi. Kolonun altındaki mührü pensile gevşetilerek reçinenin birikim yoluyla, hava kabarcıkları kalmadan ve homojen bir şekilde dolması sağlandı. Reçinenin 36 cm' den fazlası alındı.
- 3- Kolondan 250 ml 0.05 M sodyum trimetafosfat çözeltisi bir peristaltik pompa yardımıyla, hızı 0.5 ml.dak⁻¹ olacak şekilde ayarlanarak geçirildi. Böylece, reçine 0.05 M sodyum trimetafosfat çözeltisiyle dengeye getirilmiş oldu.

4- Herbir nadir toprak elementinin tuzu veya oksidinden, içindeki nadir toprak elementi 0.05 meq olacak şekilde alınarak sentetik bir karışım hazırlandı.

Sonra, bu karışımın üzerine 2 ml H₂O + 0.5 ml HNO₃ ilave edildi ve ısıtılarak çözüldü. Hemen hemen kuruluğa kadar buharlaştırıldı. 0.5 ml HCl eklenerek tekrar nemliliğe kadar buharlaştırma yapıldı. Örnek 3.5 ml kadar su ile alındı.

5- Tespit işlemi için, örnek çözeltisi reçine üzerine küçük bir pipetle, dikkatli bir şekilde ilave edildi. Seviye reçine üzerine gelince, örnek çözeltisinin bulunduğu beher 1-2 ml su ile yıkanarak tespit işlemi tekrarlandı.

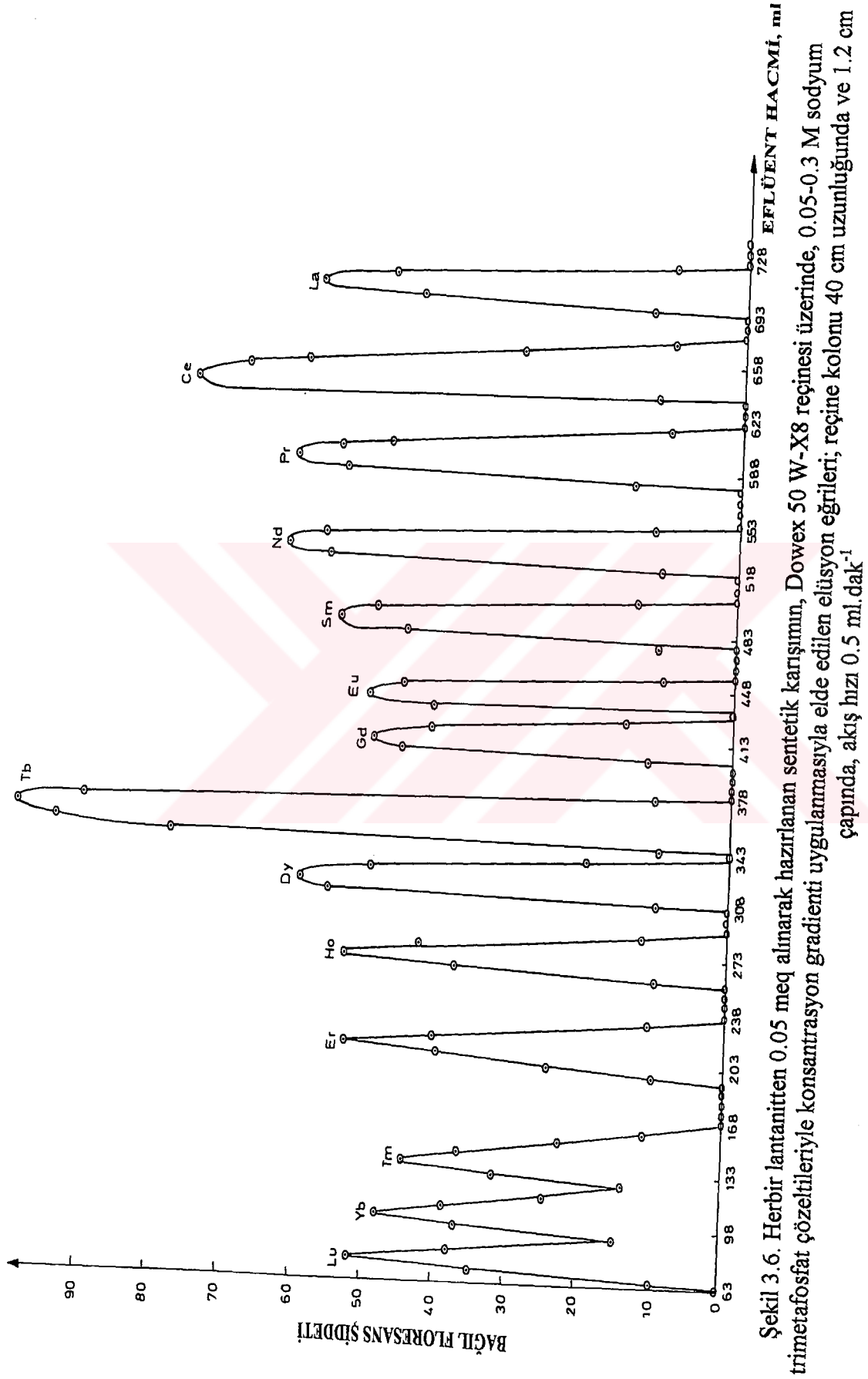
6- Nadir toprak elementleri 0.05 M ve 0.3 M sodyum trimetafosfat çözeltileriyle konsantrasyon gradienti uygulanarak elüe edildi. Şekil 3.1' de gösterilmiş olan sistem kullanıldı. 0.05 M sodyum trimetafosfat çözeltisinden 1 lt, 2 lt' lik birinci balona, 0.3 M sodyum trimetafosfat çözeltisinden de 1 lt, alttan çıkışı bulunan ve manyetik karıştırıcı ile karıştırılan ikinci 2 lt' lik balona konuldu. İki balon üç ağızlı cam musluğu olan bir cam boruyla birleştirildi. Musluktan puarla hava emilerek iki balon bileşik kap haline getirildi.

Bu konsantrasyonlar, bölünme oranları üzerinde düşünülerek ve (2.5) eşitliğinden yararlanılarak seçildi.

0.3 M sodyum trimetafosfat çözeltisinin konulduğu ve manyetik karıştırıcı ile devamlı karıştırılan balondan bir peristaltik pompa ile alınan çözelti 0.5 ml.dak⁻¹ hızla kolondan geçirilerek elüsyon başlatıldı. Otomatik bir fraksiyon kollektörü ile 7 ml' lik fraksiyonlar toplandı. Elüsyon eğrileri Şekil 3.6' da gösterilmiştir. Şekilden de görüleceği gibi, bütün nadir toprak elementlerinin birbirinden ayrılması için 721 ml elüent kullanılmıştır. Ancak, Lu-Yb-Tm arasında küçük bir girişim görülmektedir.

3.6.6. Monazitten Elde Edilen Nadir Toprak Elementlerinin Ayrılması

Elüsyonun başlatılabilmesi için 3.6.5 bölümünde anlatılanlara benzer hazırlık işlemleri yapıldı. Avusturalya monazitinden elde edilen nadir toprak oksitleri karışımından 250 mg alındı. 2 ml H₂O + 0.5 ml HNO₃ ilave edildi ve ısıtılarak çözüldü. Ce⁴⁺ ün indirgenmesi için biraz soğutulup H₂O₂ ilave edildi. Hemen hemen kuruluğa kadar buharlaştırıldı. 0.5 ml HCl eklenerek ikinci kez buharlaştırma yapıldı. Sulu çözelti halinde yine aynı kolona ilave edildi. 0.05-0.3 M sodyum trimetafosfat çözeltileriyle



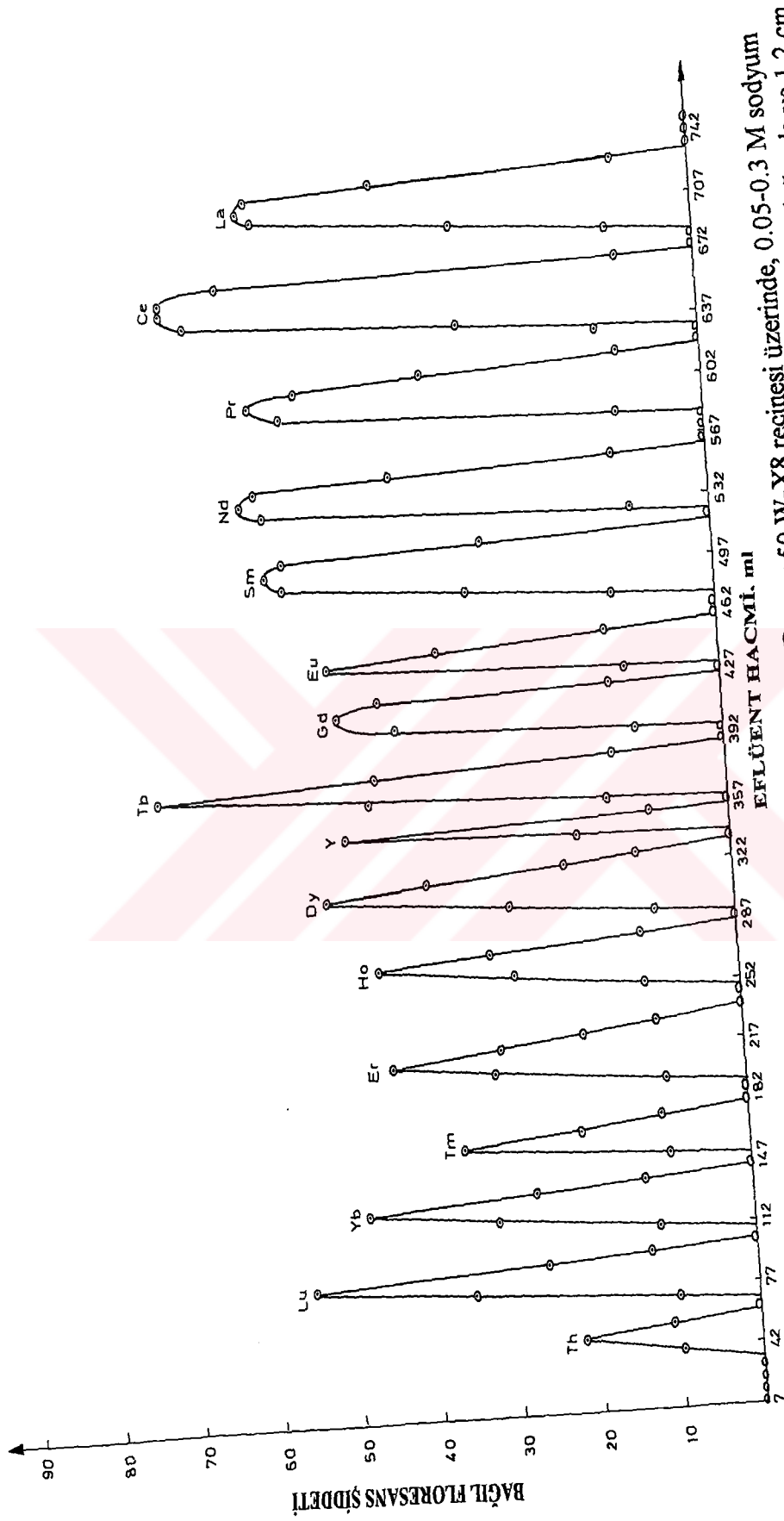
Şekil 3.6. Herbir lantanitten 0.05 meq alınarak hazırlanan sentetik karışımın, Dowex 50 W-X8 reçinesi üzerinde, 0.05-0.3 M sodyum trimetafosfat çözeltilisiyle konsantrasyon gradienti uygulanmasıyla elde edilen elüsyon eğrileri; reçine kolonu 40 cm uzunluğunda ve 1.2 cm çapında, akış hızı 0.5 ml.dak⁻¹

konsantrasyon gradienti uygulandı. Akış hızı yine 0.5 ml.dak^{-1} olacak şekilde ayarlandı. Elüsyon eğrileri Şekil 3.7' de gösterilmiştir. Bütün nadir toprak elementleri 728 ml eluentle birbirlerinden ayrılmıştır. Şekil 3.6' dan farklı olarak ilk başta toryum kalıntısına ait küçük bir pik görülmektedir. Toryum benzoik asit metodu ile nadir toprak elementlerinden gravimetrik olarak ayrılmış, fakat kalan eser miktar bu piki meydana getirmiş, bu da florimetrik olarak izlenebilmiştir. Burada monazitteki yüksek yüzdeli elementlerin preparatif olarak elde edilebildikleri görülmüştür. Ayrıca, eluata etil alkol ilavesiyle sodyum trimetafosfatın çöktüğü, ardından süzüntüye okzalik asit ilavesiyle nadir toprakların okzalatlının çöktüğü ve bu çökeltilerin kızdırılmasıyla da oksitlerinin elde edildiği saptanmıştır.

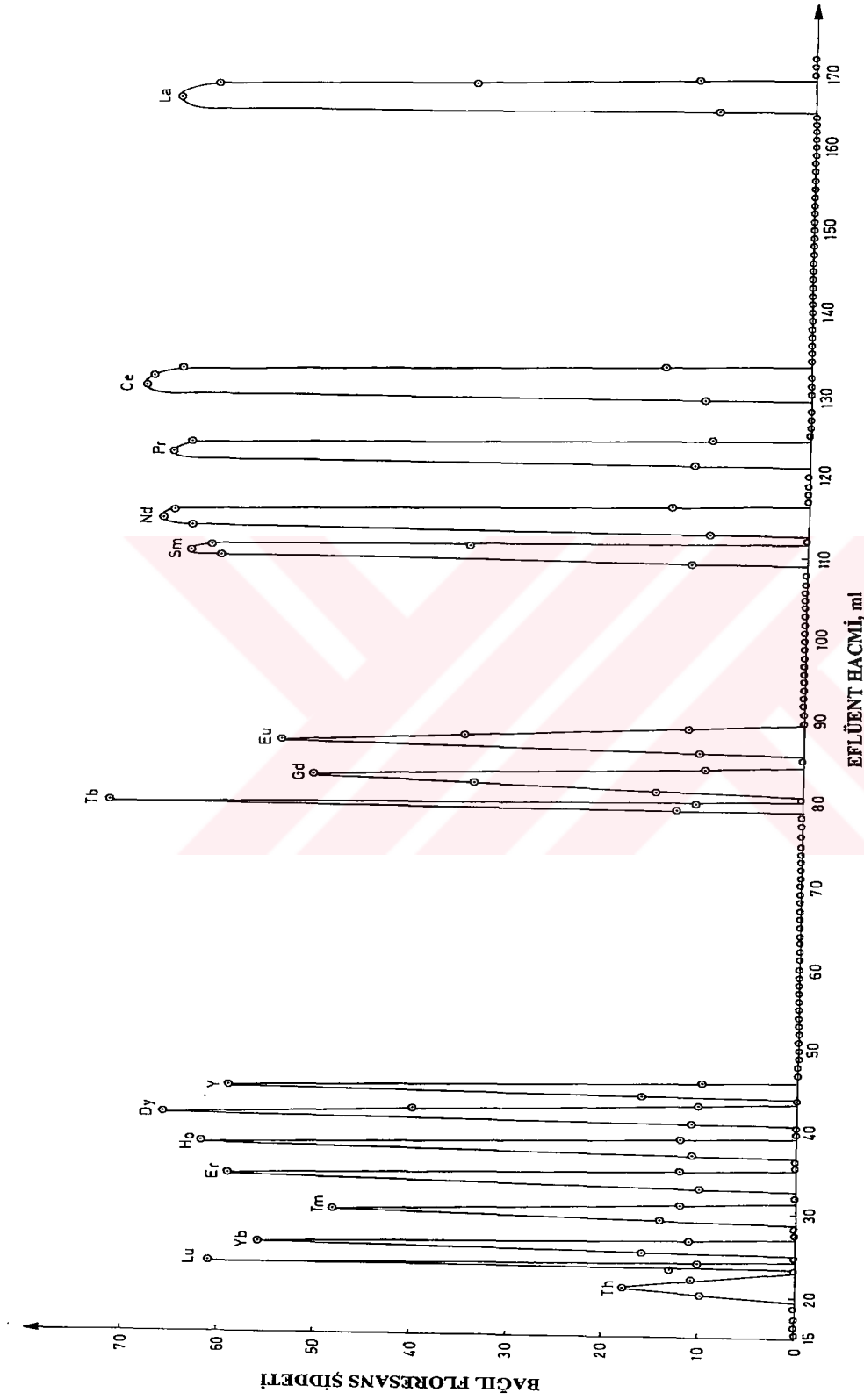
Sonra, küçük kolonda benzer bir çalışma gerçekleştirildi. Süspansiyon halindeki reçine bu sefer 25 cm uzunluğunda ve 0.5 cm çapındaki dip tarafında gözenekli porselen süzgeç bulunan cam kolona birikim yoluyla dolduruldu. Reçinenin 23 cm' den fazlası alındı.

Kolondan 150 ml 0.1 M sodyum trimetafosfat çözeltisi bir peristaltik pompa yardımıyla hızı 0.5 ml.dak^{-1} olacak şekilde geçirilerek reçinenin sodyum trimetafosfat çözeltisiyle dengeye gelmesi sağlandı.

Monazitten elde edilen nadir toprak elementleri karışımından 5 mg alındı. Gerekli işlemler yapıldıktan sonra, sulu çözelti halinde reçineye tespit edildi. Nadir toprak elementleri 0.1 M sodyum trimetafosfat çözeltisiyle elüe edildi. Akış hızı 2 ml.dak^{-1} olacak şekilde ayarlandı. Elüsyon eğrileri Şekil 3.8' de gösterilmiştir. Yine bütün nadir toprak elementleri birbirinden ayrıldı. Ancak, şekilden de görüleceği gibi aralarda bir takım uzun boşluklar oluştu. Pikleri birbirine yaklaştırabilmek ve elüsyon süresini kısaltabilmek amacıyla yeni bir elüsyon gerçekleştirildi. Tekrar 5 mg' lık bir örnek alındı. Gerekli işlemler yapıldıktan sonra, yine 0.1 M sodyum trimetafosfat ile dengeye getirilmiş olan reçineye tespit edildi. Elüsyonun başlangıcında 0.1 M sodyum trimetafosfat çözeltisi kullanıldı. Yitrium da elüe edildikten sonra, 0.1-0.3 M sodyum trimetafosfat çözeltileriyle gradient elüsyonu uygulandı. Akış hızı 2 ml.dak^{-1} olacak şekilde ayarlandı. Elüsyon eğrileri Şekil 3.9' da gösterilmiştir. Elüsyon eğrileri ve bölünme oranları üzerinde düşünülerek, elüsyon süresinin daha da kısaltılabileceğine karar verildi. Bu amaçla, yeniden 5 mg' lık bir örnek alındı ve gerekli işlemler yapıldıktan sonra, başlangıçtan itibaren 0.1-0.3 M sodyum trimetafosfat çözeltileriyle



Şekil 3.7. Monazitten elde edilen 250 mg'lık nadir toprak oksitleri karışımının, Dowex 50 W-X8 reçinesi üzerinde, 0.05-0.3 M sodyum trimetafosfat çözeltisiyle konsantrasyon gradienti uygulanmasıyla elde edilen elüsyon eğrileri; reçine kolonu 40 cm uzunluğunda ve 1.2 cm çapında, akış hızı 0.5 ml dak⁻¹

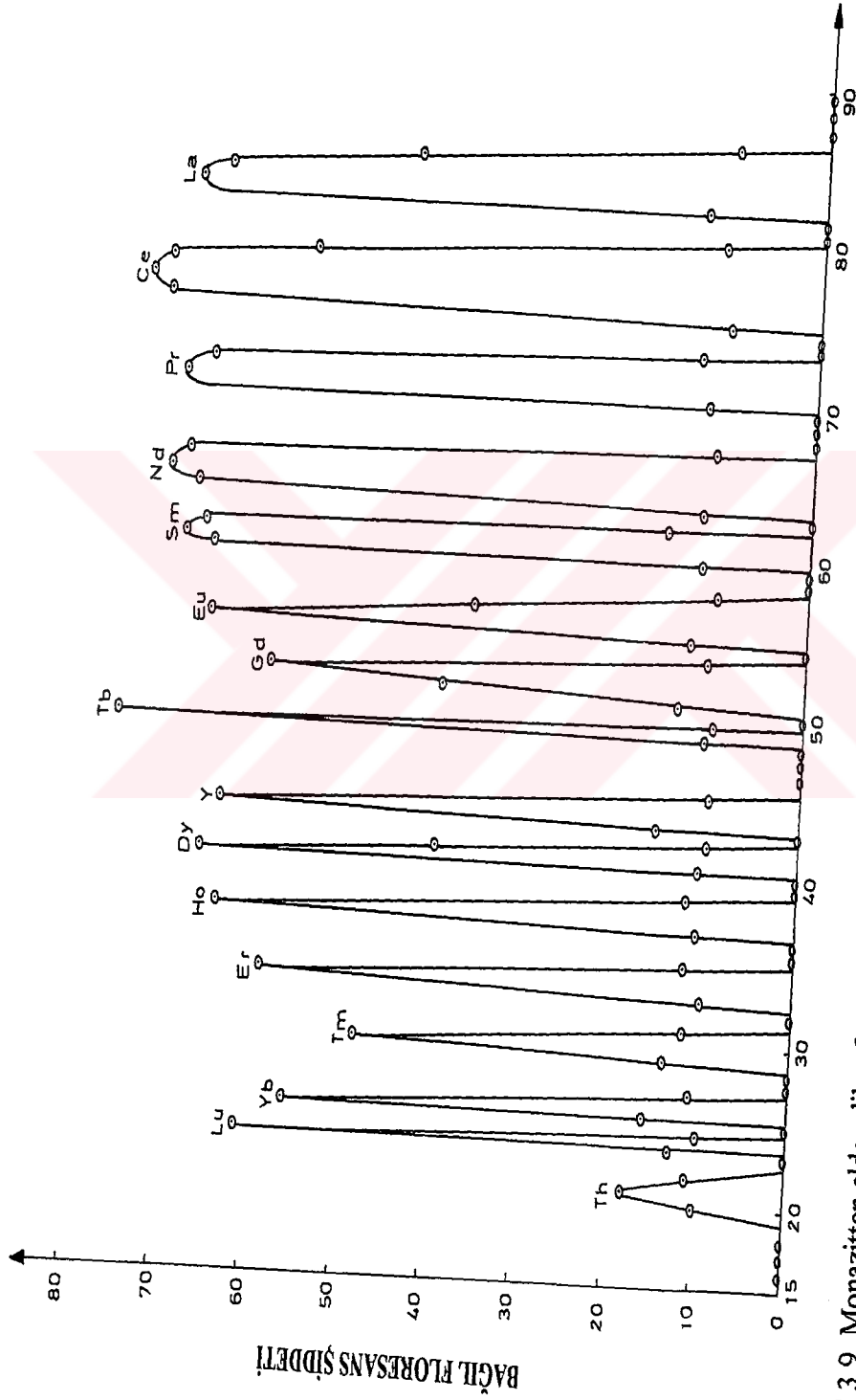


Şekil 3.8. Monazitten elde edilen 5 mg'lık nadir toprak oksitleri karışımının, Dowex 50 W-X8 reçinesi üzerinde, 0.1 M sodyum trimetafosfat çözeltisiyle elüsyonuna ait eğriler, reçine kolonu 25 cm uzunluğunda ve 0.5 cm çapında, akış hızı 2 ml.dak⁻¹

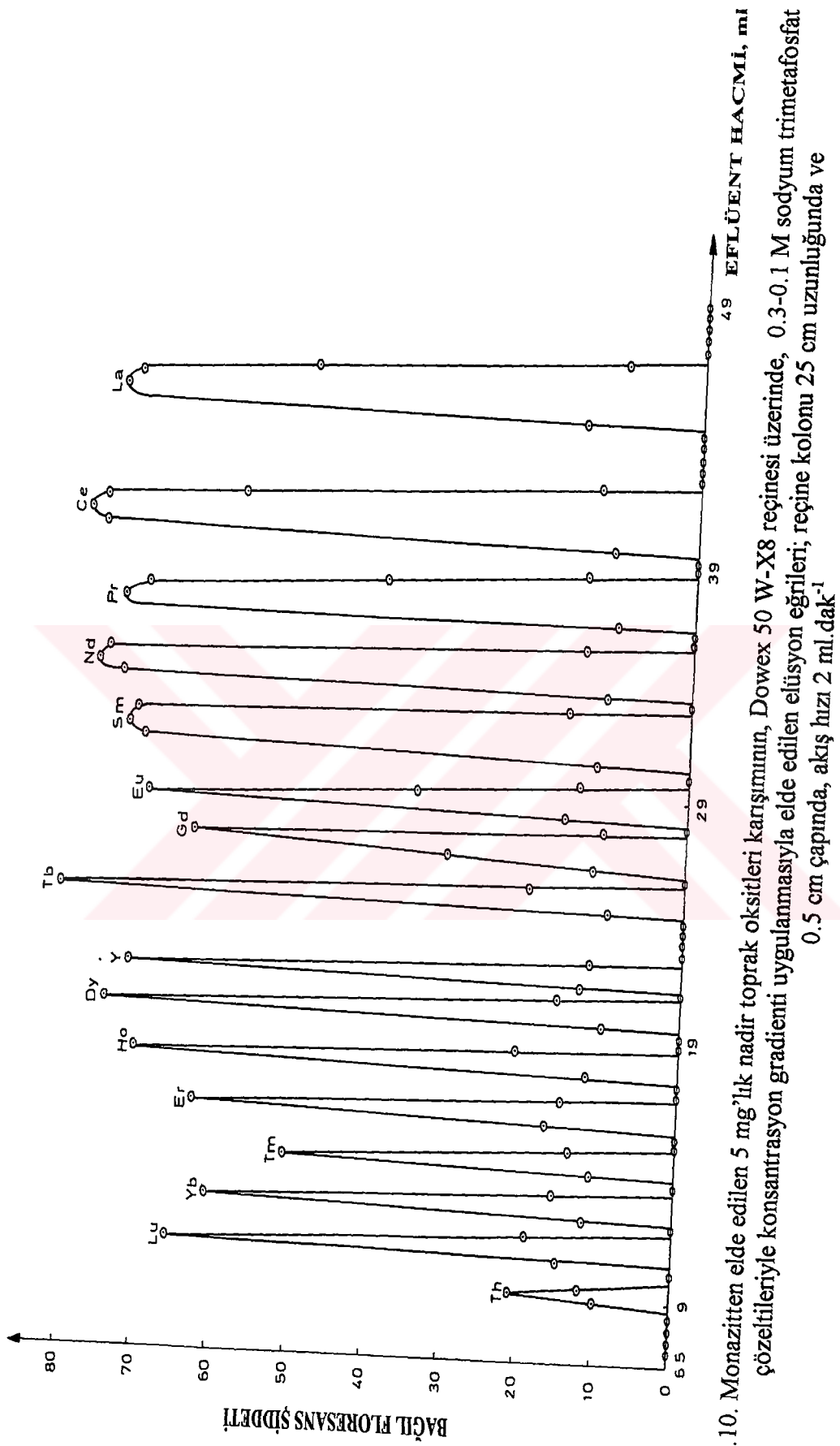
gradient elüsyonu uygulandı. Akış hızı 2 ml.dak^{-1} olacak şekilde ayarlandı. Elüsyon eğrileri Şekil 3.10' da gösterilmiştir. Ayrılma son derece iyi bir şekilde ve herhangi bir girişim olmaksızın, 23.5 dakika gibi kısa bir sürede gerçekleştirilmiştir.

Burada, yapılan bütün elüsyonların sonucunda, elde edilen elüsyon eğrilerinde kuyruk oluşumunun olmadığı, dolayısıyla elüsyonların tekrarlanabilirliğinin iyi olduğu anlaşılmaktadır. Ayrıca, bölünme oranları ile, elüsyonlar sonucunda elde edilen piklerin maksimumlarının uyumlu olması da tekrarlanabilirliğin iyi olduğunu göstermektedir.





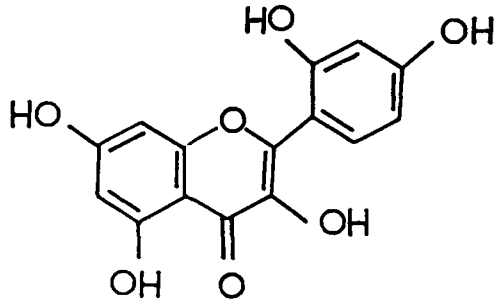
Şekil 3.9. Monazitten elde edilen 5 mg'lık nadir toprak oksitleri karışımının, Dowex 50 W-X8 reçinesi üzerinde, ilk 46 ml 0.1 M, sonra 0.3-0.1 M sodyum trimetafosfat çözeltileriyle konsantrasyon gradienti uygulanmasıyla elde edilen elüsyon eğrileri; reçine kolonu 25 cm uzunluğunda ve 0.5 cm çapında, akış hızı 2 ml.dak⁻¹



Şekil 3.10. Monazitten elde edilen 5 mg'lık nadir toprak oksitleri karışımının, Dowex 50 W-X8 reçinesi üzerinde, 0.3-0.1 M sodyum trimetafosfat çözeltisiyle konsantrasyon gradienti uygulanmasıyla elde edilen elüsyon eğrileri; reçine kolonu 25 cm uzunluğunda ve 0.5 cm çapında, akış hızı 2 ml.dak⁻¹

3.6.7. Fraksiyonlardaki Nadir Toprak Elementlerinin Belirlenmesi

Fraksiyonlardaki nadir toprak elementlerinin varlığı morin kullanılarak spektrofotometrik olarak belirlendi. Morinin yapısı Şekil 3.11' de gösterilmiştir. pH = 2.5' da morin nadir toprak elementleriyle Ln: morin molar oranı 1:1 olan, floresans veren kompleksler oluşturmaktadır. Bu komplekslerin en uygun floresans koşulları $0.04 \mu\text{g}.\text{ml}^{-1}$ nadir toprak elementi için $\lambda_{\text{uyarılma}} = 410 \text{ nm}$ ve $\lambda_{\text{emisyon}} = 501 \text{ nm}$ olarak verilmiştir [38].



Şekil 3.11. Morinin yapısı

3.6.8. Nadir Toprak Elementlerinin Kalitatif Tayini

Elüsyon işlemlerinden sonra, herbir elemente ait kendi fraksiyonları bir araya toplandı. Sonra, burada herbir nadir toprak elementinin kalitatif tayini, aşağıda belirtildiği gibi, uygun florimetrik reaktifler kullanılarak yapıldı. Bu tayinlerde, sodyum trimetafosfatın söndürme etkisinin olmadığı saptandı.

-Lantan: La^{3+} , 8-hidroksikinolin-5-sülfonik asit ve setiltrimetilamonyum ile pH = 9 da 1:1:1 oranında kompleks oluşturur. Bu kompleks 365 nm dalga boyundaki ışınla uyarılarak, 530 nm' de maksimum floresans verdi. Lantanın tayin sınırı $1-20 \mu\text{g}.\text{ml}^{-1}$ dir [39].

-Seryum: 0.1 M sodyum trimetafosfat ortamında Ce^{3+} florimetrik olarak tayin edilebilir. Seryum (III)' ün tayin sınırı $10^{-3}-75 \mu\text{g}.\text{ml}^{-1}$ dir. 297 nm dalga boyundaki ışınla uyarılarak 340 nm' de maksimum floresans verdi [40].

-Praseodyum: Pr^{3+} , H_3PO_4 çözeltisinde 217 nm dalga boyundaki ışınla uyarılarak 275 nm' de maksimum floresans verdi. Pr^{3+} nın tayin sınırı $4 \mu\text{g}.\text{ml}^{-1}$ dir [41].

-Samaryum: Sm^{3+} , 0.015 M okzalik asit çözeltisinde pH = 8' de florimetrik olarak tayin edildi. En iyi floresans koşulları, $\lambda_{\text{uyarılma}} = 259 \text{ nm}$ ve $\lambda_{\text{emisyon}} = 644 \text{ nm}$ ' dir. Bu metodda Sm^{3+} nın tayin sınırı $0.8 \mu\text{g}.\text{ml}^{-1}$ dir [42].

-Öropyum: Eu^{3+} üzerine 10 ml 1.5 M K_2CO_3 ilave edildi. İki saat karıştırıldıktan sonra, 400 nm dalga boyundaki ışınla uyarılarak, 620 nm dalga boyunda maksimum floresans şiddeti ölçüldü. Eu^{3+} için tayin sınırı $4-800 \mu\text{g}.\text{ml}^{-1}$ dir [43].

-Gadolinyum: 3-30 μg Gd^{3+} ya 10 ml 0.5 M sodyum salisilat ve 5 ml 0.001 M Rodamin S eklendi. 25 ml' ye seyreltildi. Çözelti benzen ile ekstrakte edildi. Üst faz alındı. 546 nm dalga boyundaki ışınla uyarılarak, 571 nm dalga boyunda maksimum floresans elde edildi [44].

-Terbiyum: Tb^{3+} , 0.01 M potasyum okzalat çözeltisinde, pH = 7.8' de florimetrik olarak tayin edildi. En iyi floresans koşulları $\lambda_{\text{uyarılma}} = 255 \text{ nm}$ ve $\lambda_{\text{emisyon}} = 545 \text{ nm}$ ' dir. Bu metodda Tb^{3+} nın tayin sınırı $5.10^{-2} - 10 \mu\text{g}.\text{ml}^{-1}$ dir [45].

-Disprosyum: Dy^{3+} , 3.10^{-4} M asetilasetonun % 95' lik etanol çözeltisinde, 310 nm dalga boyundaki ışınla uyarılarak, 581 nm dalga boyunda maksimum floresans verdi. Bu metodda Dy^{3+} nın tayin sınırı $0.054-0.482 \mu\text{g}.\text{ml}^{-1}$ dir [46].

-Tulyum: Tm^{3+} ya 0.5 ml 0.01 M nalidiksik asit, 0.4 ml % 40' lık hegzamin eklendi. 10 ml' ye seyreltildi. 450 nm dalga boyundaki ışınla uyarılarak 510 nm' de maksimum floresans verdi. Tm^{3+} nın tayin sınırı $200 \mu\text{g}.\text{ml}^{-1}$ dir [47].

-Lutesyum: Lu^{3+} / morin / diantiprilmetan / ClO_4^- pH = 5.8 - 6.2' de 1:1:2:1 molar oranında kompleks oluşturur. Kompleks CHCl_3 ' de çözüldü. Bu çözelti 425 nm dalga boyundaki ışınla uyarılarak, 508 nm' de maksimum floresans verdi. Lu^{3+} nın tayin sınırı $0.02 \mu\text{g}.\text{ml}^{-1}$ dir [48].

-Yitriyum: 10 - 50 μg Y^{3+} ya, % 0.5 - 1' lik 8-hidroksi kinolinin 1 N HOAc' deki çözeltisinden 1 ml ve % 20' lik NH_4OAc ' den 5 ml eklendi. 20 ml' ye seyreltildi. pH 1N amonyak ile 9.55 olacak şekilde ayarlandı. 2-3 dakika sonra 10 ml CHCl_3 ile 3 kez ekstrakte edildi. Üst fazlar toplanarak 50 ml' ye seyreltildi. Buradan alınan çözelti 430

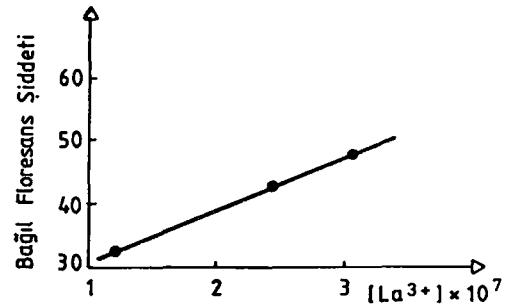
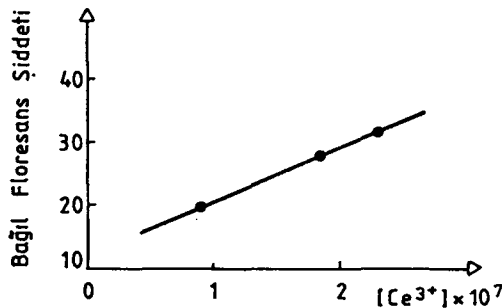
nm dalga boyundaki ışınla uyarılarak 510 nm dalga boyunda maksimum floresans elde edildi [49].

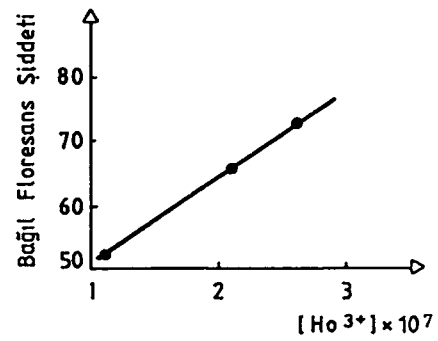
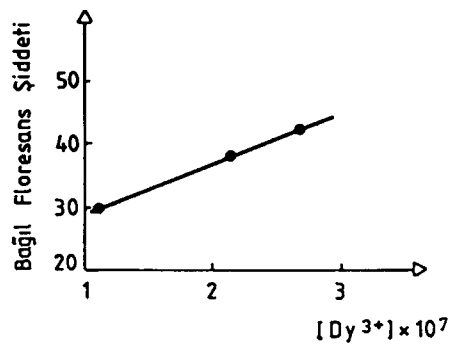
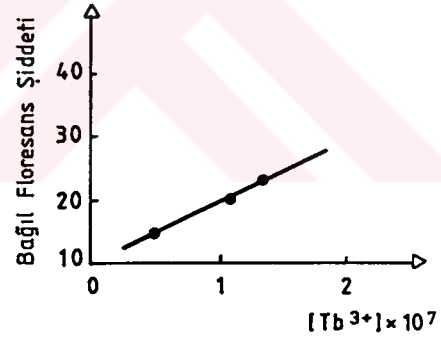
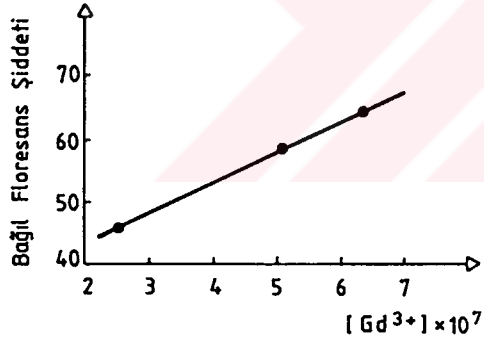
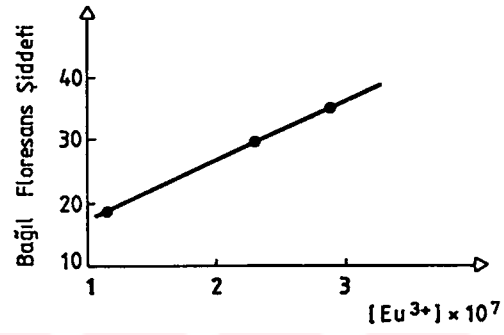
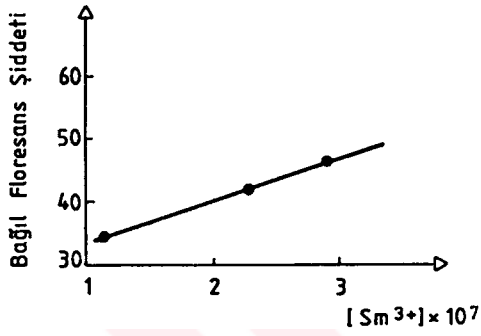
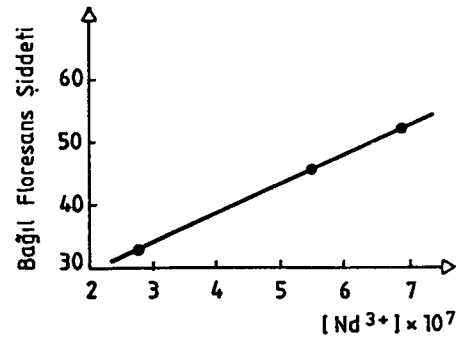
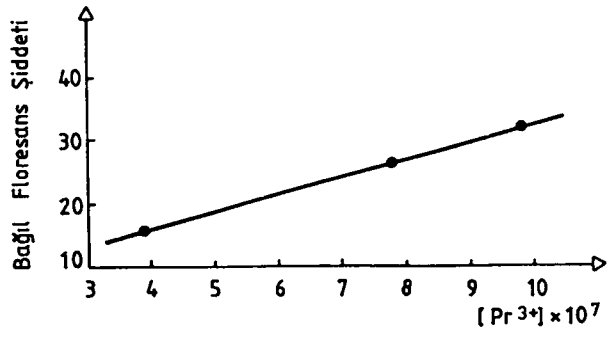
-Toryum: Th^{4+} , morin ile 1:2 molar oranında kararlı bir kompleks oluşturur. Bu kompleks, pH=2'de, sulu etil alkol ortamında (% 50 EtOH), 410 nm dalga boyundaki ışınla uyarılarak, 520 nm'de maksimum floresans elde edildi. Bu metodda Th^{4+} nın tayin sınırı $0.88 \mu\text{g}.\text{ml}^{-1}$ dir [50].

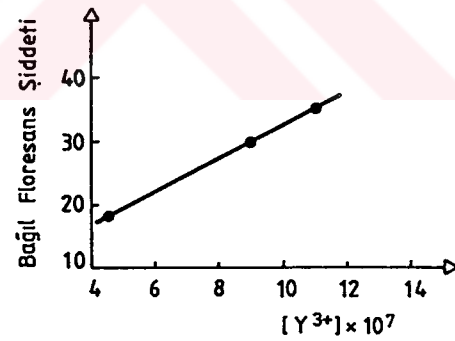
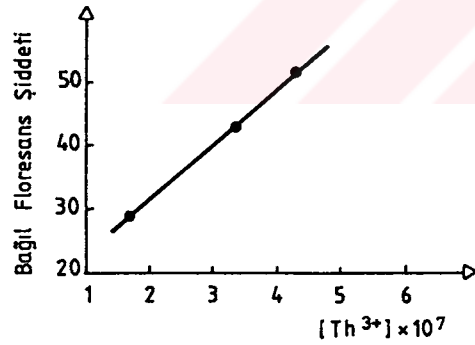
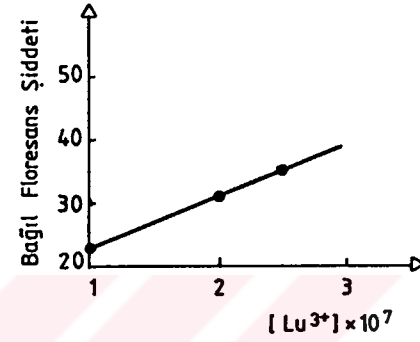
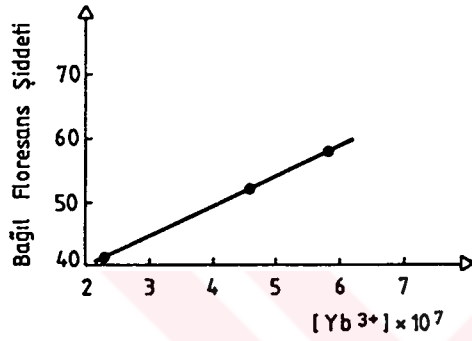
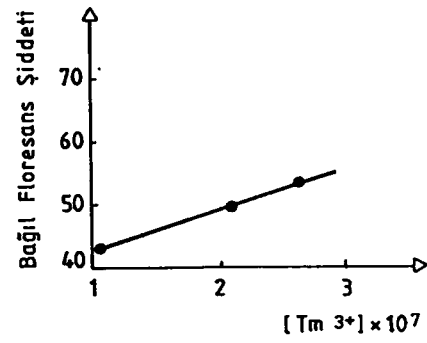
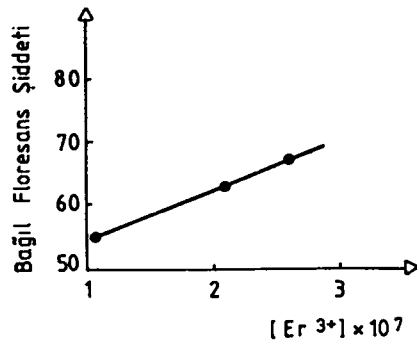
Nd, Ho, Er ve Yb için uygun bir florimetrik reaktif bulunamadı. Bu elementlerin kalitatif tayini, şu şekilde yapıldı. Önce, herbir elementin bulunduğu fraksiyonlar bir araya toplandı. Sonra fraksiyonlardaki elementler okzalik asit ile çöktürüldü. Ve okzalat çöktürmelerinin kızdırılmasıyla, nadir toprak elementlerinin oksitleri elde edildi. Bu oksitlerin renklerinden yararlanılarak kalitatif tayinleri yapıldı. Neodyum oksit açık mavi, holmiyum oksit açık sarı, erbiyum oksit pembe ve yiterbiyum oksit beyaz renktedir.

3.6.9. Nadir Toprak Elementlerinin Kantitatif Tayini

Nadir toprak elementlerinin kantitatif tayinleri kalibrasyon eğrilerinden yararlanılarak yapıldı. Önce, tayini yapılacak maddelerden uygun konsantrasyonlarda standart çözeltiler hazırlandı. Bu konsantrasyonlar, kalibrasyon eğrisinin lineer olduğu bölgede seçildi. Sonra, hazırlanan standart çözeltilerin floresans şiddetleri morin kullanılarak ölçüldü [38]. Ölçülen floresans şiddetleri, standart çözeltilerin bilinen konsantrasyonlarına karşı grafiğe geçirildi. Böylece bir kalibrasyon doğrusu elde edildi. Konsantrasyonu belirlenmek üzere hazırlanan nadir toprak elementi çözeltilerinin floresansları ölçüldü ve kalibrasyon doğrusunda bu değere karşı gelen derişim saptandı. Herbir nadir toprak elementi için oluşturulan kalibrasyon doğruları Şekil 3.12' de gösterilmiştir.







Şekil 3.12. Nadir toprak elementleri ve toryum için oluşturulan kalibrasyon doğruları
($\lambda_{uyarlma}$: 410 nm; $\lambda_{emisyon}$: 501 nm)

Herbir nadir toprak elementinden 0.05 meq alınarak sentetik bir karışım hazırlanmıştı. Kalibrasyon doğrularından yararlanılarak, elüsyondan sonra fraksiyonlardaki herbir nadir toprak elementinin başlangıçta alınana göre yüzdesi hesaplandı. Bulunan değerler Tablo 3.3' de gösterilmiştir. Ayrıca, yine kalibrasyon doğrularından

yararlanılarak monazitteki nadir toprak elementlerinin yüzdeleri hesaplandı. Ve bu değerler Tablo 3.4' de gösterilmiştir. Bu değerler, aynı monazit örneği için, emisyon spektroskopisi ile elde edilen analiz sonuçlarıyla uyumludur.

Tablo 3.3. Hazırlanan sentetik karışımdaki nadir toprak elementlerinin ayrılma yüzdeleri

Element	%	Element	%
La	99.7	Tb	96.6
Ce	99.6	Dy	99.3
Pr	99.5	Ho	99.4
Nd	99.3	Er	99.2
Sm	99.3	Tm	99.2
Eu	99.3	Yb	99.8
Gd	99.2	Lu	99.3

Tablo 3.4. Avusturalya monazitindeki nadir toprak elementlerinin kantitatif analizlerinin sonuçları

Element	%	Element	%
La	18.76	Y	0.76
Ce	40.38	Dy	0.08
Pr	7.59	Ho	0.08
Nd	15.32	Er	0.08
Sm	7.60	Tm	0.08
Eu	0.08	Yb	0.76
Gd	2.99	Lu	0.76
Tb	0.76		

3.7. NADİR TOPRAK ELEMENTLERİNİN SODYUM TRİMETAFOSFAT İLE DOWEX 1-X4 REÇİNESİ ÜZERİNDE AYRILMASININ İNCELENMESİ

3.7.1. Reçinenin Hazırlanması

Dowex 1-X4 reçinesi kuvvetli bazik anyon değiştirici reçine olup, $-N(CH_3)_3^+$ fonksiyonel grubunu taşımaktadır. Klorür formunda kullanılmıştır.

Bölüm 3.6.1' de anlatıldığı gibi, reçine bir beherde saf su ile karıştırılıp, dekante edilerek yıkama suları renksiz oluncaya kadar yıkandı. Sonra, bir gece suda bekletildi ve birikim yoluyla bir reçine kolonuna dolduruldu. Daha sonra, reçinenin iyileştirilmesi için aşağıdaki işlemler yapıldı:

- 1- Kolondan turnosola asidik reaksiyon verinceye kadar 2 M HCl geçirildi.
- 2- Turnosola nötr reaksiyon verinceye kadar saf su geçirildi.
- 3- Turnosola bazik reaksiyon verinceye kadar 2 M NaOH geçirildi.
- 4- Tekrar turnosola nötr reaksiyon verinceye kadar saf su geçirildi.
- 5- Yine turnosola asidik reaksiyon verinceye kadar 2 M HCl geçirildi.
- 6- Turnosola nötr reaksiyon verinceye kadar saf su ile yıkandı.

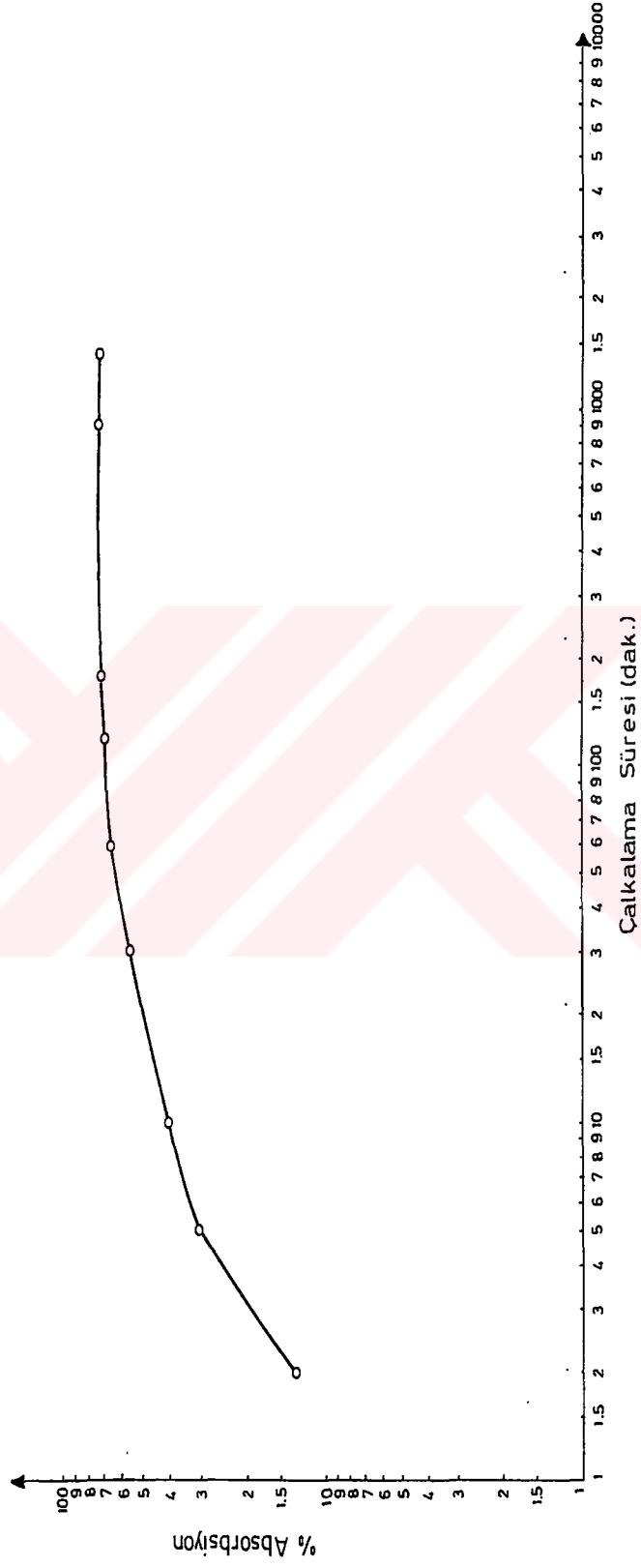
Sonra, reçine trompta süzülerek, geniş bir kristalizuarda, üzeri gözenekli kağıtla kapatılarak havada kurumaya bırakıldı.

3.7.2. Dengeye Erişme Süresinin Belirlenmesi

0.5 g havada kurutulmuş reçine (Dowex 1-X4, 200-400 mesh) ve 0.7 meq nadir toprak elementi (lantan) içeren 50 ml' lik 7.10^{-3} M sodyum trimetafosfat çözeltileri, sarsıntılı çalkalayıcıda, oda sıcaklığında, 350 devir.dak⁻¹ hızla, değişik sürelerde (2 dak, 5 dak, 10 dak, 30 dak, 1 saat, 2 saat, 3 saat, 15 saat ve 24 saat) çalkalanmaya bırakıldı. Çalkalama işleminden sonra, herbir çözeltinin floresans şiddeti, uygun reaktifler kullanılarak ölçüldü. Sonra, kalibrasyon doğrularından yararlanılarak konsantrasyonları belirlendi. Ve buradan reçinenin, nadir toprak elementlerini absorplama yüzdelere geçildi. Absorpsiyon yüzdesinin çalkalama süresine karşı çizilen grafiği Şekil 3.13' de gösterilmiştir. Grafikten görüldüğü gibi 3 saatte dengeye erişilmektedir.

3.7.3. Bölünme Oranlarının Saptanması

Nadir toprak elementlerinin bölünme oranları sodyum trimetafosfatın 4 farklı konsantrasyonu ile çalışılarak (3.10^{-3} M, 5.10^{-3} M, 7.10^{-3} M ve 0.01 M) belirlendi. Hassas olarak tartılmış ve nem miktarları bilinen 0.5 g' lık reçineler kolonlara konularak, üzerlerinden istenilen konsantrasyonda sodyum trimetafosfat çözeltileri geçirildi. Çözeltinin giriş ve çıkış pH' ları aynı oluncaya kadar bu işleme devam edildi. Dengeye ulaşıldıktan sonra, reçineler trompta süzülerek, ağzı iyice kapanabilen cam



Şekil 3.13. Dowex 1-X4 reçinesinde lantan için dengeye erişme süresinin belirlenmesi

kaplara aktarıldı. Üzerine 0.7 meq katyon içeren, aynı konsantrasyondaki sodyum trimetafosfatın 50 ml' lik çözeltisi ilave edildi. Bölünme oranları yine $q \cong 0.4$ alınarak belirlendi. Dowex 1-X4 anyon değiştirici reçinenin kapasitesi 3.5 meq.g^{-1} kuru reçinedir. Buradan toplam katyon miktarı 0.7 meq olarak bulunmuştur. Dolayısıyla, bölünme oranları 0.5 g reçine ve 0.7 meq katyon içeren 50 ml' lik çözeltiler için belirlenmiştir.

Daha sonra, bu karışım 15 saat süreyle sarsıntılı çalkalayıcıda, oda sıcaklığında, $350 \text{ devir.dak}^{-1}$ hızla çalkalanmaya bırakıldı. Denge reaksiyonunun tamamlanmasından sonra, dengeden önceki ve sonraki çözeltilerin floresans şiddetleri, uygun reaktifler kullanılarak ölçüldü ve bölünme oranları (2.7) eşitliğinden yararlanılarak belirlendi. Bulunan değerler Tablo 3.5' de gösterilmiştir.

Tablo 3.5 incelendiğinde, Dowex 1-X4 reçinesi üzerinde bir elüsyon gerçekleştirildiğinde, lantanitlerin katyon değiştiricidekinin tersine La'dan Lu'a doğru bir sıra izleyerek birbirlerinden ayrılacakları görülmektedir.

Oksijen gibi yüksek elektronegatif donör atomları içeren ligandlar, en kuvvetli kompleks yapıcı ligandlardır. Sodyum trimetafosfat da, yapısında 9 tane oksijen atomu bulundurduğu için, oldukça kuvvetli bir kompleks yapıcı ligandır. Bu tür kompleks yapıcı reaktiflerin kullanılmasıyla, nadir toprak elementlerinin anyonik kompleksleri oluşturulmaktadır. Ve bu koşullar altında, nadir toprak elementleri, anyon değiştirici reçinelerle de birbirlerinden ayrılabilirler. En küçük iyon (Lu^{3+}) kompleks yapıcı reaktifle en kuvvetli, en negatif yüklü kompleksi oluşturacağı için, anyon değiştirici reçine üzerinde en fazla tutunacaktır. Dolayısıyla elüsyon sırası La'dan Lu'a doğru olacaktır.

Tablo 3.5. Farklı konsantrasyonlardaki sodyum trimetafosfat çözeltilerinin, Dowex 1- X4 reçinesine ait bölünme oranları

Element	Sodyum trimetafosfat konsantrasyonu			
	3.10^{-3} M	5.10^{-3} M	7.10^{-3} M	0.01 M
Th	192.3	123.1	77.2	6.44
Lu	171.7	112.0	66.6	5.78
Yb	149.1	103.4	57.9	5.30
Tm	133.4	82.8	50.6	5.09
Er	119.9	71.2	45.2	4.77
Ho	93.1	61.8	34.1	4.16
Dy	72.0	55.1	26.8	3.97
Y	64.2	43.9	20.9	3.22
Tb	50.2	34.6	15.7	2.88
Gd	43.8	24.7	12.5	2.34
Eu	35.2	18.9	9.07	2.16
Sm	31.3	16.9	7.39	1.98
Nd	28.5	14.1	5.79	1.72
Pr	26.7	11.9	3.79	1.44
Ce	23.4	10.5	2.91	1.08
La	18.8	9.16	2.03	0.96

3.7.4. Monazitten Elde Edilen Nadir Toprak Elementlerinin ve Toryumun Ayrılması

Bu çalışmanın ilk kısmında monazitten elde edilen nadir toprak oksitleri karışından 250 mg'lık, ikinci kısmında ise 5 mg'lık örnek alınarak, nadir toprak elementlerinin ve toryumun ayrılması incelendi.

Elüsyonun başlatılabilmesi için, aşağıda belirtilen hazırlık işlemleri yapıldı:

- 1- İyileştirme işlemlerine tabi tutulmuş reçine, su ile karıştırılarak süspansiyon haline getirildikten sonra, 40 cm uzunluğunda ve 1.2 cm çapındaki kolona birikim yoluyla dolduruldu. Reçinenin 36 cm' den fazlası alındı.

2- Kolondan 250 ml 7.10^{-3} M sodyum trimetafosfat çözeltisi bir peristaltik pompa yardımıyla, hızı 2ml.dak⁻¹ olacak şekilde ayarlanarak geçirildi.

3- Dowex 50W-X8 reçinesi üzerinde, nadir toprak elementleri ayrılırken, benzoik asit metoduyla nadir toprak elementlerinden, gravimetrik olarak ayrıldıktan sonra kalan eser miktardaki toryum bir pik vermişti. Bu olay göz önüne alınarak ve bölünme oranları üzerinde düşünülerek, toryumu da nadir toprak elementleriyle birlikte ayırmanın mümkün olabileceği düşünüldü. Bu amaçla, Avusturalya monazitinden nadir toprak elementleri, benzoik asit metoduyla ayrılırken, toryum nadir toprak elementlerinden ayrılmadan ortamda bırakıldı. Sonra, bu karışımdan 250 mg'lık bir örnek alınarak, Bölüm 3.6.6' da anlatıldığı gibi çözüldü. 5 ml 3.10^{-3} M sodyum trimetafosfat çözeltisiyle alınarak, kolona ilave edildi.

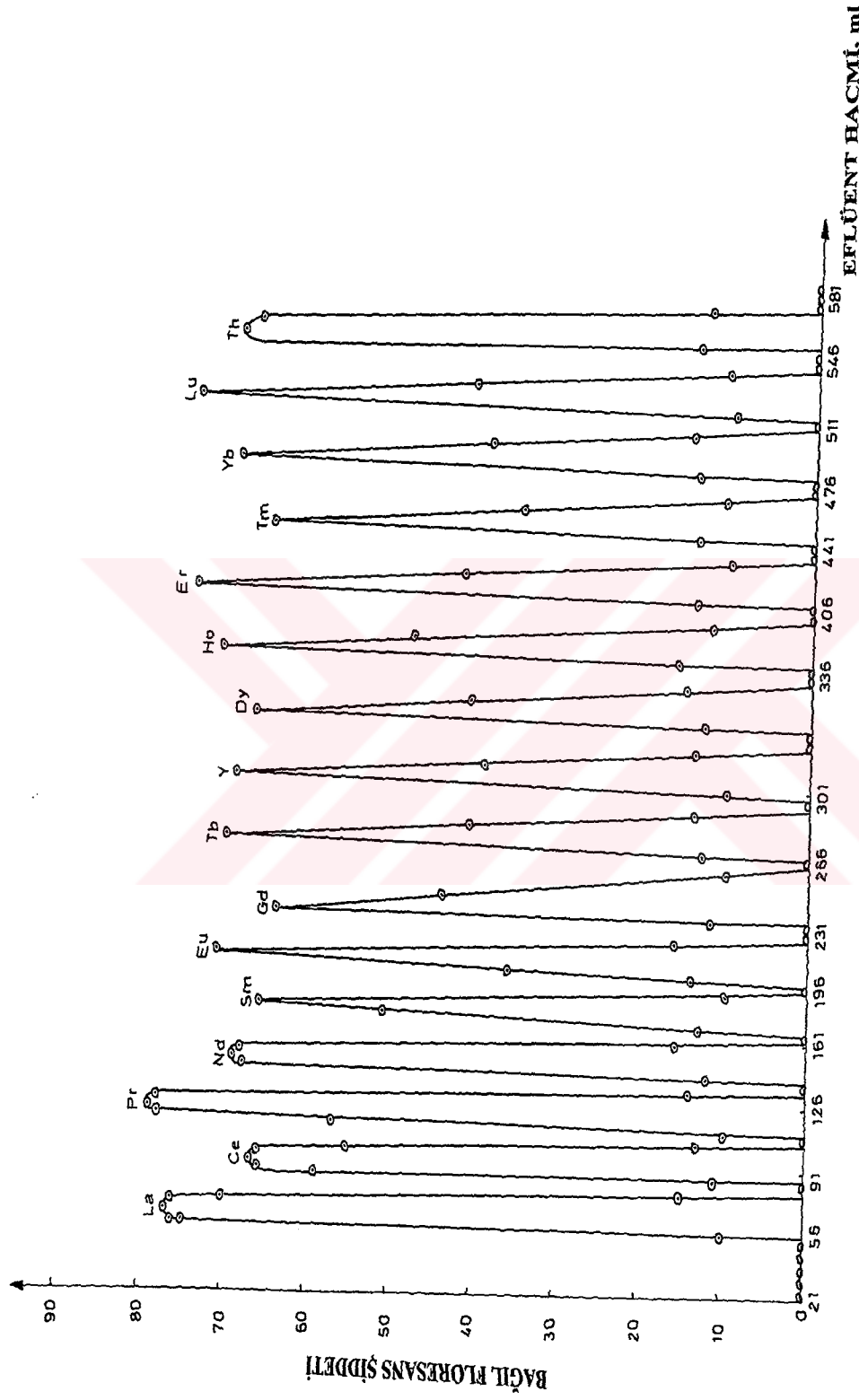
7.10^{-3} M sodyum trimetafosfat çözeltisi bir peristaltik pompa aracılığıyla 2 ml.dak⁻¹ hızla kolondan geçirilerek elüsyon başlatıldı. Bölünme oranları dikkate alınarak, 196 ml eflüent toplandıktan sonra, 7.10^{-3} M ve 0.01 M sodyum trimetafosfat çözeltileriyle konsantrasyon gradienti uygulandı. Elüsyon eğrileri Şekil 3.14 ' de gösterilmiştir. Şekilden de görüleceği gibi, bütün nadir toprak elementleri ve toryum birbirlerinden ayrılmıştır. Beklendiği gibi toryum lutesyumdan önce gelmiş, yitrium Dy ve Tb arasında yer almış ve her iki elementten de iyi bir şekilde ayrılmıştır. Elüsyon 567 ml'de tamamlanmıştır.

Çalışmanın ikinci kısmında, su içindeki reçine 25 cm uzunluğunda ve 0.5 cm çapındaki cam kolona birikim yoluyla dolduruldu. Reçinenin 23 cm' den fazlası alındı.

Kolondan 150 ml 7.10^{-3} M sodyum trimetafosfat çözeltisi bir peristaltik pompa yardımıyla, hızı 2 ml.dak⁻¹ olacak şekilde geçirilerek reçinenin sodyum trimetafosfat çözeltisiyle dengeye gelmesi sağlandı.

Monazitten elde edilen nadir toprak elementleri ve toryum karışımından 5 mg alındı.

Gerekli işlemler yapıldıktan sonra, 3 ml 3.10^{-3} M sodyum trimetafosfat çözeltisiyle alınarak, küçük kolondaki 23 cm uzunluğundaki ve 0.5 cm çapındaki reçineye tespit edildi. Yine bölünme oranlarından ve pik maksimumlarını veren eşitlikten yararlanılarak, elüsyonun başlangıcında 7.10^{-3} M sodyum trimetafosfat çözeltisi kullanıldı. 21 ml eflüent alındıktan sonra, elüsyon 7.10^{-3} M ve 0.01 M sodyum

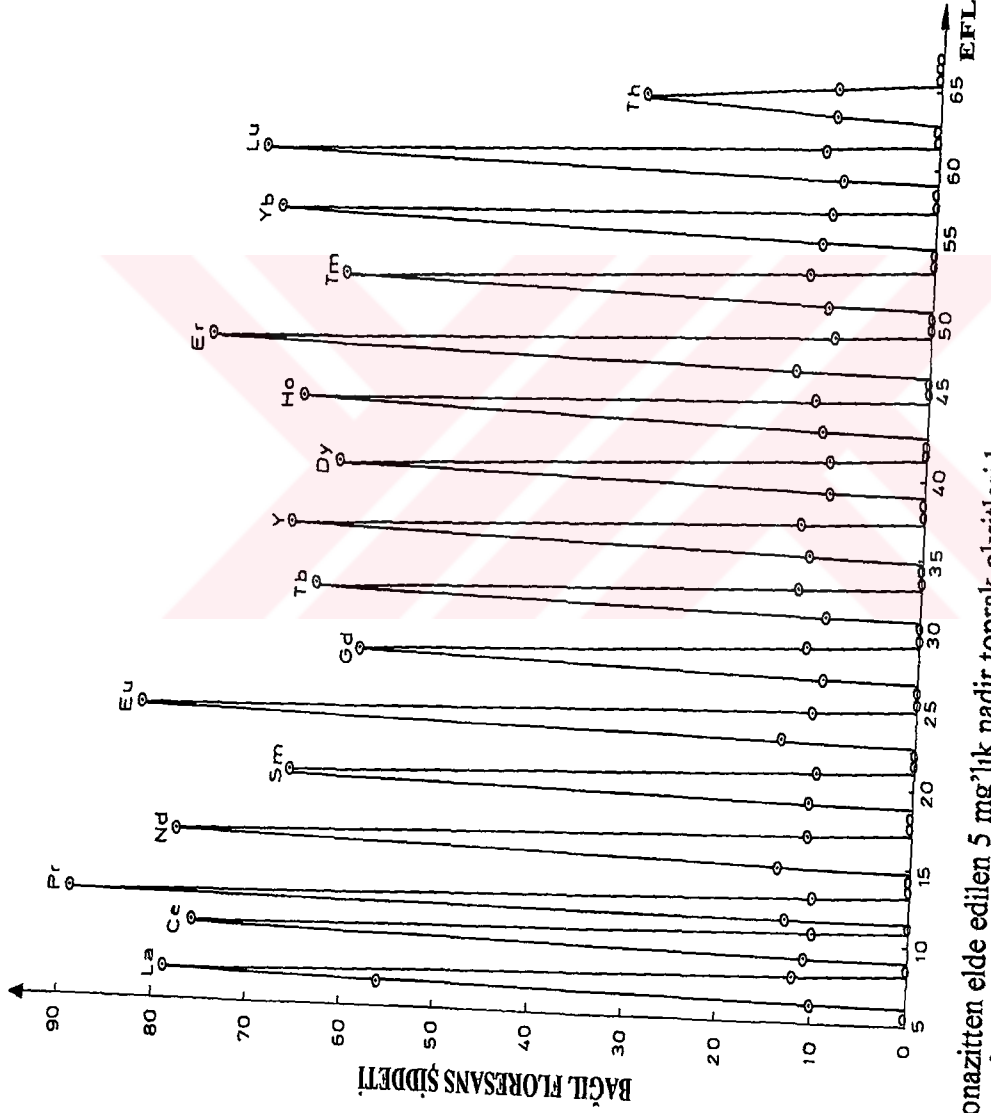


Şekil 3.14. Monazitten elde edilen 250 mg'lık nadir toprak oksitleri karışımının, Dowex 1-X4 reçinesi üzerinde, ilk 196 ml 7.10^{-3} M, sonra 7.10^{-3} -0.01 M sodyum trimetafosfat çözeltileriyle konsantrasyon gradienini uygulanmasıyla elde edilen elüsyon eğrileri; reçine kolonu 40 cm uzunluğunda ve 1.2 cm çapında, akış hızı 2 ml.dak⁻¹

trimetafosfat çözeltileriyle konsantrasyon gradienti uygulanarak sürdürüldü. Akış hızı 2 ml.dak⁻¹ olacak şekilde ayarlandı. Elüsyon eğrileri Şekil 3.15 ' de gösterilmiştir. Elüsyon süresini kısaltabilmek amacıyla yeni bir elüsyon gerçekleştirildi. Yine 5 mg' lık bir örnek alınarak, gerekli olan tüm işlemler aynı şekilde yapıldı. Bu sefer, elüsyonun başlangıcından itibaren 7.10⁻³ M ve 0.01 M sodyum trimetafosfat çözeltileriyle konsantrasyon gradienti uygulandı. Akış hızı yine 2 ml.dak⁻¹ olacak şekilde ayarlandı. Elüsyon eğrileri Şekil 3.16 ' da gösterilmiştir. Şekilden de görüleceği gibi, La, Ce ve Pr arasında bir girişim meydana geldi. Piklerin daha iyi dağılımını sağlamak amacıyla, diğer bir elüsyon gerçekleştirildi. Bu amaçla, yeniden 5 mg' lık bir örnek alındı ve gerekli işlemler yapıldıktan sonra, 7.10⁻³ M sodyum trimetafosfat çözeltisi kolondan 2 ml.dak⁻¹ akış hızı ile geçirilerek elüsyona başlandı. 12 ml eflüent toplandıktan sonra, 7.10⁻³ M ve 0.01 M sodyum trimetafosfat çözeltileriyle konsantrasyon gradienti uygulandı. Elüsyon eğrileri Şekil 3.17 ' de gösterilmiştir. Elüsyon herhangi bir girişim olmaksızın, 26.5 dakikada gerçekleştirilmiştir. Bütün nadir toprak elementleri ve toryum birbirlerinden iyi bir şekilde ayrılmıştır. Toryum lutesyumdan sonra elüe edilmiştir.

Elüsyonun tekrarlanabilirliğinin Bölüm 3.6.6.'da belirtilen nedenlerle iyi olduğu görülmektedir.

Fraksiyonlardaki nadir toprak elementlerinin belirlenmesi Bölüm 3.6.7' de anlatıldığı gibi yapılmıştır.



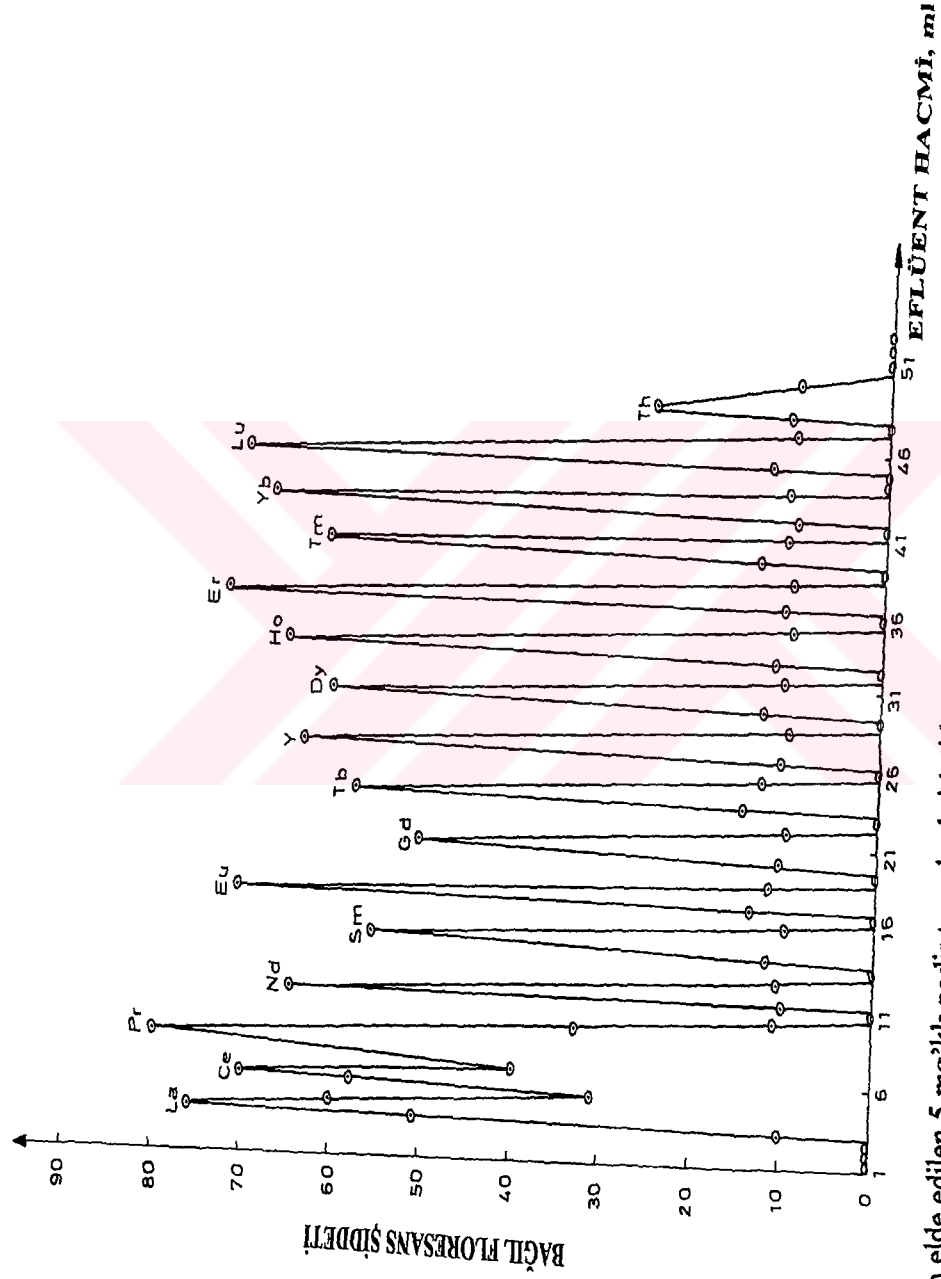
Şekil 3.15. Monazitten elde edilen 5 mg'lık nadir toprak oksitleri karışımının, Dowex 1-X4 reçinesi üzerinde, ilk 21 ml $7 \cdot 10^{-3}$ M, sonra $7 \cdot 10^{-3}$ -0.01 M sodyum trimetafosfat çözeltisiyle konsantrasyon gradienti uygulanmasıyla elde edilen elüsyon eğrileri; reçine kolonu 25 cm uzunluğunda ve 0.5 cm çapında, akış hızı 2 ml dak⁻¹

3.7.5. Nadir Toprak Elementleri ve Toryumun Kalitatif ve Kantitatif Tayini

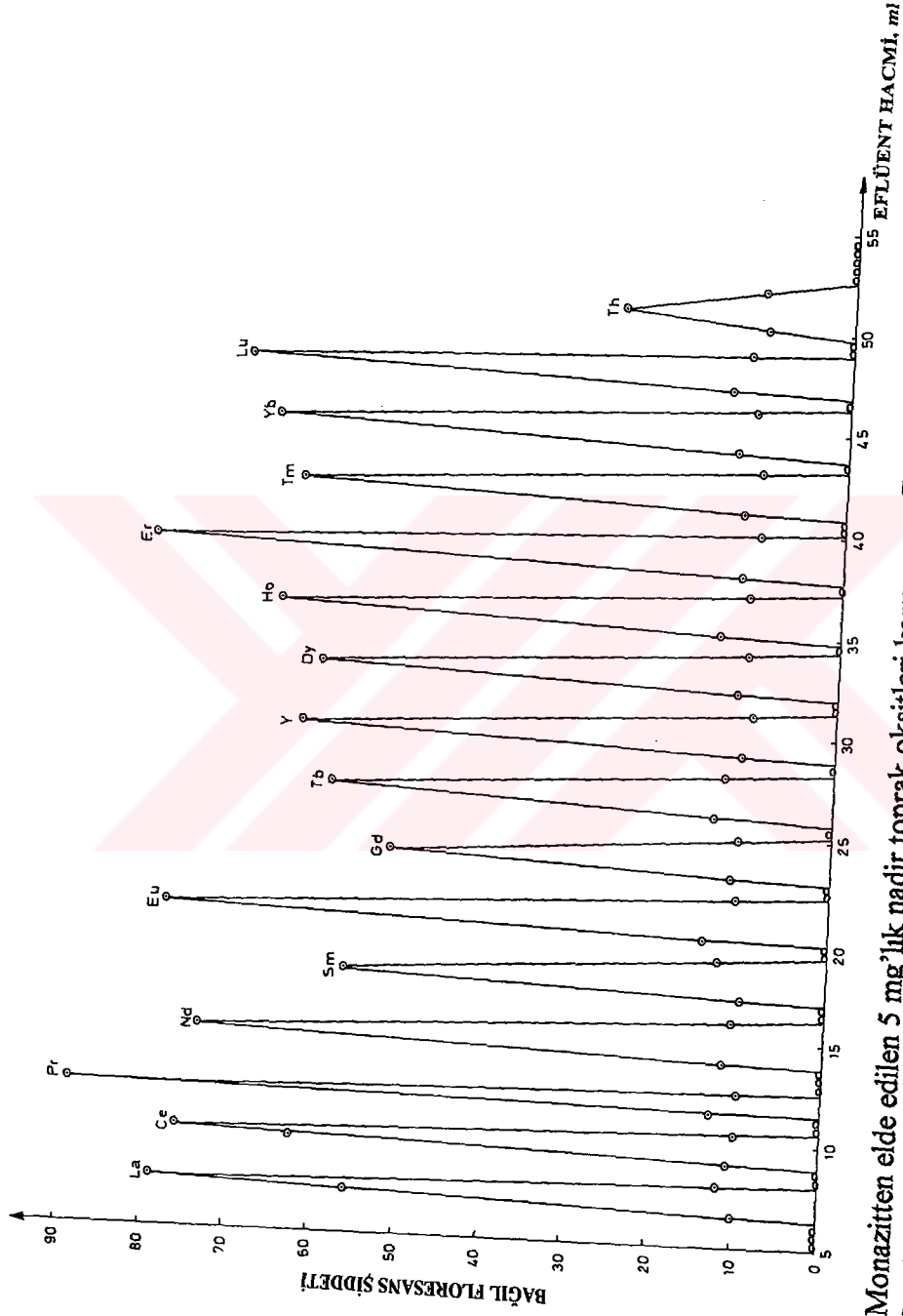
Nadir toprak elementlerinin ve toryumun kalitatif ve kantitatif tayinleri Bölüm 3.6.8 ve 3.6.9' da anlatıldığı şekilde yapıldı. Bölüm 3.6.9' da monazitteki nadir toprak elementlerinin yüzdeleri hesaplanmıştı. Burada da aynı yöntemle kalibrasyon doğrularından yararlanılarak, elüsyondan sonra fraksiyonlardaki herbir nadir toprak elementinin ve toryumun yüzdesi florimetrik olarak hesaplandı. Bulunan değerler Tablo 3.6 ' da gösterilmiştir.

Tablo 3.6. Dowex 1-X4 reçinesi üzerinde elüe edilen nadir toprak elementleri ve toryumun ayrılma yüzdeleri

Element	%	Element	%
La	99.8	Y	99.5
Ce	99.8	Dy	99.8
Pr	99.4	Ho	99.5
Nd	99.3	Er	99.1
Sm	99.8	Tm	99.1
Eu	99.5	Yb	98.9
Gd	99.8	Lu	99.3
Tb	99.7	Th	99.6



Şekil 3.16. Monazitten elde edilen 5 mg'lık nadir toprak oksitleri karışımının, Dowex 1-X4 reçinesi üzerinde, $7 \cdot 10^{-3}$ -0.01 M sodyum trimetafosfat çözeltisiyle konsantrasyon gradienti uygulanmasıyla elde edilen elüsyon eğrileri; reçine kolonu 25 cm uzunluğunda ve 0.5 cm çapında, akış hızı 2 ml.dak⁻¹



Şekil 3.17. Monazitten elde edilen 5 mg'lık nadir toprak oksitleri karışımının, Dowex 1-X4 reçinesi üzerinde, ilk $12 \text{ ml } 7.10^{-3} \text{ M}$, sonra $7.10^{-3}-0.01 \text{ M}$ sodyum trimetafosfat çözeltileriyle konsantrasyon gradienti uygulanmasıyla elde edilen elüsyon eğrileri; reçine kolonu 25 cm uzunluğunda ve 0.5 cm çapında, akış hızı 2 ml.dak^{-1}

3.8. NADİR TOPRAK ELEMENTLERİNİN VE TORYUMUN SODYUM TRİMETAFOSFAT İLE DOWEX 2-X8 REÇİNESİ ÜZERİNDE AYRILMASININ İNCELENMESİ

3.8.1. Reçinenin Hazırlanması

Dowex 2-X8 reçinesi, kuvvetli bazik anyon değiştirici reçine olup, $(CH_3)_2^+$
-N
C₂H₄OH

fonksiyonel grubunu taşımaktadır. Klorür formunda kullanılmıştır.

Reçinenin hazırlanma ve iyileştirilme işlemleri Bölüm 3.7.1' de anlatıldığı şekilde yapılmıştır.

3.8.2. Dengeye Erişme Süresinin Belirlenmesi

0.5 g havada kurutulmuş reçine (Dowex 2-X8, 200-400 mesh) ve 0.64 meq nadir toprak elementi (lantan) içeren 50 ml' lik 7.10^{-3} M sodyum trimetafosfat çözeltileri, sarsıntılı çalkalayıcıda, oda sıcaklığında, 350 devir.dak⁻¹ hızla, değişik sürelerde (2 dak, 5 dak, 10 dak, 30 dak, 2 saat, 3 saat, 4 saat, 15 saat ve 24 saat) çalkalanmaya bırakıldı. Çalkalama işleminden sonra, herbir çözeltinin floresans şiddeti, uygun reaktifler kullanılarak ölçüldü. Sonra, kalibrasyon doğrularından yararlanılarak konsantrasyonları belirlendi. Ve buradan reçinenin, nadir toprak elementlerini absorplama yüzdelerine geçildi. Absorpsiyon yüzdesinin çalkalama süresine karşı çizilen grafiği Şekil 3.18 ' de gösterilmiştir. Grafikten görüldüğü gibi 4 saatte dengeye erişilmektedir.

3.8.3. Bölünme Oranlarının Saptanması

Nadir toprak elementlerinin bölünme oranları sodyum trimetafosfatın 4 farklı konsantrasyonu ile çalışılarak (3.10^{-3} M, 5.10^{-3} M, 7.10^{-3} M ve 0.01 M) belirlendi. Bölünme oranları $q \cong 0.4$ alınarak incelendi. Dowex 2-X8 anyon değiştirici reçinenin kapasitesi 3.2 meq.g⁻¹ kuru reçinedir. Buradan toplam katyon miktarı 0.64 meq olarak bulundu. Dolayısıyla, bölünme oranları da 0.5 g reçine ve 0.64 meq katyon içeren 50 ml' lik çözeltiler için belirlendi.

Sonra, bu karışım 15 saat süreyle, sarsıntılı çalkalayıcıda, oda sıcaklığında, 350 devir.dak⁻¹ hızla çalkalanmaya bırakıldı. Denge reaksiyonunun tamamlanmasından sonra, dengeden önceki ve sonraki çözeltilerin floresans şiddetleri, uygun reaktifler kullanılarak ölçüldü. (2.7) eşitliğinden yararlanılarak bölünme oranları belirlendi. Bulunan değerler Tablo 3.7 ' de gösterilmiştir.

Tablo 3.7. Farklı konsantrasyonlardaki sodyum trimetafosfat çözeltilerinin, Dowex 2-X8 reçinesine ait bölünme oranları

Element	Sodyum trimetafosfat konsantrasyonu			
	3.10 ⁻³ M	5.10 ⁻³ M	7.10 ⁻³ M	0.01 M
La	190.7	120.0	75.0	6.28
Ce	165.9	113.1	66.2	5.91
Pr	147.2	97.0	60.7	5.49
Nd	132.0	94.8	58.3	5.08
Sm	116.9	89.7	55.0	4.67
Eu	91.9	60.2	45.3	4.13
Gd	74.9	49.1	36.8	3.79
Tb	65.2	42.5	30.8	3.36
Y	59.9	35.9	23.6	3.13
Dy	52.1	31.8	17.1	2.83
Ho	46.2	26.3	10.9	2.20
Er	39.7	20.3	8.22	1.80
Tm	34.9	17.2	6.85	1.50
Yb	27.3	14.5	4.71	1.15
Lu	20.9	11.6	3.09	0.99
Th	14.5	8.35	2.19	0.84

Tablo 3.7 incelendiğinde, Dowex 2-X8 reçinesi üzerinde bir elüsyon gerçekleştirildiğinde, lantanitlerin Lu'dan La'a doğru bir sıra izleyerek birbirlerinden ayrılacakları görülmektedir.

Dowex 2-X8 reçinesi de, Dowex 1-X4 reçinesi gibi kuvvetli bazik anyon değiştirici reçine olduğu için, lantanitlerin La'dan Lu'a doğru bir sıra izleyerek kolonu terk etmeleri beklenebilir. Ancak, Dowex 2-X8 reçinesi, Dowex 1-X4 reçinesinden farklı

olarak, azot atomuna bağlı $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ fonksiyonel grubuna sahiptir. Bu gruptaki oksijen atomunun, kompleks yapıcı sodyum trimetafosfattaki fosfor atomuna bağlı oksijen atomuyla karşılaştırıldığında daha negatif olduğu görülmektedir. En kuvvetli kompleksteki metalin (Lu^{3+}) yükü en fazla azalacağı için, lantan reçinenin $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ grubuna kation değiştirici reçineye bağlanır gibi bağlanarak, burada en fazla tutunacaktır.

3.8.4. Monazitten Elde Edilen Nadir Toprak Elementlerinin ve Toryumun Ayrılması

Monazitten elde edilen nadir toprak elementlerinin ve toryumun ayrılması 250 mg'lık ve 5 mg'lık örnekler üzerinde incelenmiştir.

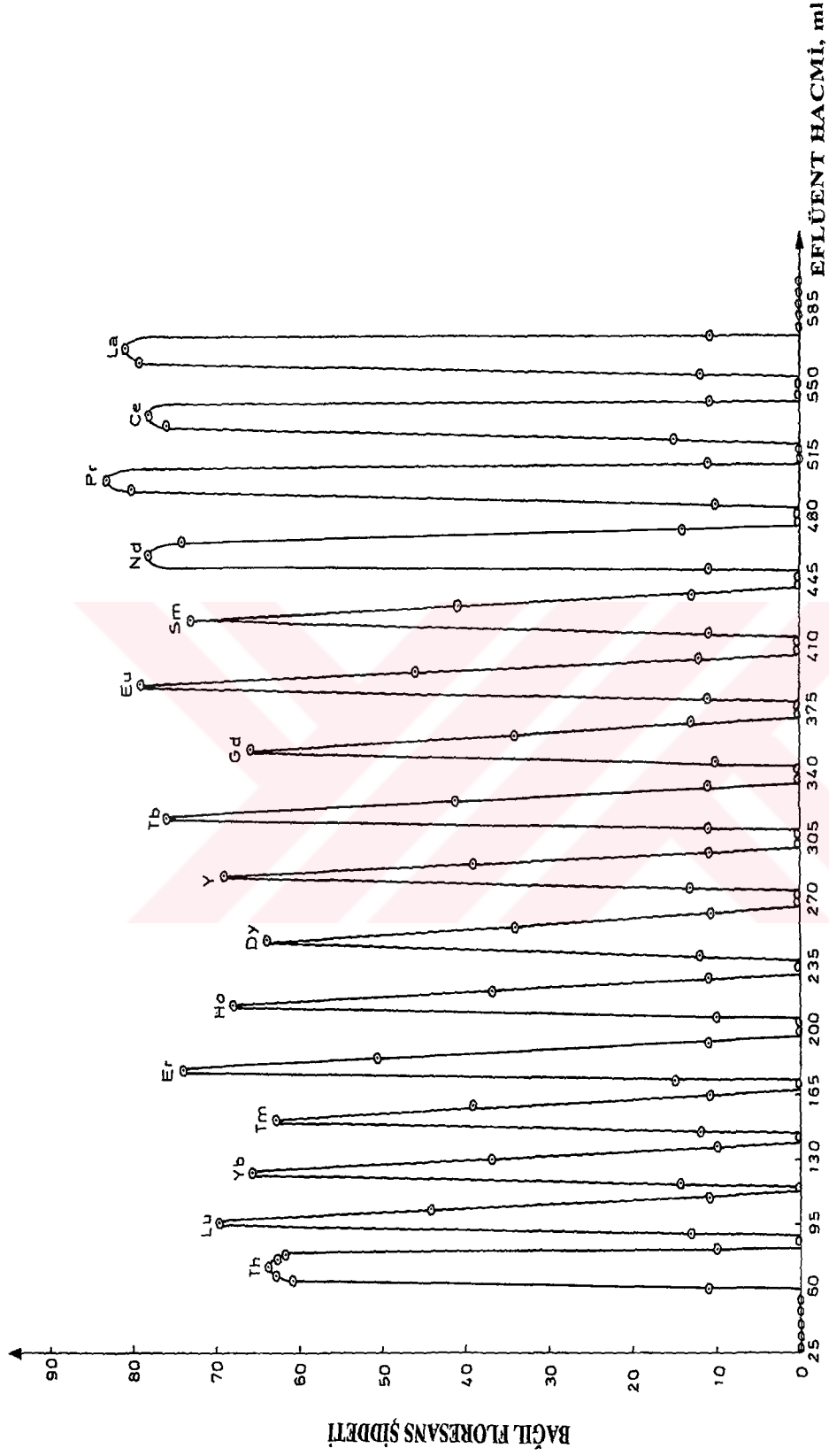
Elüsyonun başlatılabilmesi için, Bölüm 3.7.4' de anlatılan hazırlık işlemleri yapıldı. Avusturalya monazitinden elde edilen nadir toprak elementleri ve toryumun karışımından 250 mg'lık bir örnek alındı. Bölüm 3.6.6' da anlatıldığı şekilde çözülerek, 5 ml $3 \cdot 10^{-3}$ M sodyum trimetafosfat çözeltisiyle alındı ve kolona ilave edildi.

$7 \cdot 10^{-3}$ M sodyum trimetafosfat çözeltisi bir peristaltik pompa aracılığıyla 2 ml.dak⁻¹ hızla kolondan geçirilerek elüsyon başlatıldı. Bölünme oranları ve pik maksimumlarını veren bağıntıdan yararlanılarak 193 ml eflüent toplandıktan sonra, $7 \cdot 10^{-3}$ M ve 0.01 M sodyum trimetafosfat çözeltileriyle konsantrasyon gradienti uygulandı. Elüsyon eğrileri Şekil 3.19 ' da gösterilmiştir. Bütün nadir toprak elementleri ve toryumun birbirlerinden ayrılması için 578 ml eflüent harcanmıştır.

Çalışmanın ikinci kısmında, su içindeki reçine 25 cm uzunluğunda ve 0.5 cm çapındaki cam kolona birikim yoluyla dolduruldu ve reçinenin 23 cm' den fazlası alındı.

Kolondan 150 ml $7 \cdot 10^{-3}$ M sodyum trimetafosfat çözeltisi bir peristaltik pompa aracılığıyla hızı 2 ml.dak⁻¹ olacak şekilde geçirilerek, reçinenin sodyum trimetafosfat çözeltisiyle dengeye gelmesi sağlandı.

Monazitten elde edilen, nadir toprak elementleri ve toryum karışımından 5 mg alınarak, çözünmesi için gerekli işlemler yapıldıktan sonra, 3 ml $3 \cdot 10^{-3}$ M sodyum trimetafosfat çözeltisiyle alındı ve reçineye tespit edildi.



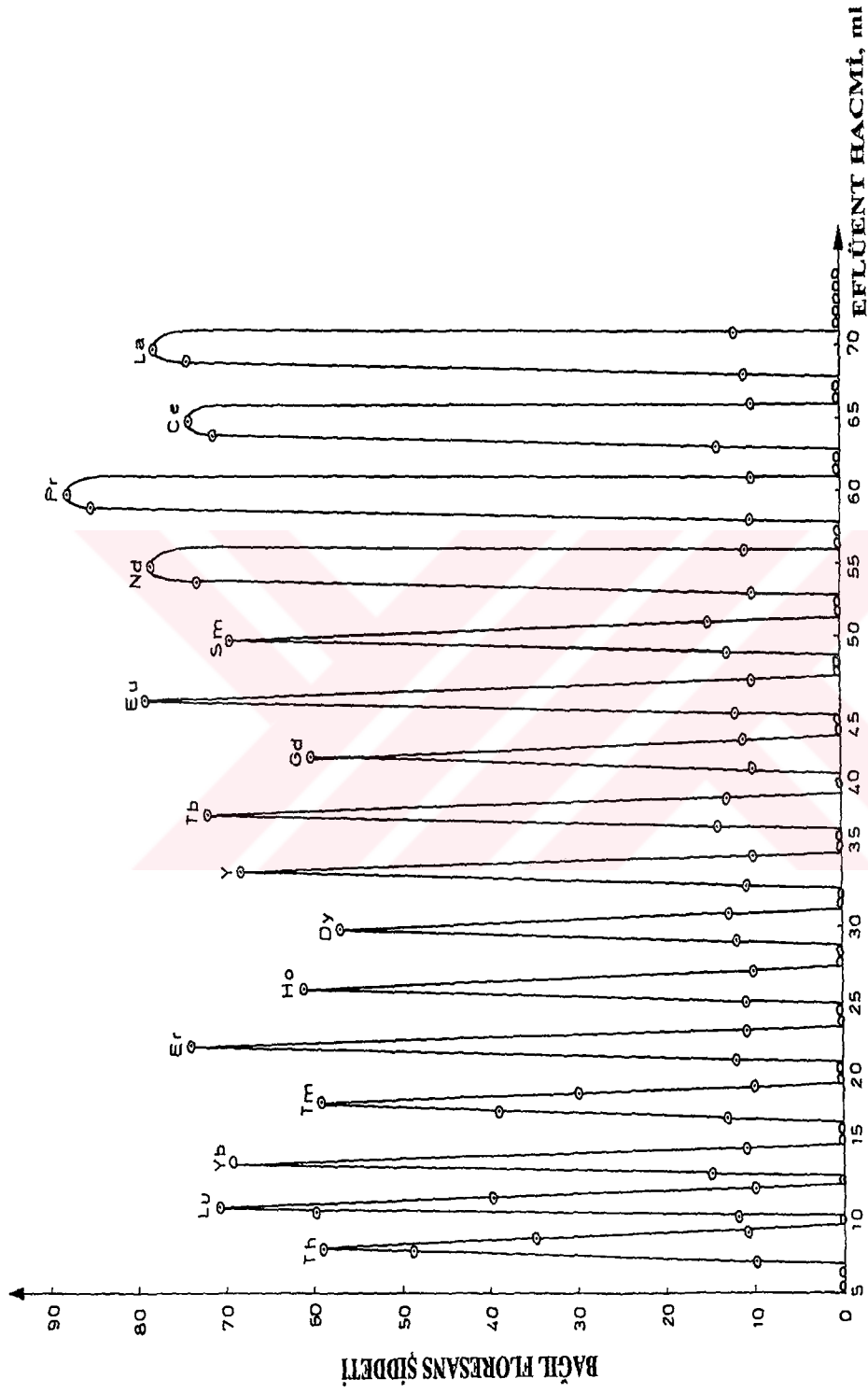
Şekil 3.19. Monazitten elde edilen 250 mg'lık nadir toprak oksitleri karışımının, Dowex 2-X8 reçinesi üzerinde, ilk 193 ml $7.10^{-3}M$, sonra $7.10^{-3}-0.01M$ sodyum trimetafosfat çözeltisiyle konsantrasyon gradienti uygulanmasıyla elde edilen elüsyon eğrileri; reçine kolonu 40 cm uzunluğunda ve 1.2 cm çapında, akış hızı 2 ml.dak⁻¹

Kolondan 2 ml.dak⁻¹ akış hızıyla, 7.10⁻³ M sodyum trimetafosfat çözeltisi geçirilerek elüsyon başlatıldı. Bölünme oranları üzerinde düşünülerek, 23 ml eflüent alındıktan sonra, 7.10⁻³ M ve 0.01 M sodyum trimetafosfat çözeltileriyle konsantrasyon gradienti uygulandı. Elüsyon eğrileri Şekil 3.20 ' de gösterilmiştir. Elüsyon süresini kısaltabilmek amacıyla yeni bir elüsyon yapıldı. 5 mg' lık bir örnek alınarak, gerekli olan tüm işlemler aynı şekilde yapıldı. Şekil 3.20 ' de gösterilen elüsyon eğrisi incelendiğinde, ilk 15 ml boyunca piklerin birbirine yeterince yakın olduğu görüldü. Bu nedenle, elüsyonun başlangıcında 7.10⁻³ M sodyum trimetafosfat çözeltisi kullanıldı. 15 ml eflüent alındıktan sonra, 7.10⁻³ M ve 0.01 M sodyum trimetafosfat çözeltileriyle konsantrasyon gradienti uygulandı. Bu elüsyonda da, akış hızı 2 ml.dak⁻¹ olacak şekilde ayarlandı. Elüsyon eğrileri Şekil 3.21 ' de gösterilmiştir. Bütün nadir toprak elementleri ve toryum herhangi bir girişim olmaksızın, birbirlerinden 29 dakikada ayrılmıştır. Toryum lutesyumdan önce elüe edilmiştir. Burada da, elüsyonun tekrarlanabilirliğinin Bölüm 3.6.6.'da belirtilen nedenlerle iyi olduğu görülmektedir.

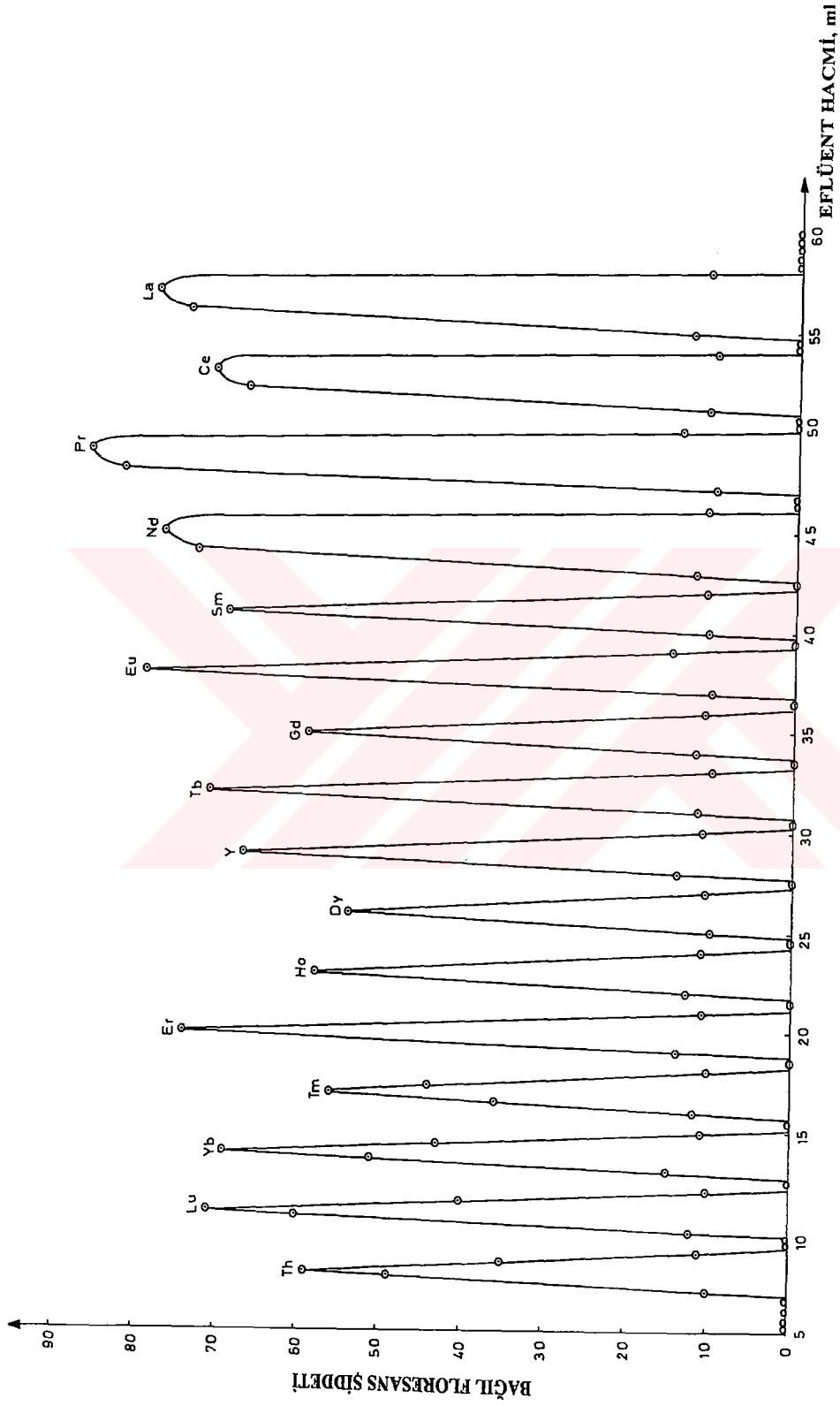
Fraksiyonlardaki nadir toprak elementlerinin ve toryumun belirlenmesi, kalitatif ve kantitatif tayinleri, sırasıyla Bölüm 3.6.7, 3.6.8 ve 3.6.9' da anlatıldığı şekilde yapıldı. Yine kalibrasyon doğrularından yararlanılarak elüsyondan sonra fraksiyonlardaki herbir nadir toprak elementinin ve toryumun yüzdeleri florimetrik olarak hesaplandı. Bulunan değerler Tablo 3.8 ' de gösterilmiştir.

Tablo 3.8.Dowex 2-X8 reçinesi üzerinde elüsyondan sonra nadir toprak elementleri ve toryumun Tablo 3.4'deki değerlere göre yüzdeleri

Element	%	Element	%
La	99.7	Y	99.4
Ce	98.9	Dy	99.8
Pr	99.1	Ho	99.8
Nd	98.9	Er	99.1
Sm	99.3	Tm	99.1
Eu	99.8	Yb	99.3
Gd	99.9	Lu	99.8
Tb	99.4	Th	99.7



Şekil 3.20. Monazitten elde edilen 5 mg'lık nadir toprak oksitleri karışımının, Dowex 2-X8 reçinesi üzerinde, ilk 23 ml 7.10^{-3} M, sonra 7.10^{-3} -0.01 M sodyum trimetafosfat çözeltileriyle konsantrasyon gradienti uygulanmasıyla elde edilen elüsyon eğrileri; reçine kolonu 25 cm uzunluğunda ve 0.5 cm çapında, akış hızı 2 ml.dak⁻¹



Şekil 3.21. Monazitten elde edilen 5 mg'lık nadir toprak oksitleri karışımının, Dowex 2-X8 reçinesi üzerinde, ilk 15 ml 7.10^{-3} M, sonra 7.10^{-3} -0.01 M sodyum trimetafosfat çözeltisiyle konsantrasyon gradienti uygulanmasıyla elde edilen elüsyon eğrileri; reçine kolonu 25 cm uzunluğunda ve 0.5 cm çapında, akış hızı 2 ml.dak⁻¹

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada nadir toprak elementlerinin iyon değiştirici reçineler üzerinde birbirlerinden ayrılma ve ayrılma hızlarında, kondanse fosfatların elüent olarak kullanılabilirliği incelenmiştir. Bu konuda literatürde herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır.

Sodyum hekzametafosfat, sodyum tripolifosfat, sodyum trimetafosfat, potasyum Kurrol tuzu ve sodyum tetrametafosfatla yapılan çalışmalarda sodyum trimetafosfatın nadir toprak elementleri ile suda çözünebilen kompleksler verdiği için yeni bir elüent olarak kullanılmasının mümkün olabileceği, diğerlerinin ise nadir toprak elementleri ile çökelti oluşturdıkları için elüent olarak kullanılmalarının mümkün olmadığı belirlenmiştir.

Sodyum trimetafosfatla yapılan çalışmalarda:

1- Sodyum trimetafosfatın yeni bir elüent olarak kullanılabilirliği önce Dowex 50 W-X8, 200-400 mesh, kuvvetli asidik katyon değiştirici reçine üzerinde incelenmiştir. Bu amaçla aşağıdaki çalışmalar yapılmıştır.

a) Sodyum trimetafosfat ortamında nadir toprak elementinin reçineyle reaksiyonunun dengeye erişme süresinin dört saat olduğu bulunmuştur.

b) 0.01 M, 0.05 M, 0.1 M ve 0.3 M sodyum trimetafosfat ortamlarında lantanitlerin, yitrium ve toryumun bölünme oranları florimetrik yöntemle incelenmiştir. Bölünme oranlarının lantanitlerin atom çaplarıyla doğru orantılı olduğu, yitriumun bölünme oranının disprosyum ve terbiyum arasında, toryumun bölünme oranının ise, lutesyumdan önce olduğu saptanmıştır. Buna göre yapılacak bir elüsyonda lantanitlerin Lu'dan La'a doğru bir sıra izleyeceği, toryumun lutesyumdan önce geleceği ve yitriumun disprosyum ile terbiyum arasında geleceği anlaşılmıştır.

c) Bölünme oranlarının bulunmasından sonra lantanitlerin herbirinden 0.05 meq içeren sentetik bir karışımdaki lantanitler 0.5 ml.dak⁻¹ akış hızıyla, 0.05-0.3 M sodyum

trimetafosfat çözeltileri ile konsantrasyon gradienti uygulanarak büyük kolonda 36 cm uzunluğunda ve 1.2 cm çapındaki reçine üzerinden elüe edilmişlerdir. Bütün lantanitlerin birbirinden 721 ml elüent kullanılarak ayrıldığı, sadece Lu-Yb-Tm arasında hafif bir girişim olduğu görülmüştür. Elüsyon eğrilerinin dar ve hemen hemen simetrik olduğu, eğrilerde kuyruk oluşumunun çok az olduğu görülmektedir. Diğer taraftan, eluata etil alkol ilavesiyle sodyum trimetafosfatın çöktürülerek geri kazanılmasının ve süzüntüye doymuş okzalik asit ilavesiyle nadir toprak okzalatlarının çöktürülmesinin mümkün olduğu görülmüştür. Bu okzalatların kızdırılmasıyla herbir lantanitin oksidi elde edilmektedir. Dolayısıyla bu elüsyondan nadir toprak elementlerinin saflaştırılmasında da yararlanılabilecektir.

d) Monazitten elde edilen nadir toprak oksitleri karışımından, önce 250 mg'lık bir örnek alınarak, herbir elementin birbirinden ayrılması aynı elüsyon koşullarında incelenmiştir. Bütün elementlerin birbirinden tamamen ayrıldığı görülmüştür. Beklendiği gibi, toryum lutesyumdan önce gelmiş, yitrium Dy ve Tb arasında yer almış ve her iki elementten de iyi bir şekilde ayrılmıştır. Literatürde bundan önce diğer elüentlerle yapılan bütün çalışmalarda Y'un Dy ile birlikte geldiği görülmektedir. Bu çalışmada Y'un Dy ve Tb'dan hiç girişim yapmadan tamamen ayrılmış olması önemlidir. Bütün ayrılma 728 ml elüentle tamamlanmıştır. Monazitteki yüksek yüzdeli elementlerin preparatif ölçüde elde edilebildikleri görülmüştür.

e) Monazitten elde edilen nadir toprak elementleri ve toryum oksit karışımından 5 mg'lık bir örnek hazırlanarak küçük kolonda 23 cm uzunluğunda ve 0.5 cm çapındaki reçine üzerinden 2 ml.dak⁻¹ hızla elüe edilmiştir. Uygun koşullar araştırılarak 0.1 ve 0.3 M sodyum trimetafosfat çözeltileri ile konsantrasyon gradienti uygulanmasıyla bütün elementlerin iyi bir şekilde ayrıldığı ve hiçbir girişim olmadan elüsyonun 23.5 dakika gibi kısa bir sürede tamamlandığı görülmüştür.

Fraksiyonlardaki nadir toprak elementlerinin kalitatif tayinleri uygun florimetrik reaktifler kullanılarak eksitasyon ve emisyon piklerinden, kantitatif tayinleri de morin reaktifi kullanılarak herbir element için hazırlanan kalibrasyon grafiklerinden florimetrik olarak bulunmuştur.

Sonuçta sodyum trimetafosfatla şimdiye kadar kullanılan elüentlere göre elüsyonun

daha kısa sürede tamamlandığı, bölünme oranları ile elüsyon piklerinin yerlerinin uyumlu olduğu, elüsyon piklerinin dar ve kuyruk oluşmasının çok az olması nedeni ile tekrarlanabilirliğin iyi olduğu ve girişim olmadığı, Y'un Dy'dan iyi bir şekilde ayrıldığı görülmüştür. Ayrıca elüsyonun oda sıcaklığında yapılması, sodyum trimetafosfatın diğer elüentlerden ucuz olması, daha düşük konsantrasyonlarda kullanılması ve alkol ilavesiyle çözeltiden çöktürülerek geri kazanılması avantajları dolayısıyla nadir toprakların birbirinden ayrılmasında, kalitatif ve kantitatif tayin çalışmalarında diğer elüentlere tercih edileceği, elüsyonun bu elementlerin saflaştırılmasında da kullanılabileceği gösterilmiştir.

2- Amberlit CG-50-II, zayıf asidik katyon değiştirici reçinesi, suda kolloidal bir hal aldığı ve kolonu tıkayarak elüentin geçişine engel olduğu için, çalışmalara uygun olmamıştır.

3- Sodyum trimetafosfatın nadir toprak elementlerinin birbirlerinden ayrılmasında yeni bir elüent olarak kullanılabilirliği Dowex 1-X4, 200-400 mesh, kuvvetli bazik anyon değiştirici reçine üzerinde incelenmiştir. Bu amaçla, aşağıdaki çalışmalar yapılmıştır:

a) Sodyum trimetafosfat ortamında nadir toprak elementinin reçine ile reaksiyonunun dengeye erişme süresinin üç saat olduğu belirlenmiştir.

b) $3 \cdot 10^{-3}$ M, $5 \cdot 10^{-3}$ M, $7 \cdot 10^{-3}$ M ve 0.01 M sodyum trimetafosfat ortamında lantanitlerin, yitrium ve toryumun bölünme oranları florimetrik yöntemle incelenmiştir. Bölünme oranlarının katyon değiştiricidekinin tersine, lantanitlerin atom çaplarıyla ters orantılı olduğu, Y'un Dy ve Tb arasında yer aldığı ve Th'un da bölünme oranının Lu'dan önce olduğu saptanmıştır. Buna göre yapılacak bir elüsyonda lantanitlerin La'dan Lu'a doğru bir sıra izleyeceği, Y'un Dy ve Tb arasında, Th'un ise Lu'dan sonra yer alacağı anlaşılmıştır.

c) Monazitten hazırlanan nadir toprak ve toryum oksitleri karışımından 250 mg'lık bir örnekteki nadir toprak elementlerinin ve toryumun birbirlerinden ayrılmaları büyük kolonda, 36 cm uzunluğunda ve 1.2 cm çapındaki reçine kolonu üzerinde incelenmiştir. Nadir toprak elementleri Lu'dan La'a doğru bir sıra izleyerek elüe edilmiş, Th Lu'dan önce, Y da Dy ile Tb arasında yer almıştır. Elüsyonun ilk 196 ml'si

7.10^{-3} M sodyum trimetafosfatla yapılmış, sonra 7.10^{-3} M ve 0.01 M sodyum trimetafosfat çözeltileri ile konsantrasyon gradienti uygulanmıştır. Elüsyon 2 ml.dak⁻¹ hızla yapılmış ve herhangi bir girişim olmamıştır.

d) Monazitten elde edilen nadir toprak ve toryum oksitleri karışımından 5 mg alınarak küçük kolonda 23 cm uzunluğunda ve 0.5 cm çapındaki reçine üzerinde, elementlerin birbirlerinden ayrılmaları incelenmiştir. Elüent olarak başlangıçta 7.10^{-3} M sodyum trimetafosfat çözeltisi alınmış, 21 ml'den sonra 7.10^{-3} M ve 0.01 M sodyum trimetafosfat çözeltileri ile konsantrasyon gradienti uygulanmıştır. 2 ml.dak⁻¹ hızla elüentin geçirilmesiyle elde edilen elüsyon eğrileri dikkate alınarak işlem tekrarlanmış ve başlangıçta 7.10^{-3} M sodyum trimetafosfat çözeltisi kullanılmıştır. 12 ml'den sonra 7.10^{-3} -0.01 M sodyum trimetafosfat çözeltileriyle gradient uygulanarak elüsyon herhangi bir girişim olmaksızın 26.5 dakikada tamamlanmıştır.

Fraksiyonlardaki nadir toprak elementlerinin kalitatif ve kantitatif tayinleri önceki yöntemde olduğu gibi yapılmıştır.

4- Yeni bir elüent olarak sodyum trimetafosfatın nadir toprak elementleri ve toryumun birbirlerinden ayrılmalarında kullanılabilirliği, farklı fonksiyonel grup taşıyan diğer bir kuvvetli bazik anyon değiştirici olan Dowex 2-X8, 200-400 mesh reçinesi üzerinde incelenmiştir. Bunun için aşağıdaki çalışmalar yapılmıştır:

a) Sodyum trimetafosfat çözeltisi ortamında nadir toprak elementinin reçinede absorpsiyonunda dengeye erişme süresinin dört saat olduğu belirlenmiştir.

b) 3.10^{-3} M, 5.10^{-3} M, 7.10^{-3} M ve 0.01 M sodyum trimetafosfat ortamında lantanitlerin, Y ve Th'un bölünme oranları florimetrik yöntemle incelenmiştir. Bölünme oranlarının diğer anyon değiştiricinin tersine, La'dan Lu'a doğru azaldığı görülmüştür. Th, Lu'dan önce gelmekte, Y ise Tb ve Dy'un arasında yer almaktadır. Dolayısıyla yapılacak bir elüsyonda lantanitlerin Lu'dan La'a doğru bir sıra izleyeceği, Y'un Dy ve Tb arasında yer alacağı, Th'un ise Lu'dan önce geleceği görülmüştür.

c) Monazitten elde edilen nadir toprak ve toryum oksitleri karışımından 250 mg'lık bir örnek alınarak, herbir elementin birbirlerinden ayrılmaları büyük kolonda incelenmiştir. Elüsyon 7.10^{-3} M sodyum trimetafosfatla ve 2 ml.dak⁻¹ hızla başlatılmış, 193 ml'den

sonra 7.10^{-3} M ve 0.01 M sodyum trimetafosfatla konsantrasyon gradienti uygulanarak 578 ml'de tamamlanmıştır. Bütün elementler girişim yapmadan birbirlerinden ayrılmışlardır.

d) Monazitten elde edilen nadir toprak elementleri ve Th'un oksitleri karışımından 5 mg'lık bir örnek alınarak elementlerin ayrılması küçük kolonda, elüent 2 ml.dak⁻¹ hızla geçirilerek incelenmiştir. Önce 7.10^{-3} M sodyum trimetafosfat çözeltisinden 23 ml geçirilmiş, sonra 7.10^{-3} -0.01 M sodyum trimetafosfat çözeltileriyle konsantrasyon gradienti uygulanmıştır. Elde edilen elüsyon eğrileri dikkate alınarak, süreyi kısaltmak amacıyla elüsyon 15 ml eflüent alındıktan sonra, 7.10^{-3} - 0.01 M sodyum trimetafosfatla gradient uygulanarak tekrarlanmıştır. Nadir toprak elementlerinin ve toryumun birbirlerinden 29 dakikada, girişim olmaksızın ayrılmaları sağlanmıştır.

Fraksiyonlardaki elementlerin belirlenmesi, kalitatif ve kantitatif tayinleri önce belirtilen yöntemlerle yapılmıştır. Üç ayrı reçine ile elde edilen sonuçlar birbirleriyle ve aynı monazit örneği için emisyon spektroskopisi yöntemiyle elde edilen sonuçlarla uyumludur.

Bundan önceki çalışmalarda, en iyi elüent olarak kabul edilen α -HIBA ile nadir toprak elementlerinin preparatif miktarda ayrılmaları birkaç gün, az miktarda, analiz amaçlı ayrılmaları ise 28-50 saat kadar zaman almıştır. Yukarıda belirtilen her üç yöntemde ise, preparatif amaçlı çalışmalarda 5-24 saat arası bir zaman yeterli olurken, analiz amacıyla yapılacak ayırmaların 23.5 dakika ile 29 dakika arasında tamamlandığı görülmektedir. Bu, α -HIBA ile ancak HPLC çalışmalarında ulaşılabilen bir sonuçtur. Bizim ayırmamızda HPLC kullanmak mümkün olsaydı, elüsyon piklerinin dar olması, kuyruk oluşması olayının olmaması nedeni ile çok daha kısa zamanda ayırmaların tamamlanmasının mümkün olacağı görülmektedir. Aynı nedenle, daha büyük kolonlarda çalışılarak, daha büyük miktarlardaki nadir toprak elementlerinin ayrılabilceği ve saflaştırılabileceği görülmektedir. Ayrıca, α -HIBA ile yapılan çalışmalarda elüent konsantrasyonu 0.1-1 M arasında değişirken, sodyum trimetafosfat ile yapılan çalışmalarda 7.10^{-3} - 0.3 M arasında değişmektedir. Bunun diğerlerine göre çok daha düşük bir konsantrasyon olduğu görülmektedir.

Kondanse fosfatlardan sodyum trimetafosfat, nadir toprak elementlerinin üç ayrı tip

reçine üzerinde de ayrılmalarında, şimdiye kadar kullanılan elüentlere göre, elüsyon piklerinin dar oluşu ve kuyruk oluşumunun gerçekleşmemesi nedeniyle tekrarlanabilirliğin iyi olması, girişimlerin olmaması, elüsyonların kısa sürede tamamlanması, Y'un Dy'dan tamamen ayrı gelmesi, diğer elüentlerden ucuz olması, alkol ilavesiyle geri kazanılması, elüsyonların oda sıcaklığında, pH değiştirilmeksizin yapılabilmesi gibi birçok üstünlüğe sahiptir. Sonuç olarak, bu çalışmada sodyum trimetafosfatın diğer elüentlere tercih edilebileceği ve yeni bir elüent olarak kullanılabileceği gösterilmiştir.



KAYNAKLAR

- [1] Zeligman, M.M., 1965. Ion exchange separation of fission product rare earths and α -HIB, Anal. Chem., 37, 524 - 525.
- [2] Wish, L., Foti, S.C., 1965. Carrier - free separation of the individual rare earth radio-nuclides from fission product mixtures, J. Chromatog., 20, 585-593 .
- [3] Campbell, D.O., 1973. Rapid rare earth separation by pressurized ion exchange chromatography, J. Inorg. Nucl. Chem., 35, 3911 - 3919.
- [4] Chen, Y.M., Sung, N.Y., 1975. Mutual separation of rare earths in monazite with cation exchange elution chromatography, J. Chinese Chem. Soc., 22, 113-127.
- [5] Elchuk, S., Cassidy, R.M., 1979. Separation of the lanthanides on high-efficiency bonded phases and conventional ion - exchange resins, Anal. Chem., 51, 1434 -1438.
- [6] Rao, G.S., Phatak, G.M., 1980. Separation of rare earths by ion exchange, Bull. Mater. Sci., 2(3), 151-154.
- [7] Das, N.R., Bhattacharyya, S.N., 1980. Use of ascorbic acid as an eluent for cation exchange separation of rare earth tracers, International Journal of Applied Radiation and Isotopes, 31, 575-576.
- [8] Weuster, W., Specker, H., 1981. Preparative separation of lanthanoids by HPLC, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 20(1), 132-133.
- [9] Barkley, D. J., Blanchette, M., Cassidy, R. M., Elchuk, S., 1986. Dynamic chromatographic systems for the determination of rare earths and thorium in samples from uranium ore refining processes, Anal. Chem., 58, 2222-2226.
- [10] Maoliang, L., Yongxiang, L., Jingyi, F., 1988. Ion exchange separation of light rare earths by gradient elution, J. Radional. Nucl. Chem. Articles, 123(2), 613-617.
- [11] Tielrooy, J. A., Vleeschhouwer, P. H. M., Kraak, J. C., Maessen, F.J.M., 1988. Determination of rare earth elements by high - performance liquid chromatography/inductively-coupled plasma/atomic emission spectrometry, Anal. Chim. Acta, 207, 149-159.

- [12] Elbanowski, M., Makowska, B., Hoppe, K., Paetz, M., Ludwiczak, E., 1991. Ion exchange separation of some rare earth elements by tiron elution, Polish Journal of Applied Chemistry XXXV, 1-2, 23-26.
- [13] Danon, J., 1958. Separation of thorium and rare earth elements in nitric acid media by anion exchange, J. Inorg. Nucl. Chem., 5, 237-239.
- [14] Marcus, Y., Nelson, F., 1959. Anion exchange studies. XXV. The rare earths in nitrate solutions, J. Phys. Chem., 63, 77-79.
- [15] Korkish, J., Hazan, L., Arrhenius, G., 1963. Ion exchange in mixed solvents, Talanta, 10, 865-877.
- [16] Cha, K., Lee, J., Ha, Y., 1980. Separation of rare earth elements in monazite sand by anion exchange resin, J. of the Korean Chem. Soc., 24, 239-245.
- [17] Usuda, S., Magara, M., 1987. Anion exchange separation of the light lanthanoids with nitric acid - methyl alcohol mixed media at elevated temperature, J. Radional. Nucl. Chem., 119(1), 67-75.
- [18] Al-Shawi, A.W., Dahl, R., 1996. Determination of lanthanides in magnesium alloys by ion chromatography, Anal. Chim. Acta, 333, 23-30.
- [19] Bruzzoniti, M. C., Mentasti, E., Sarzanini, C., Braglia, M., Cocito, G., Kraus, J., 1996. Determination of rare earth elements by ion chromatography. Separation procedure optimization, Anal. Chim. Acta, 322, 49-54.
- [20] Kumar, M., 1994. Recent trends in chromatographic procedures for separation and determination of rare earth elements, Analyst, 119, 2013-2024.
- [21] Kleber, E.V., Love, B., 1963. The technology of scandium, yttrium and rare earth metals, Pergamon Press, p 2.
- [22] Cotton, F.A., Wilkinson, G., 1972. Advanced inorganic chemistry, p 1056.
- [23] Sinha, S.P., 1966. Complexes of the rare earths, Pergamon Press, p 134, (1966).
- [24] Standen, A., 1968. Encyclopedia of chemical technology, John Wiley and Sons Company, p 143.
- [25] Greenfield, S., Clift, M., 1975. Analytical chemistry of the condensed phosphates, Pergamon Press, p 1.
- [26] Korkisch, J., 1989. Handbook of ion exchange, their application to inorganic analytical chemistry, CRC Press, Vol 1, p 10.
- [27] Haddad, P. R., Jackson, P. E., 1990. Ion chromatography principles and

applications, Elsevier Press, p 15.

- [28] Rieman, W., Walton, H. F., 1970. Ion exchange in analytical chemistry, Pergamon Press, p 115.
- [29] Jeffery, G. H., Bassett, J., Mendham, J., Denney, R. C., 1991. Vogel's textbook of quantitative chemical analysis, John Wiley and Sons, p 196.
- [30] Dölen, E., 1991. Analitik kimyaya giriş, Marmara Üniversitesi Yayını, 567.
- [31] Budavari, S., 1989. The merck index 11th ed, Merck and Co Ltd, p 1370.
- [32] Audrieth, L.F., 1950. Inorganic synthesis, Mc Graw Hill Book Company, Vol 3, p 104.
- [33] Nyquist, R.A., Kagel, R.O., 1971. Infrared spectra of inorganic compounds, Academic Press, 154.
- [34] Barney, D.L., Gryder, J.W., 1955. An ion exchange purification of sodium tetrametaphosphate, J. Am. Chem. Soc., 77, 3195-3199.
- [35] Kolthoof, I.M., Elving, P., 1963. J. treatise on analytical chemistry, Part II, Interscience Publishers, Vol 8, p 22.
- [36] Parker, C.A., 1968. Photoluminescence of solutions, Elsevier Publishing Company, 408.
- [37] Strelow, F.W.E., 1960. An ion exchange selectivity scale of cations based on equilibrium distribution coefficients, Anal. Chem., 32, 1185-1188.
- [38] Huu, C.T., Volkova, A.I., Get'man, T.E., 1971. Fluorescence determination of rare earth elements with morin, Ser. Khim., 12, 43-46.
- [39] Meshkova, S. B., Rusakova, N. V., Poluektov, N. S., 1982. Luminescence reaction of lanthanum with 8 - hydroxy - quinoline - 5 -sulfonic acid and cetyltrimethylammonium, Zh. Anal. Khim., 37(11), 1988-1990.
- [40] Rakıcıoğlu, Y., Akseli, A., 1998. Fluorimetric reagents, sodium pyrophosphate, sodium trimetaphosphate and sodium tetrametaphosphate for the determination of cerium (III), Journal of Florescence, 8(1), 45-51.
- [41] Liu, W., 1989. Fluorescence of praseodymium in solution, Fenxi Huaxue, 17(4), 362-364.
- [42] Huang, H., Gao, X., Hu, Y., 1990. Fluorimetric determination of samarium, europium, terbium and dysprosium with an oxalic acid system, Bunseki Kagaku, 39(4), 233-238.

- [43] **Taketatsu, T., Carey, M. A., Banks, C. V., 1966.** Spectrophoto fluorometric determination of terbium and europium in potassium carbonate solution, *Talanta*, 13, 1081-1087.
- [44] **Pilipenko, A. T., Bakardzhieva, D. I., Volkova, A. I., Get'man, T.E., 1971.** Fluorescent gadolinium complex with salicylic acid and rhodamine S, *Ukr. Khim.Zh.*, 37(7), 689-694.
- [45] **Alberti, G., Massucci, M. A., 1966.** Spectrofluorimetric trace determination of Te(III) with potassium oxalate, *Anal. Chim. Acta*, 35, 303-308.
- [46] **Elbanowski, M., Lis, S., 1988.** Spectrofluorimetric determination of Dy (III) with acetylacetone, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 332, 63-64.
- [47] **Egorova, A. V., Bel'tyukova, S. V., Poluektov, N. S., 1987.** Luminescence properties of thulium complex with nalidixic acid and some analytical applications, *Ukr. Khim. Zh.*, 53(2), 184-187.
- [48] **Poluektov, N. S., Laver, R.S., Gaidarzki, O.F., 1987.** Extraction-fluorimetric study of the morin - diantipyrylmethane complex of lutetium: determination of lutetium in mixtures with rare earth metals of the yttrium sub-group, *Zh. analit. Khim.*, 26(5), 898-903.
- [49] **Ishibashi, M., Shigematsu, T., Nishikawa, Y., 1956.** Fluorometric analysis. II.Determination of yttrium with 8-quinolinol, *Nippon Kagaku Zasshi*, 77, 1474-1479.
- [50] **Milkey, R.G., Fletcher, M.H., 1957.** A fluorimetric study of the thorium-morin system, *J.Am.Chem.Soc.*, 79, 5425-5435.

ÖZGEÇMİŞ

10 Ocak 1972 tarihinde Ankara’da doğdu. İlk ve orta öğrenimini İstanbul’da tamamladı. Suadiye Lisesini bitirdikten sonra 1989 yılında girdiği İstanbul Teknik Üniversitesi Fen ve Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden 1993’de mezun oldu. Aynı yıl başladığı yüksek lisans öğrenimini 1995’de tamamlayarak, doktora başladı. Ocak 1994 yılından bu yana İTÜ Fen ve Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Analitik Kimya Anabilim Dalında Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktadır.

