

766656

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BAZI METAL KATYONLARIN, SODYUM
TRİMETAFOSFAT ORTAMINDA AYRILMALARININ
İYON DEĞİŞTİRİCİ KROMATOĞRAFI İLE İNCELENMESİ**

**DOKTORA TEZİ
Y. Müh. Halil DEMİR
(509992120)**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 16 Mayıs 2005
Tezin Savunulduğu Tarih : 06 Temmuz 2005**

Tez Danışmanı :

Prof.Dr. Ayçiçek AKSELİ

Diğer Jüri Üyeleri

Prof.Dr. Bedia Erim BERKER (İ.T.Ü.)

Prof.Dr. Nurfer GÜNGÖR (İ.T.Ü.)

Prof.Dr. Sıdika SUNGUR (Y.T.Ü.)

Prof.Dr. Esmâ TÜTEM (İ.Ü.)

TEMMUZ 2005

ÖNSÖZ

Doktora çalışmalarında her zaman yanımda olan ve çalışmalarımı sürekli destekleyen, engin tecrübe ve bilgilerinden faydalandığım Sayın Hocam Prof. Dr. Ayçiçek AKSELİ hanımefendiye sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Florimetrik ölçümlerde kendilerine ait olan aletin kullanılmasında yardımcı olan Prof. Dr. Yusuf YAĞCI'ya ve laboratuvar çalışmalarında, malzeme temini hususunda emeği geçen bütün herkese teşekkür ediyorum.

Ayrıca çalışmamın gerçekleşmesi için sağlanan katkılarından dolayı, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü'ne teşekkürlerimi sunuyorum.

Bu günlere gelmemde büyük paya sahip olan aileme ve tezi yazma safhalarında büyük emekleri geçen eşim, oğullarım Ömer ve Necati'ye de teşekkür ediyorum.

MAYIS 2005

Halil DEMİR

İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR.....	vi
TABLO LİSTESİ.....	vii
ŞEKİL LİSTESİ.....	viii
SEMBOL LİSTESİ.....	ix
ÖZET.....	x
SUMMARY.....	xii
1. GİRİŞ.....	1
2. TEORİK BİLGİ.....	3
2.1 İyon Değişimi.....	3
2.1.1 Tarihçe.....	3
2.1.2 İyon Değiştirici Reçineler Hakkında Genel Bilgi.....	5
2.1.2.1 Kuvvetli Asidik Katyon Değiştirici Reçineler.....	6
2.1.2.2 Orta Asidik Katyon Değiştirici Reçineler.....	6
2.1.2.3 Zayıf Asidik Katyon Değiştirici Reçineler.....	6
2.1.2.4 Kuvvetli Bazik Anyon Değiştirici Reçineler.....	6
2.1.2.5 Orta Bazik Anyon Değiştirici Reçineler.....	6
2.1.2.6 Zayıf Bazik Anyon Değiştirici Reçineler.....	6
2.1.3 Çapraz bağlanma ve şişme.....	7
2.1.4 Kapasite.....	9
2.1.5 Seçicilik Katsayısı.....	9
2.1.6 Elektro Seçicilik.....	10
2.1.7 Akış Hızı.....	11
2.1.8 Elüentteki Kompleks Yapıcı Maddenin Etkisi.....	11
2.1.9 İyi Bir Elüsyon Kromatografisi İçin Kurallar.....	12
2.1.10 Gradient Elüsyonu.....	13
2.1.11 Dağılma Katsayıları.....	13
2.2 Metaller Hakkında Genel Bilgi.....	14
2.2.1 Baryum.....	14
2.2.2 Galyum.....	15
2.2.3 Kobalt.....	15
2.2.4 Nikel.....	16

2.2.5 Palladyum.....	16
2.2.6 Çinko.....	17
2.2.7 Kadmiyum.....	17
2.2.8 Potasyum.....	18
2.3 Metal İyonu İle Ligand Arasındaki İlişkiler.....	18
2.4 Kondanse Fosfatlar.....	19
2.5 Floresans Spektroskopisi.....	21
2.5.1 Floresansın Prensibi.....	22
2.5.2 Elektron Spini.....	24
2.5.3 Singlet/Triplet Uyarılmış Hal.....	24
3. DENEYSEL KISIM.....	26
3.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	26
3.2 Kullanılan Araçlar.....	26
3.3 Sodyum Trimetafosfat Sentezi.....	27
3.4 Floresans Spektrofotometre Cihazının Kalibre Edilmesi.....	28
3.5 Metallerin Sodyum Trimetafosfat İle Katyon değiştirici Reçine Üzerinde Ayrılmalarının İncelenmesi.....	28
3.5.1 Dowex W50-X8 Reçinesinin Hazırlanması.....	28
3.5.1.1 Nem Tayini.....	29
3.5.1.2 Dengeye Erişim Süresinin Belirlenmesi.....	29
3.5.1.3 Dağılma Katsayılarının Bulunması.....	30
3.5.1.4 Sentetik Bir Karışımdaki Elementlerin Ayrılması.....	31
3.5.1.5. Preparatif Amaç İçin Elementlerin Ayrılması.....	34
3.5.2 Elementlerin Sodyum Trimetafosfat İle Kuvvetli Bazik, Dowex 1-X8 Anyon Değiştirici Reçine Üzerinde Ayrılmalarının İncelenmesi.....	35
3.5.2.1 Dowex 1-X8 Reçinesinin Hazırlanması.....	35
3.5.2.2 Nem Tayini.....	36
3.5.2.3 Dengeye Erişim Süresinin Belirlenmesi.....	36
3.5.2.4. Dağılma Katsayılarının Tespiti.....	37
3.5.2.5. Sentetik Bir karışımda Elementlerin Ayrılması.....	38
3.5.2.6. Preparatif Amaç İçin Metallerin Seperasyonu.....	41
3.5.3 Elementlerin Sodyum Trimetafosfat İle Kuvvetli Bazik, Dowex 2-X8 Anyon Değiştirici Reçine Üzerinde Ayrılmalarının İncelenmesi.....	42
3.5.3.1 Nem Tayini.....	42
3.5.3.2 Dengeye Erişme Süresinin Belirlenmesi.....	42

3.5.3.3 Dağılma Katsayılarının Tespiti.....	43
3.5.3.4 Sentetik Bir Karışımdaki Elementlerin Ayrılması.....	44
3.5.3.5 Preparatif Amaç İçin Elementlerin Ayrılması.....	46
3.6 Fraksiyonlardaki Metallerin Belirlenmesi.....	47
3.6.1 Palladyum.....	47
3.6.2 Baryum.....	47
3.6.3 Galyum.....	48
3.6.4 Çinko.....	48
3.6.5 Potasyum.....	48
3.6.6 Kadmiyum.....	48
3.6.7 Kobalt.....	48
3.6.8 Nikel.....	49
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	51
KAYNAKLAR.....	57
ÖZGEÇMİŞ.....	60

KISALTMALAR

α-HIBA	: Alfa hidroksiizobutirik asit
IR	: İnfrared
HPLC	: Yüksek basınçlı likit kromatografisi
DVB	: Divinil benzen



TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.1. Kuvvetli asidik reçinelerin suda şişmesi.....	8
Tablo 3.1. Hidrojen formuna getirilmiş Dowex 50W-X8 reçinesi üzerinde dağılma katsayıları belirlenen bazı metaller.....	31
Tablo 3.2. Her element için kullanılan florimetrik reaktifler.....	33
Tablo 3.3. Dowex 50W-X8 reçinesi üzerinde elüe edilen elementler ve geri kazanma yüzdeleri.....	34
Tablo 3.4. Dowex 1-X8 anyon değıştirici reçinede dağılma katsayıları.....	38
Tablo 3.5. Dowex 1-X8 reçinesi üzerinde elüe edilen elementler ve geri kazanma yüzdeleri.....	40
Tablo 3.6. Dowex 2-X8 üzerinde elementlerin dağılma katsayıları.....	44
Tablo 3.7. Dowex 2-X8 reçinesi üzerinde elüe edilen elementler ve geri kazanma yüzdeleri.....	46

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa No
Şekil 2.1. Kondanse fosfatlarda anyonik yapı.....	20
Şekil 2.2. Sodyum trimetafosfat ($\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$)'ın yapısı.....	20
Şekil 2.3. Fotolüminesans bir sistem için kısmi enerji diyagramı.....	22
Şekil 2.4. Temel singlet hal, uyarılmış singlet hal ve uyarılmış triplet hal.....	24
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. İyon değiştirici reçine kolonu, 9. Fraksiyon kolektörü.....	27
Şekil 3.2. Sodyum trimetafosfatın ($\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$) IR spektrumu.....	28
Şekil 3.3. Çalkalama zamanının reçinenin metal absorplama yüzdesine karşı grafiği.....	30
Şekil 3.4. 50W-X8 reçinesi içeren 23 cm uzunluk ve 0,5 cm çaplı kolonda, 0,1 M Sodyum trimetafosfatla 2 ml.dak ⁻¹ akış hızıyla yapılan elüsyonun eğrileri.....	32
Şekil 3.5. Dowex 50W-X8 (200-400 mesh) katyonik reçine ile preparatif amaçla yapılan 0.1 ve 0.3 M konsantrasyon gradientinin uygulanması ile elde edilen elüsyon eğrileri. 32 cm uzunluk ve 1.2 cm çaplı kolon, akış hızı 2 ml.dak ⁻¹	35
Şekil 3.6. Dowex 1-X8 reçinesinin absorpsiyon yüzdelerinin, çalkalama zamanlarına karşı grafiği.....	37
Şekil 3.7. Dowex 1-X8 reçinesi içeren 23 cm uzunluk ve 0,5 cm çaplı kolonda, akış hızı 2 ml.dak ⁻¹ , 0,01 M Sodyum trimetafosfatla yapılan elüsyonun grafiği.....	39
Şekil 3. 8. Dowex 1-X8 200-400 mesh anyonik reçine ile preparatif amaçla yapılan 0.01 M sodyum trimetafosfat ile elde edilen elüsyon eğrileri. 32 cm reçine boyu ve 1.2 cm çaplı kolon, Akış hızı 2 ml.dak ⁻¹	49
Şekil 3.9. Dowex 2-X8 reçinesinin absorpsiyon yüzdelerinin, çalkalama zamanlarına (dak.) karşı grafiği.....	42
Şekil 3.10. Dowex 2-X8 reçinesi içeren 23 cm uzunluk ve 0,5 cm çaplı kolonda, 0,01 M Sodyum trimetafosfatla yapılan elüsyon, akış hızı 2 ml.dak ⁻¹	44
Şekil 3. 11. Dowex 2-X8 200-400 mesh anyonik reçine ile preparatif amaçla 0.01 M sodyum trimetafosfat ile yapılan elüsyonun grafiği. 32 cm reçine boyu ve 1.2 cm çaplı kolon, akış hızı 2 ml.dak ⁻¹	47
Şekil 3. 12. Kantitatif analizler için metallerin kalibrasyon grafikleri.....	50

SEMBOL LİSTESİ

K_d	: Dağılma katsayısı
V	: İncelenen elementin elüsyon sırasında geldiği pik maksimumuna karşı gelen hacim
V_o	: Reçine tanecikleri arasındaki boşluğun hacmi
I_o	: Dengeden önceki çözeltilerin floresans şiddeti
I	: Dengeden sonraki floresans şiddeti

BAZI METAL KATYONLARININ, SODYUM TRİMETAFOSFAT ORTAMINDA AYRILMALARININ İYON DEĞİŞTİRİCİ KROMATOĞRAFI İLE İNCELENMESİ

ÖZET

Son zamanlarda yayınlanan bazı çalışmalarda sodyum trimetafosfatın nadir toprak elementlerinin birbirinden ayrılmasında, diğer bütün elüentlere göre bir çok üstünlüğe sahip olduğu belirtilmektedir. Diğer bir çalışmada sodyum trimetafosfatın bazı elementlerin (Li, Be, Mg, Al, Ca, V, Mn, Fe, Cu, Mo, Sn ve Th) birbirinden ayrılmasında kullanılabilecek olan uygun bir elüent olduğu belirtilmiştir. Bu çalışmaya göre sodyum trimetafosfat diğer elüentlere göre pek çok avantaja sahiptir. Bu çalışmada da Dowex 50W-X8, Dowex 1-X8 ve Dowex 2-X8 reçineleri üzerinde yeni bir elüent olarak sodyum trimetafosfat kullanılarak çeşitli elementlerin ayrılmalarının incelenmesi düşünüldü.

Bu amaçla öncelikle florimetrik reaktifleri sağlanabilecek diğer metallerin (Ag, Ba, Sr, Cd, Co, Ga, Ge, Hf, K, Na, Ni, Pb, Zn, Pd, Sc, Ta, W, Zr, In) ayrılmasının incelenmesine çalışıldı. Önce bu metallerin dağılma katsayıları belirlenebilen ve sodyum trimetafosfatla çökelek vermeyenler ve çalışma için uygun çözücü ve reaktifi bulunabilenler seçildi. Yukarıda sayılan 20 elementten sadece 8 tanesinin çalışma için uygun olduğu tespit edildi (Ba, Cd, Ga, K, Ni, Zn, Pd ve Co). Diğer metallerin bir kısmı elüent olarak kullanılacak sodyum trimetafosfatla çökelek verdi (Pb^{2+} , Ag^+ , In^{3+} , Sr^{2+} , Zr^{4+} ve Sc^{3+}). Bir kısmının florimetrik tayini için kullanılabilecek literatür bulunamadı (Cr^{+3}). Bir kısmı suda bozunduğu için (Ge ve Hf) çalışmadı. Elüent olarak sodyum trimetafosfat kullanıldığından Na' la çalışmak mümkün olmadı.

Dağılma katsayılarının tayininde ve ayırma işlemlerinde kullanılacak olan florimetrik yöntemler için literatür taraması yapıldı. Çalışılabilecek her bir element için uygun olan metotlar tespit edildi. Daha sonra iyon değişimi için, dağılma katsayılarının uygun olduğu sodyum trimetafosfat konsantrasyonları belirlendi. Dağılma katsayıları tayininden önce ticari olarak alınan reçineler istenen forma getirildi ve gerekli form değişikliği yapıldıktan sonra iyon değişimi için dağılma katsayılarının bulunması, iyon değiştirici üzerinde elüsyon koşullarının incelenmesi, elementlerden uygun gruplar oluşturularak birbirlerinden ayrılmaları sırasına göre yürütüldü.

Bu elementlerden seçilen Zn için her bir reçinenin dengeye erişme süreleri belirlendi ve yaklaşık 4 saat olduğu bulundu. Dağılma katsayıları için reçineden hassas tartılmış ve kuru reçine miktarı belirlenmiş 0.5 gramlık belirli tartımlar alınarak elementlerden her biri, değişik konsantrasyonlarda sodyum trimetafosfat içeren 50 ml' lik çözeltilerle dengeye gelinceye kadar çalkalanmaya bırakıldı ve dengeden önce ve sonraki konsantrasyonlar, aşağıdaki formül yardımıyla floresans yöntemi ile belirlenerek dağılma katsayıları hesaplandı.

$$K_d = \frac{I_0 - I}{I} \cdot \frac{ml \text{ çözelti}}{gr \text{ kuru reçine}}$$

K_d: Dağılma katsayısı sabiti,

I: Çözeltinin reçineyle dengeye getirilmeden önceki floresans şiddeti

I₀: Çözeltinin reçineyle dengeye getirildikten sonraki floresans şiddeti

Dağılma katsayılarının yorumlanmasıyla sodyum trimetafosfatın uygun konsantrasyonları kullanılarak, uygun metal karışımlarında elementlerin birbirinden ayrılması gerçekleştirildi. Elüsyon eğrilerinin çizilmesinde florimetrik yöntemlerden faydalanıldı.

Elüsyon için kullanılacak olan sodyum trimetafosfat (Na₃P₃O₉), sodyum heksametafosfat (NaPO₃)₆ 'ın ısıtılmasıyla elde edildi. Daha sonra bu anhidrit tuz, 6 sulu (Na₃P₃O₉xH₂O) haline getirilerek işlemlerde kullanıldı.

Kolon boyutları, akış hızı, reçine boyutu ve elüe edilen fraksiyonlardaki elüent konsantrasyonları belirlenerek tayinler yapıldı.

Dowex 50W-X8 (200-400 mesh), Dowex 1-X8 (200-400 mesh) ve Dowex 2-X8 (200-400 mesh) reçineleri üzerinde metallerin dağılma katsayıları sodyum trimetafosfatın uygun konsantrasyonları için bulundu. Bu dağılma katsayıları esas alınarak yapılan elüsyon işlemleri ile metallerin birbirinden ayrılması gerçekleştirildi.

Bu elüsyonlar sonucunda Dowex 50W-X8 reçinesinde elementler, 168 ml elüentle 84 dakikada tamamen ayrılmıştır. Preparatif amaç için yapılan elüsyonda da 900 ml elüent kullanılmıştır.

Dowex 1-X8 reçinesindeki ayırma ise 106 ml elüent ile 53 dakikada tamamlanmıştır. Preparatif amaç için 662 ml elüent kullanılmıştır.

Dowex 2-X8 reçinesindeki ayırma ise 140 ml elüentle 70 dakikada tamamlanmıştır. Preparatif amaç için 1050 ml elüent kullanılmıştır.

Daha önce yapılan çalışmalarda, ayırma için çeşitli elüentler, bazen çözücülerin değişik % bileşimleri de beraber kullanılarak ayırmalar yapılmış. Çalışma esnasında elüent konsantrasyonu ve çözücü bileşimleri değiştirilmiş. Bazı çalışmalarda da her elementin ayrılmasından sonra elüent değiştirilerek ayırmalar yapılmış. Buna rağmen ayırma zamanları oldukça yüksek olmuş. Ayrıca ayırma için fazla miktarlarda elüent kullanmışlar.

Çalışmamızda sadece bir elüent (sodyum trimetafosfat) kullanılmıştır. Elementler için, sodyum trimetafosfatla yapılan elüsyonlarda, elüsyon grafiklerinden de anlaşılacağı gibi elüsyon pikleri dar ve hemen hemen simetrik. Piklerde kuyruk etkisi çok küçüktür. Ayrılma süresi, bilinen diğer yöntemlerden daha kısadır. Ayrıca sodyum trimetafosfatı geri kazanmak mümkündür. Bunun yanında diğer elüentlerden daha ucuz olup ayırma, saflaştırma, preparatif ve tayin amaçlı çalışmalar için de uygundur.

Sonuç olarak sodyum trimetafosfatın, bu elementlerin oda sıcaklığında birbirlerinden ayrılmasında kullanılabilecek gayet uygun yeni bir elüent olduğu bulundu.

SEPARATION AND DETERMINATION OF SOME METALS IN SODIUM TRIMETAPHOSPHATE MEDIA, WITH ION EXCHANGE CHROMATOGRPHY

SUMMARY

In recent years in some studies A. Akseli at al. used sodium trimetaphosphate to separate lantahanides. In these studies it was shown that sodium trimetaphosphate has more advantages than the other eluents. In another study it was discussed that in the separation of some elements (Li, be, Mg, Al, Ca, V, Mn, Cu, Mo, Sn and Th) from each other the sodium trimetaphosphate is a suitable eluent. According to this study sodium trimetaphosphate has more advantages compared with the other eluents.

In this study it was thought that sodium trimetaphosphate can be studied as an eluent to separate some various elements on Dowex 50W-X8, Dowex1-X8 and Dowex2-X8 resins.

For this purpose the separation of the elements (Ag, Ba, Sr, Cd, Co, Ga, Ge, Hf, K, Na, Ni, Pb, Zn, Pd, Sc, Ta, W, Zr, In) were investigated. The fluorimetric reagents of some of them weren't exist in the literature. Some of these metals gave precipitate with sodium trimetaphosphate. For this reason they weren't suitable (Pb^{2+} , Ag^+ , In^{3+} , Sr^{2+} , Zr^{4+} ve Sc^{3+}). A few of them couldn't be studied. Because they decomposed with water. Na was not suitable for this separation. Because elution agent was sodium trimetaphosphate. It was found that only the eight elements were suitable for separation purposes (Ba, Cd, Ga, K, Ni, Zn, Pd and Co).

For each element fluorimetric methods were investigated and the most convenient of them were selected.

Then to determine ion exchange distribution coefficients, suitable sodium trimetaphosphate concentrations were found.

The establishment time of the equilibrium was found about four hours for each resin. Distribution coefficients of eight elements have been determined for different

concentrations of sodium trimetaphosphate using 3 different type of resins (strongly acidic cation exchanger Dowex 50W-X8, 200-400 mesh, strongly basic exchangers Dowex 1-X8, 200-400 mesh and Dowex 2-X8, 200-400 mesh).

The portion (0.5 g) of resin was transferred in to a glass stoppered flask. Then 50 ml of eluent at known concentrations 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 , was calculated by fallowing equation:

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

Where I_0 and I are fluorescence intensities of the solutions before and after equilibration with the resin.

By interpreting the distribution coefficients the convenient concentrations of sodium trimetaphosphate was choosen and the elution was performed. For drawing elution graphs fluorometric methods were used.

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

Separation were carried out after adjusting the size of column, resin height and the flow rate of eluent.

At the and of the elutions the elements were separated on Dowex 50W-X8 resine by 168 ml of eluent in 84 minutes. For preparative purpose 900 ml of eluent was used.

In the separation of the elements on Dowex 1-X8, 106 ml of eluent was used and the separation was completed in 53 minutes. For preparative purpose 662 ml of eluent was used.

The separation of elements on Dowex 2-X8 was performed in 70 minutes by 140 ml of elunt. 1050 ml of eluent was used for preparative purpose.

In the literature there were some separations performed by using different type of eluents and changing the percent compositon of the solutions. Sometimes the type of the eluent and percent composition of solutions were changed. In all these processes

the separation times and the amount of the eluents used were much higher than those of sodium trimetaphosphate.

In this study only one eluent was used (sodium trimetaphosphate). For the element separations by using sodium trimetaphosphate as eluent, elution peaks are narrow and symmetrical. There is no tail effects. And separation time is much shorter than the others. In addition it is possible to recover sodium trimetaphosphate by adding ethanol and sodium trimetaphosphate is cheaper than the others. It can be used in the separation, purification and for preparative purposes of the elements. As a result it was found that the sodium trimetaphosphate is a very suitable eluent for separation of these eight elements at room temperature.



1. GİRİŞ

İyonların ayrılması, saflaştırılması, preparatif ölçüde saf olarak elde edilmesi işlemlerinde ve tayinlerinde iyon değiştirici reçinelerin kullanılması, modern ve etkili bir yöntemdir. Bilimsel çalışmalarda ve sanayide birçok ayırma işlemlerinde bu yöntemle anyon ve katyon karışımlarının birbirinden ayrılması kolaylıkla sağlanabilir.

Literatürde çeşitli elementlerin katyon ve anyon değiştirici reçinelerle ayrılmasıyla ilgili çok sayıda çalışma bulunmaktadır. Katyon değiştirici reçinelerle ayırmalarla ilgili ilk yayınlar 1947' de, J. Am. Chem. Soc.' de, görülmüştür. Bu tarihten itibaren grup halindeki ayırmalar için çeşitli elüentler (mineral asitler), her bir elementin ayrılması için askorbik asit, laktat, sitrat, EDTA, α -Hidroksiizobutirik asit (α -HIBA) gibi farklı kompleks yapıcı bir çok reaktif kullanılmıştır.

Zeligman, fisyon ürünlerinden elde edilen 10 nadir toprak elementini, elüent olarak α -HIBA kullanarak yaklaşık 30 saatte ayırabilmiştir [1].

J.S. Fritz ve arkadaşları beş elementten oluşan karışımı, aseton, su ve HCl' den oluşan bir elüentle yaklaşık 2 saatte birbirinden ayırmıştır [2].

N. Tijaart, elüent olarak HCl kullandığı bir çalışmada element çiftleri oluşturarak ayırma yapmış ve her bir element çifti için 300-400 ml elüent kullanarak ayırmaları ortalama 3' er saatte gerçekleştirmiştir [3].

FWE Strelow bir çalışmasında 4 elementten oluşan karışımı, sülfürik asitin değişik konsantrasyonları ve H_2O_2 ' nin değişik % oranlarını kullanarak yaklaşık 5-6 saatte ayırmıştır [4].

FWE Strelow, HCl ve aseton kullandığı bir çalışmasında 4' er elementten oluşan üç çeşit element karışımını 4' er saatte ayırmıştır. HCl konsantrasyonunu ve aseton yüzdesini her elementte aşamalı olarak değiştirmiştir [5].

FWE Strelow, HCl' nin değişik konsantrasyonlarıyla konsantrasyon gradienti uygulayarak beş ve altı elementten oluşan iki grubu 7.5 ve 8 saatte ayırmıştır [6].

FWE Strelow, aseton ve HCl kullandığı bir diğer çalışmasında akış hızını aşamalı olarak değiştirerek beş ve altı elementten oluşan karışımları 6 ve 7 saatte ayırmıştır [7].

FWE Strelow ve arkadaşları, HCl ve değişik asit çözeltileri kullanarak 6 elementlik bir karışımı 15 saatte ayırmışlardır [8].

FWE Strelow ve arkadaşları, asit ve etanol karışımını kullanarak ve elüsyon sırasında elüentin konsantrasyonunu değiştirerek 4, 5 ve 6 elementlik karışımları 5' er saatte ayırmışlardır [9].

FWE Strelow ve arkadaşları, tartarik asit-nitrik asit ve tartarik asit-amonyum tartarat karışımlarını kullanarak, 4' er elementten oluşan 3 karışımı 5' er saatte ayırmışlardır [10].

Danon, nitrik asit ortamında toryum ve praseodyumu birbirinden ayırmıştır [11].

Marcus ve Nelson, 6 elementi lityum nitrat çözeltileriyle konsantrasyon gradienti uygulayarak 7 saatte ayırmışlardır. Fakat bazı girişimler meydana gelmiştir [12].

Ki-Won Cha ve arkadaşları, monazitten elde edilen 6 elementi EDTA kullanarak ayırmaya çalışmışlardır. Ancak her bir element birbirinden tamamen ayrılmamış, bir takım girişimler meydana gelmiştir [13].

Daha önce yapılan çalışmalar sonucunda kondanse fosfatların kompleks yapıcı özellikleri nedeniyle iyon değiştirici reçinelerde elüent olarak kullanılabilirliğinin incelendiği [14] ve sodyum trimetafosfatın elüent olarak diğer kondanse fosfatlardan daha uygun bir elüent olduğu tespit edilmiş ve nadir toprak elementlerinin ve bazı elementlerin ayrılmasında kullanılmıştır [15].

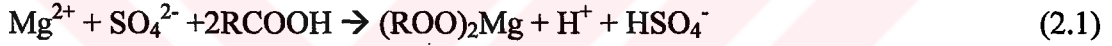
Bu çalışmada, diğer bazı elementlerin, hem katyon değiştirici hem de anyon değiştirici reçinelerle birbirlerinden ayrılmasında sodyum trimetafosfat yeni bir elüent olarak incelenmiştir.

2. TEORİK BİLGİ

2.1 İyon Değişimi

2.1.1 Tarihçe

İyon değıştiricilerin uygulanmasının tarihi M.Ö. 3000 yıllarına dayanmaktadır. Hz. Musa Peygamber, tuzlu suyun içine kütük atarak içilebilir hale gelmesini sağlamıştır. Kimyacılar bunu bilimsel olarak şöyle açıklamaktadır. Ölü bir ağaç olan bu kütüğün selüloz kısmından oksitlenme sonucu karboksili gruplar meydana gelmiş. Suya acılık veren magnezyum sülfattaki (İngiliz tuzu, müşil) Mg^{2+} iyonları bir iyon değışimi reaksiyonu ile sudan uzaklaştırılmıştır.



Diğer taraftan meydana gelen sülfürik asit kireç taşı katmanlarıyla temasta olduğundan,



denklemine göre nötralize olarak ortamdan uzaklaşmış olur. Bu da bir mucizenin bilimsel açıklaması olarak kendini göstermektedir.

İlk olarak 1850 yılında bir İngiliz tarım kimyacısı olan H.S. Thompson, iyon değışimi olayının ilk araştırma raporunu ortaya koymuştur. Toprağın içinden bir amonyum sülfat çözeltisi geçirerek, amonyum iyonunun kısmen veya tamamen uzaklaştırıldığını ve amonyum iyonlarının yerini kalsiyum iyonlarının aldığını bulmuştur [16].

Yine aynı yılda diğer bir İngiliz T.J. Way “Gübre absorplayan toprağın kuvveti üzerine” başlıklı daha geniş bir rapor yayınlamıştır. Bu da yaptığı deneyde bir toprak kolonun içinden amonyum sülfat çözeltisi geçirmiş ve süzülen sıvıda amonyum tuzunun eserinin olmadığını tespit etmiştir. Daha sonra kum, toprak ve kil üzerinde yaptığı çalışmalar sonucunda iyon değışiminden sorumlu olan maddenin kilin içinde bulunduğunu tespit etmiş ve iki yıl sonra da bu çalışmalarını yayınlamıştır [16].

Daha sonraki yıllarda Jeokimyacıların incelemelerinde iyon değişimine açıklık getirildi. Örneğin Lemberg, iyon değişiminin minerallerde meydana geldiğini deneylerle açıklayarak yazdı [16].

R. Gans ise zeolitlerin (doğal ve sentetik) endüstriyel problemlere uygulanmasının temsilcisi olarak görülmektedir. Bu yüzyılın ilk on yılında bir çok memleket sentetik zeolitlerin fabrikasyonu, suyun yumuşatılması ve melastaki potasyumun, kalsiyum tarafından ikame edilerek şekerin kristalizasyonuna yardımcı olmak gibi benzer konularda Gans'ın patentlerini kullandı [16].

Önemli bir ilerleme 1935' te Adams ve Holmes'in iyon değiştirici reçinelerin sentezi üzerine ilk makaleyi yayınladıkları zaman oldu. Bu çalışmada polihidroksi benzenleri formaldehitte polimerize ettiler. Bu ürünler fenolik hidroksil gruplarının tesiriyle gayet zayıf asidik tipte katyon değiştiricilerdir [17].

Yine bu araştırmalar sonucunda m-fenilen diamini, formaldehitte polimerize ettiler. Reçine aromatik amino gruplarını içerdiği için çok zayıf bazik tipte bir anyon değiştiriciydi. Her iki reçinenin bugün bir pratik değerinin olmamasına rağmen bu makale çok önemlidir. Çünkü bu çalışma diğer bir çok reçinenin sentezlenebilmesine yol açmıştır. Kısa bir süre içinde fenol formaldehit reçinelerinin halkalarına metilen grupları vasıtasıyla veya doğrudan doğruya bağlanmış sülfürik asit gruplarıyla sentezi için patentler kabul edildi. Ve kuvvetli asit tipi katyon, zayıf baz ve kuvvetli baz tipi anyon değiştiricilerin sentezi yapıldı [16].

İyon Değiştirici reçinelerin silikat tipi değiştiricilere nazaran şu avantajları vardır:

1. Reçine değiştiricilerin daha büyük fiziksel dayanıklılığı vardır. Çalkalama işlemlerinde daha az fiziksel bozulmaya uğrarlar.
2. Oldukça uniform boyutta küreler halinde hazırlanabildikleri için aralarından çözelti akışına daha az direnç gösterirler.
3. Değişim kapasiteleri bellidir. Ya gram için miliekivalent veya reçinenin yoğun hacminin mililitresi için miliekivalent olarak hazırlanır.
4. Değişim hızları çok daha fazladır.

5. Silikat değiştiricilerden farklı olarak gayet düşük pH değerlerinde dayanıklıdırlar ve bundan dolayı hidrojen iyonlarını değiştirmek için kullanılabilirler.
6. Sentetik organik kimyacının maharetiyle değişik ihtiyaçları karşılamak üzere çapraz bağ derecesi, bazik kuvvet ve asidik kuvvet gibi özelliklerin geniş bir istatistik dağılımında hazırlanabilirler.

Bu avantajlar, iyon değişiminin teorisi ve pratiği üzerindeki araştırmalarda büyük bir artışa yol açmıştır [16].

2.1.2 İyon Değiştirici Reçineler Hakkında Genel Bilgi

İyon değiştirici reçineler, matrix ve fonksiyonel gruplar olmak üzere başlıca iki kısımdan oluşur. Sadece bir fonksiyonel grup içerenlere mono fonksiyonel, birden fazla içerenlere polifonksiyonel reçine denir. Analitik Kimyada özellikle ayırma işlemlerinde, mono fonksiyonel olanlar tercih edilmektedir.

İyon değiştirici reçineler aynı zamanda fonksiyonel grupların cinsine göre de sınıflandırılmaktadır.

Kasyon değiştirici reçineler: $-SO_3H$, $-COOH$ gibi asidik fonksiyonel grup içerirler.

Anyon değiştiriciler: $-NR_3OH$, $-NH_2$, $=NH$ gibi fonksiyonel grup içerirler.

Amfoterik Değiştiriciler: Asidik ve bazik fonksiyonel grup içerirler.

şelat Yapıcı reçineler: $CH_2N(CH_2COOH)_2$ gibi şelat yapıcı fonksiyonel grup içerirler.

İyon değiştirici reçineler fonksiyonel gruplarının disosiasyon kabiliyetine bağlı olarak zayıf, orta, kuvvetli asidik veya bazik reçineler olarak sınıflandırılırlar [18].

2.1.2.1 Kuvvetli Asidik Katyon Değiştiriciler

$-SO_3H$ içeren, stiren-Divinil benzen (DVB) reçinelerde $-SO_3H$ grubu, benzene ya direkt olarak ya da bir metilen köprüsü ile bağlanır. Benzene direkt olarak bağlı olan sülfonik asit grubunun disosiasyonu $-CH_2SO_3H$ grubundakine kıyasla daha kolaydır.

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

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

2.1.2.2 Orta Asidik Katyon Değiştiriciler

-PO(OH)₂ veya -OPO(OH)₂ gruplarını içerirler. Bu reçinelerin kimyasal zellikleri H₃PO₄' e benzer. Değişim kapasitesi dış çözeltinin pH'ına bağlıdır. Fonksiyonel grupların seçicilikleri çözeltinin pH' ına ve absorplanan iyonun tipine bağlıdır.

2.1.2.3 Zayıf Asidik Katyon Değiştiriciler

DVB ile metakrilik veya akrilik asidin kopolimerizasyonuyla hazırlanan mono fonksiyonel reçineler, -COOH ve -OH gruplu olmak üzere başlıca iki tipi vardır.

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

2.1.2.4 Kuvvetli Bazik Anyon Değiştiriciler

Stiren-DVB kopolimerleridir. Fonksiyonel gruplar -N⁺(CH₃)₃Cl⁻ (I.tip) veya -N⁺(CH₃)₂C₂H₄OHCl⁻ (II.tip) dir.

Fonksiyonel grupların iyonizasyon derecesi, alkali metal hidroksitlerinkine benzer. I. tip reçinenin bazikliği II. tipten daha yüksektir.

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

2.1.2.5 Orta Bazik Anyon değiştiriciler

Bu reçinelerin kimyasal özellikleri kuvvetli ve zayıf bazik anyon değiştiricilerin arasındadır. Reçine zayıf ve kuvvetli bazik fonksiyonel gruplar içerir.

2.1.2.6 Zayıf Bazik Anyon Değiştiriciler

Bu tip reçinelerde stiren-DVB, poliamin-epiklorohidrin ve fenolformaldehit iskeletleri kullanılmaktadır. -NH₂, -NHR, -NR₂ gibi fonksiyonel gruplar içerirler.

Değişim kapasitesi çözeltinin pH' ına ve absorplanan iyonun değeriğine bağlıdır. Asit ve bazların seyreltik zeltillerinde kararlıdır. Bu reçinelerin amin grupları çeşitli iyonlarla kuvvetli kompleksler oluşturur.

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

İyon değiştirici reçineler, iyon değiştirme özelliklerine göre – yüklü sabit iyonlara sahip katyon değiştiriciler ve + yüklü sabit iyonlara sahip anyon değiştiriciler olmak üzere iki gruba ayrılabilirler.

Bir anyon değiştirici reçine üzerinde iyon değişimi işlemi, aşağıdaki şekilde açıklanabilir [21].

Anyon değiştirici reçine M^+E^- ile, (değiştirilebilir iyonlar E^- ile ve + iyonlar içeren matriks ise M^+ ile gösterilecek olursa) A anyonunu içeren bir çözelti reçine ile temas ettiği zaman aşağıda gösterildiği gibi hareketli E^- ve A^- iyonları arasında bir denge kurulur:



İyon değişimi işlemi sırasında çözeltinin elektronötrallitesi korunacağı için, değişim stokiyometrik olarak gerçekleşir. Bu işlem genel olarak:



şeklinde gösterilebilir. Burada m hareketli fazı, r ise sabit reçine fazını göstermektedir. Bir katyon değiştirici üzerindeki iyon değişimi de benzer şekilde gösterilebilir:



2.1.3 Çapraz Bağlanma ve şişme

Hidrojen formunda sülfolanmış bir reçine suya konulduğu zaman, reçinenin içine suyun nüfuz etmesiyle hidrojen ve sülfonat iyonlarının her ikisi de hidrate olur. Böylece, reçine içinde iyonların çok konsantre bir sulu çözeltisi meydana gelir. İyonların kendi hidratasyon suyunda çözünmüş olduklarını düşünebiliriz. Ozmotik basınç nedeniyle reçinenin içine daha fazla su girerek reçine tanecikleri şişer ve

çapraz bağlar ile hidrokarbon zincirlerinin karbon atomları arasındaki değerlik bağları hücum eden suyu yerleştirmek için eğilir ve gerilir. Değerlik bağlarının bu şekilde eğilmesi emilmiş su üzerine bir basınç uygular ve suyu dışarı çıkmaya zorlar. Denge halindeki emilmiş suyun miktarı reçinenin çapraz bağ derecesine ve reçinenin değiştirilebilir iyonunun özelliğine bağlıdır. Kuvvetli asidik reçinelerin suda şişmesi aşağıdaki tabloda görülmektedir.

Tablo 2.1 Kuvvetli asidik reçinelerin suda şişmesi.

% DVB	Şişme (mg su/meq reçine)				
	HR	LiR	NaR	KR	CsR
2	943	625	513	500	345
4	417	357	303	294	233
8	219	196	172	167	144
12	145	130	115	112	100
16	128	119	99	95	86
24	96	80	71	69	59
a	9.0	6.0	4.2	3.0	2.5

a: Hidrate edilmiş katyonun yarıçapı (Å)

Beklendiği gibi şişme, çapraz bağlanmanın artmasıyla ve değişebilir iyonun hidrate olmuş yarıçapının boyutunun azalmasıyla azalır.

Calmon % 1 çapraz bağlı bir sülfolanmış polistirenin (RSO₃H % 1 DVB) hacminin değişim reaksiyonları sırasında, değişimini incelemiştir. Her değişim reaksiyonundan sonra reçineyi suyla yıkamış ve yeniden çökmesini bekledikten sonra oluşturduğu tabakanın hacmini ölçmüştür. Önce 12 farklı 2+ değerli katyon kullanılmıştır. Bu katyonların her biriyle meydana gelen yeni reçine formunun şişmiş hacimlerini ölçmüştür. Sonuçta yeni hacimlerin reçine hidrojen formunda olduğu zamanki hacmin % 18 - 63' ü arasında olduğu görülmüştür. 4+ değerli katyonlar kullanıldığı zaman, bu rakamlar % 19-26 idiler [19].

Zayıf asidik (RCOOH) reçineler herhangi bir tuz formunda oldukları zaman şişme konusunda kuvvetli asidik reçinelere oldukça benzer davranırlar. Fakat bu reçinelerin hidrojen formu çok az şişer. Çünkü iyonize olmamış karboksil grubunun suyu çekme gücü azdır. Benzer şekilde zayıf baz reçineler, serbest baz formu hariç diğer bütün formlarda sezilebilir oranda şişerler.

2.1.4 Kapasite

Kapasite, bir iyon değiştiricinin en önemli özelliklerinden birisidir. Çünkü bu özellik iyon değiştiricinin kantitatif olarak ne kadar iyon değiştirebileceğinin bir göstergesidir.

Kapasite için, biri toplam kapasite diğeri de işlem kapasitesi olmak üzere iki çeşit tanım yapılmaktadır. Toplam kapasite, değiştirilebilir toplam iyon miktarıdır. İşlem kapasitesi ise, seçilen çalışma şartlarında değiştirici kolonunun kullanılabilir kapasitesidir [20].

2.1.5 Seçicilik katsayısı

Bir çözelti ile iyon değiştirici arasında iyonların değişimi tipik olarak bir tersinir reaksiyondur. B^+ katyonlarını içeren bir çözeltinin A^+ katyonlarını içeren bir katı AR değiştiricisi ile çalkalandığında, B^+ iyonları değiştiriciye geçerken A^+ iyonları çözeltiye geçer. Birkaç dakikadan birkaç güne kadar değişen bir zaman sonra



dengesi oluşur.

B iyonları 2+ değerli iseler denge:



ile gösterilir.

Konsantrasyonların son dağılımını göstermek için bir seçicilik katsayısı tarif edilir. Eşit yüklü iyonların:



Dengesi için seçicilik katsayısı:

$$E^A_B = \frac{[A^+][BR]}{[B^+][AR]} \quad (2.9)$$

şeklindedir.

$[A^+]$ ve $[B^+]$ çözeltideki molar veya molal konsantrasyonları göstermektedir [16] .

2.1.6 Elektro Seçicilik

Eşit yüklü iyonların değişimlerinde A ve B arasındaki oran seyreltme ile değişmez. Eğer iyonların yükleri eşit değilse iki etki görülür. Birincisi, yüksek yüklü iyon çoğunlukla değiştirici tarafından çok daha kuvvetli olarak tutulur. İkincisi, dağılım seyreltme ile yer değiştirir. Çünkü çözelti daha fazla seyreltildiği zaman, yüksek yüklü iyon reçine tarafından daha kuvvetli olarak tutulmaktadır.

Elektro seçicilik denilen bu etkilerden suların yumuşatılmasında eskiden beri yararlanılmıştır. Sert su kalsiyum ve magnezyum tuzlarının seyreltik bir çözeltisi gibidir. Sodyum iyonları içeren bir iyon değiştirici kolondan sert su geçirildiği zaman Ca^{2+} ve Mg^{2+} iyonları düşük konsantrasyonlu oldukları için değiştirici tarafından kolayca absorplanır. Sonra rejenerasyon (yenileme) adımıyla konsantre NaCl çözeltisi geçirilir. NaCl' ün yüksek konsantrasyonu, kalsiyum ve magnezyum iyonlarının uzaklaştırılmasını kolaylaştırır.



Bu prensipten, seyreltik çözeltiden eser bileşiklerin konsantre edilmesi işlemlerinde faydalanılır [16].

2.1.7 Akış Hızı

Tavsiye edilen akış hızında yeterli ayırma veren bir yöntem, çok daha yüksek bir hızda yetersiz olabilir. Herhangi özel bir yöntem için tavsiye edilen akış hızını bulmak için uygun referanslara başvurulmalıdır.

Bir çok hallerde kolon akışa kafi bir direnç gösterir. Böylece akış kontrolü için özel bir yöntem gerekmez. Diğer hallerde, hızı kontrol etmek için kolonun çıkış ucuna kısmen kapatılmış bir musluk veya bir pens takılabilir. Bazen de elüentin kolona bir peristaltik pompa ile gönderilerek hızı, pompa ile ayarlamak gerekebilir [16].

2.1.8 Elüentteki Kompleks Yapıcı Maddenin Etkisi

Bir katyon değiştirici reçineden amonyum nitrat gibi kompleks yapmayan bir madde ile A^{z+} ve B^{z+} gibi iki katyonun elüsyonunu dikkate alalım. A^{z+} katyonunun B^{z+} den önce çıktığını fakat iki elüsyon eğrisinin kötü bir şekilde üst üste geldiğini farzedelim. Amonyum laktat, tartarat, sitrat veya etilen diamin tetra asetat gibi bazı anyonik kompleks yapıcı maddelerin ilavesi büyük çoğunlukla kötü ayırmayı iyiye çevirir. A^{z+} katyonu, kompleksteki yükü liganddaki yüklere bağlı olan fakat daima z' den az ve sıfır veya negatif olabilen AL , Al_2 , Al_3 , AHL , $A(HL)_2$... formülleri ile yazılabilen kompleksler vermek üzere bir veya daha fazla ligandla tersinir olarak reaksiyon verir. Eğer kompleks üzerindeki yük sıfır veya negatif ise genellikle reçine tarafından ihmal edilir mertebede absorplanacaktır. O zaman A^{2+} nin dağılım katsayısı değeri, komplekse dönüşmüş A^{2+} nin fraksiyonu oranında azalmaktadır. Kompleksleşme tamamlandığı zaman dağılım katsayısı sıfır olur. Bundan dolayı kompleks yapıcı maddenin ilavesi A^{2+} nin elüsyon grafiğini sola hareket ettirir. Hatta kompleks pozitif olarak yüklü ise, muhtemelen reçine için kompleks yapmamış katyondan daha küçük bir ilgiye sahip olacaktır ve kompleks yapıcı maddenin ilavesinin etkisi elüsyon eğrisinin sola doğru yer değiştirmesi tarzındadır. Diğer taraftan B^{2+} katyonu da muhtemelen ligandla reaksiyon verecektir. Ve onun elüsyon eğrisi de sola doğru hareket etmiş olacaktır. Bununla beraber eğer iki kompleksin stabilite sabitleri farklı ise, iki elüsyon eğrisi üzerine ligandın etkisi farklı olacaktır [16].

2.1.9 İyi Bir Elüsyon Kromatografisi İçin Kurallar

Kalitatif bileşimi bilinen bir karışımın bileşenlerinin kantitatif olarak ayrılması için aşağıdaki hususlara dikkat edilmelidir.

Bir çok durumlarda % 8 çapraz bağlı reçineler en iyisidir. Fakat çok büyük iyonlar için % 4 çapraz bağ gerekebilir. Elüsyon sırasında eğer elüentin konsantrasyonu artmakta ise kolondaki reçinenin büzülmesi dezavantajını getirir. Eğer aynı kolonda gelecek elüsyonda tekrar seyreltik elüent kullanılıyorsa, reçinenin genişlemesi, kromatografi kolonunun kırılmasına sebep olabilir.

Reçine tanelerinin boyutunun küçük olması dengeye erişilmesini hızlandırır. 100-200 mesh' den daha büyük reçineler kromatografik ayırmalarda nadiren kullanılmaktadır. Amino asitlerin ve hidroksi asitlerin ayrılmasında ticari reçinelerinkinden daha küçük boyutlu reçinelerin kullanılması daha avantajlıdır [16].

Elüent olarak kullanılmakta olan elektrolitin seçiminde iki noktaya dikkat edilmelidir.

1. Elüatın fraksiyonlarındaki örnek bileşenlerinin tayininde girişim yapmamalıdır. Örneğin Cl^- , Br^- , ve I^- ayrılması için sodyum nitrat tatmin edici bir elüenttir. Çünkü ayrılmış olan halojenürler elüat fraksiyonlarında gümüş nitratla veya iyodür halinde iyodimetri ile tayin edilebilmektedir. Alkali metallerin ayrılması için HCl iyi bir elüenttir. Çünkü ayrılmış alkali metaller kuruluğa kadar buharlaştırıldıktan sonra alev fotometresi ile tayin dileyebilir veya gümüş nitratla titre edilebilir.
2. Reçine için elüent iyonunun ilgisi, tayin edilmekte olan iyonlarınkinden çok farklı olmamalıdır. Eğer örnek iyonunun elüent iyonuna göre seçicilik katsayısı çok büyük ise, örneği elüe etmek için elüentin çok büyük bir konsantrasyonu veya çok büyük bir hacmi gerekli olacaktır. Seçicilik katsayısı çok küçükse elüsyon eğrileri asimetric olarak elde edilmekte ve $V=K_dV_o + V_o$ bağıntısı kullanılamamaktadır.

Akış hızı 0.4-0.6 ml/dak. Olduğu zaman, yaklaşık Gaus eğrisi gibi olan elüsyon eğrileri elde ediliyorsa akış hızı tatmin edicidir. İstenirse daha yüksek akış hızı denenebilir. Eğer eğriler belirgin olarak asimetric iseler, elüsyonların daha yavaş akış

hızı, daha küçük reçine taneleri ve daha yüksek sıcaklıkta tekrarlanmaları gerekir. Başlangıç niteliğindeki bu elüsyonlar için zaman kazanmak amacıyla 6-10 cm' lik kısa kolonlar kullanılabilir.

Elüsyonda dar kolonların kullanılması, reçinenin ve elüentin miktarlarında bir tasarruf sağlar. Bununla beraber, aşırı derecede dar kolonlarla, herhangi bir örnek bileşenini içeren elüentin hacmi veya bileşenin miktarı doğru ve uygun tayinler için çok küçük olabilir. Her zamanki analitik amaçlar için genel olarak iç çapı 1.0-2.5 cm arasında olan kolonlar kullanılmaktadır [16].

Deneyisel veriler, ayırmaların çoğu için kullanılacak örneğin miktarının, reçinenin miktarının 0.01 katını aşmaması gerektiğini göstermektedir. Bu oran çok kolay ayırmalar için 0.1' e artırılabilir. Çok zor ayırmalar için 0.005' e azaltılmalıdır.

2.1.10 Gradient Elüsyonu

Bir elüsyonda elüentin bileşimi dereceli olarak değiştirilirse bu elüsyona gradient elüsyonu denir. Elüsyonda elüentin konsantrasyonu değiştirilirse konsantrasyon gradienti, pH' sı değiştirilirse pH gradienti denir.

Elüsyon piklerinin dağılımını daha iyi sağlamak ve elüsyon süresini kısaltmak için gradient elüsyonu kullanılabilir. Ayrıca, piklerde kuyruk oluşumunun etkisini de azaltarak ayırmanın daha etkin olması sağlanabilir [16].

2.1.11 Dağılma Katsayısı

Dağılma katsayısı, 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.

Dağılma katsayıları, deneysel olarak banyo (statik) metoduyla tayin edilebilir. Bu metotta, bilinen bir iyonik formdaki iyon değiştirici reçinenin bilinen miktarı, bilinen bileşen ve hacimdeki çözeltiye eklenir. Karıştırma ve çalkalama ile iyon değiştirici reçinenin, çözelti ile dengeye ulaşması sağlanır. Dengeye ulaşıldıktan sonra, gerekiyorsa reçine süzme, çöktürme veya santrifüjleme yöntemlerinden herhangi birinden faydalanılarak çözelti fazından ayrılır. Çözelti fazı analiz edilerek, kation konsantrasyonundaki değişme belirlenir. Bu metotla yapılan ölçümlerde, yaklaşık 1 g

kadar reçine ve 250 ml' ye kadar çözelti hacmi alınabilir. Dağılma katsayıları aşağıdaki bağıntıdan faydalanılarak hesaplanabilir.

$$K_d = \frac{\text{Reçinedeki madde miktarı} \times \text{çözelti hacmi (ml)}}{\text{Reçinenin ağırlığı (g)} \times \text{Çözeltideki mad. mik. (g)}} \quad (2.11)$$

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

$$V = K_d \cdot V_o + V_o \quad (2.12)$$

Burada V_o reçine tanecikleri arasındaki boşluklardaki sıvı hacmini, K_d dağılma katsayısını, V de incelenen elementin elüsyon sırasında geldiği pik maksimumuna karşı gelen hacmi göstermektedir. Reçine tanecikleri homojense, V_o değeri reçine kolonu hacminin yaklaşık 0.4' üne eşit olmaktadır [22]

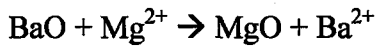
2.2 Metaller Hakkında Genel Bilgi

Aşağıda, bu çalışmada kullanılan Ba, Ga, Co, Ni, Pd, Zn, Cd ve K metalleri ile ilgili özet bilgiler verilmiştir [23].

2.2.1 Baryum

Atom ağırlığı 137,34 olan baryum, periyodik sistemde IIA grubu içinde yer alır. 2+ değerliğini alır. Doğada genellikle witerit (BaCO_3) ile barit veya ağır spat (BaSO_4) şeklinde bulunur.

Kimyasal olarak baryumun elde edilmesi, magnezyum ile baryum oksit arasındaki reaksiyona dayanır:



Bu reaksiyon karışık olup ara basamaklardan oluşur. Fakat sonuç yukarıdaki baryumun ayrılmasıdır.

Elektrolitik yoldan da baryum elde edilebilir. Bunun için derişik baryum klorür çözeltisi kullanılır. Bu çözelti civa katod ile elektroliz edildiği zaman ayrılan baryum, civa ile malgama oluşturur. Bu malgamanın vakumda ısıtılması sonunda civanın buharlaşması ile geriye baryum kalır.

Metalik baryum, kurşun yumuşaklığında olup gümüş gibi parlaktır. Özgül ağırlığı $3,75 \text{ g/cm}^3$, erime noktası 717°C ve kaynama noktası 1696°C dir. Tel halinde

çekilebildiği gibi levha haline de getirilebilir. Sıcakta parlak bir alevle yanar. Alev rengi sarı-yeşildir.

Baryum tuzlarının suda çözünenleri çok zehirlidir. Baryum bileşikleri, yağlı boya sanayiinde piroteknik sanayiinde kullanıldığı gibi baryum sülfürün fosforesans özelliğinden de yararlanır.

2.2.2 Galyum

Atom ağırlığı 69,72 olan galyum, periyodik sistemde IIIA grubu elementleri içinde yer alır. Değeri 3+ dır. Doğada çok az oranda bulunan elementlerdendir. Başlı başına bir minerali yoktur. Ancak, alüminyum minerallerinden boksit yanında ve çinko blendi adı verilen çinko minerali yanında az oranda bulunabilmektedir.

Galyum, tuzlarından elektroliz yolu ile elde edilmektedir. Mavi-beyaz renkli bir metaldir. Erime noktası 29,78, kaynama noktası 2403 °C' dir. Özgöl ağırlığı 5,91 g/cm³' tür. Eridiği zaman hacim azalması gösterir.

Galyum çok az da olsa dişçilikte dolgu alaşımı yapımında kullanılmaktadır. Uçucu galyum bileşikleri, bunsen alevinde mor renk verir.

2.2.3 Kobalt

Atom ağırlığı 59,933 olan kobalt, periyodik sistemin VIIB grubu elementlerindendir. 2+ ve 3+ değeri alr. Doğada minerali az bulunan bir elementtir. En çok bilinen mineralleri Smaltin (CoAs₂) ve Kobaltin (CoAsS) dir. Bunlardan başka nikel ve bakır cevherlerinde az oranda kobalt bulunmaktadır.

Kobalt, oksit haline (Co₂O₃) çevrilen minerallerden bu oksidin karbonla indirgenmesi ile elde edilebildiği gibi amonyaklı kobalt (III) klorürün hidrojen ile indirgenmesi sonucunda da elde edilmektedir. İndirgenme yolundan toz halinde ele geçene kadar kobalt havasız yerde eritilerek kütle durumuna getirilir.

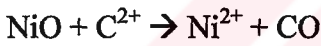
Kobalt, çelik rengine bir metaldir. Erime noktası 1495 °C, kaynama noktası ise 2900 °C dir. Özgöl ağırlığı 8,9 gr/cm³ olan bu metal magnetik özellik gösterir. Sıcaklığın 1000 °C ye yükselmesi ile bu magnetik özellik kaybolur. Bunun nedeni kobaltın allotropik bir değışime uğramasıdır.

Kobalt, elektrolitik yoldan kaplama işlerinde kullanılır. Çünkü verdiği tabaka hem parlak hem de dayanıklıdır. Kobalt alaşımı, dişçilikte modern protez yapımında kullanılır.

2.2.4 Nikel

Atom ağırlığı 58,71 dir. Periyodik sistemin VIIIB grubu elementlerindendir. 2+ ve 3+ değerliklerini alır. Metalik nikel göktaşlarında az da olsa bulunabilen bir elementtir. Buna karşı doğada mineralleri halinde oldukça çok bulunur. En önemli mineralleri : Nikelin (NiAs), nikel blendi (NiS), arsenikli nikel galeni (NiAsS) gibi kükürtlü ve arsenikli bileşiklerdir.

Nikel, pirotin adlı piritlerden şu yoldan elde edilir. Pirotin önce kavrulma işlemine uğratarak bileşimindeki demir, okside yükseltgenirken nikel ve bakır (var ise) sülfür halinde kalır. Bu ürün silis, kok ve kil ile karıştırılarak özel eritme işlemine uğratılır. Bu yöntemle eriyerek akan ve nikel matı adı verilen, nikel sülfür yönünden zengin karışım alınarak kavurma işlemiyle oksit haline çevrilir. Oksitlerin derişik HCl ile çözünürleştirilmesi sonucu elde edilen tuzlardan, bazik ortamda Ni(OH)₂ ayrılır. Kızdırılan Ni(OH)₂ Nikel oksit (NiO) haline dönüştürülerek kömür yardımı ile Nikele indirgenir.



Nikel gümüş parlaklığında, tel ve plaka haline gelebilen, 1453 °C de eriyen, 2730 °C de kaynayan, magnetik özelliği olan bir metaldir. Özgül ağırlığı 8.9 g/cm³ tür. Havaya karşı dayanıklı olduğundan ve kolayca parlatılabildiğinden dolayı bir çok aracın yapım ve kaplamasında kullanılır. Diğer asal olmayan metaller nikelle kaplanarak havanın etkisine karşı korunur. Nikelin demir, bakır, mangan, kurşun ile verdiği alaşımlar, özel işlerde kullanılır. Çok kullanılan üçlü bir alaşımı ise paslanmaz çelik adı verilen demir-krom-nikel alaşımıdır.

2.2.5 Palladyum

Atom ağırlığı 106,4 olan palladyum, periyodik sistemde VIIIB grubunda bulunur. 2+ ve 4+ değerliklerini alır. Platin grubu metalleriyle birlikte ve metalik durumda bulunur.

Gümüş gibi parlak, tel haline gelebilen ve özgül ağırlığı 11,97 g/cm³ olan bir metaldir. Erime noktası 1552 °C, kaynama noktası 3980 °C dir.

En önemli özelliği metalik halde yüksek oranda hidrojen absorplamasıdır. Oda sıcaklığında parça halindeki metal, hacminin 600 katı, ince toz halindeyken, 850 katı, suda çok ince dağılmış haldeyken (palladyum siyahı) 1200 katı ve kolloidal haldeyken 3000 katı kadar hidrojen absorplar. Bu nedenle hidrojenasyon katalizörü olarak çok kullanılır.

2.2.6 Çinko

Atom ağırlığı 65,37 dir. Periyodik sistemde IIB grubu elementlerindendir. 2+ değerliliği alır. Doğada mineralleri şeklinde bulunur. En önemli çinko mineralleri şunlardır: ZnS, çinko blendi (wurtzit), ZnCO₃, çinko spat (Smithsonit), Zn₂SiO₄. H₂O, çinkosilikat (Willemenit). Çinko mineralleri doğada genellikle kurşun mineralleri ile birlikte bulunur.

Çinko mavi-beyaz, özgül ağırlığı 7,14 gr/cm³, erime noktası 419,5 °C ve kaynama noktası 906 °C olan bir metaldir. Çinko buharları tek atomludur. Havada ince koruyucu bir oksit veya bazik karbonat tabakası ile kaplanarak geri kalan kütle korozyona karşı korunur. Oda sıcaklığında çinko kırılgan olup 100 °C de tel ve levha haline getirilebilir. Çinko havada, kaynama noktasına kadar ısıtıldığı zaman ışıktan yayarak yanabilir.



Çinko çeşitli yerlerde kullanılan bir metaldir. Demir levhalar çinko ile kaplanarak korozyon önlenir (galvaniz). Çinko, elektrotların ve bir çok alaşımın yapılmasında kullanılır. Diş dolgularında Hg ile malgama şeklinde kullanılır.

2.2.7 Kadmiyum

Atom ağırlığı 112,40 olan kadmiyum periyodik sistemin IIB grubu elementlerindendir. 2+ değerliliğini alır doğada yalnız başına bulunmaz. Çinko mineralleri yanında bulunur. Böylece çinko mineralleri yanında % 1 oranına kadar kadmiyum karbonat, ve kadmiyum sülfür şeklinde bulunabilmektedir.

Çinkonun elde edilişi, yani destilasyon ve indirgenmesi esnasında kadmiyum da çinkoyle beraber ayrılır. Ama kadmiyum oksit, ZnO den daha kolay indirgenebilen bir oksittir ve metalik kadmiyum çinkodan daha uçucudur.

Kadmiyum Gümüş gibi parlak bir metaldir. Özgül ağırlığı $8,65 \text{ g/cm}^3$, erime noktası $320,9$ ve kaynama noktası $767,3 \text{ }^\circ\text{C}$ olup, buharları tek atomludur. Havada oda sıcaklığında dayanıklı, fakat sıcakta dayanıksızdır ve CdO vermek üzere yükseltgenir.

Kadmiyum, demir levhaların kaplanarak hava oksijeninin etkisinden korunmasında (paslanmaya karşı), diş dolgularının yapımında, düşük erime noktalı wood alaşımının hazırlanmasında, Ni-Cd akümülatörlerinin yapımında kullanılır.

2.2.8 Potasyum

Atom ağırlığı $39,102$ olan potasyum, periyodik sistemin IA grubu elementlerindendir. $1+$ değerliğini alır. Yeryüzünde % $2,4$ oranında ve bileşikleri şeklinde bulunur. En önemli mineralleri; ortoklas (KAlSi_3O_8), silvin (KCl), karnalit ($\text{KCl.MgCl}_2.6\text{H}_2\text{O}$) v.b. dir. Deniz suyunda KCl şeklinde, sodyum klorürün $1/40$ 'ı kadar bulunur.

Potasyum da sodyum gibi erimiş potasyum hidroksidin elektrolizinden elde edilebilir.

Yoğunluğu $0,89 \text{ g/cm}^3$ olup sodyum gibi bıçakla kesilebilecek kadar yumuşak bir metaldir. Yeni kesilmiş yüzeyleri beyaz ve parlaktır. Erime noktası $63,5 \text{ }^\circ\text{C}$, kaynama noktası $760 \text{ }^\circ\text{C}$ dir.

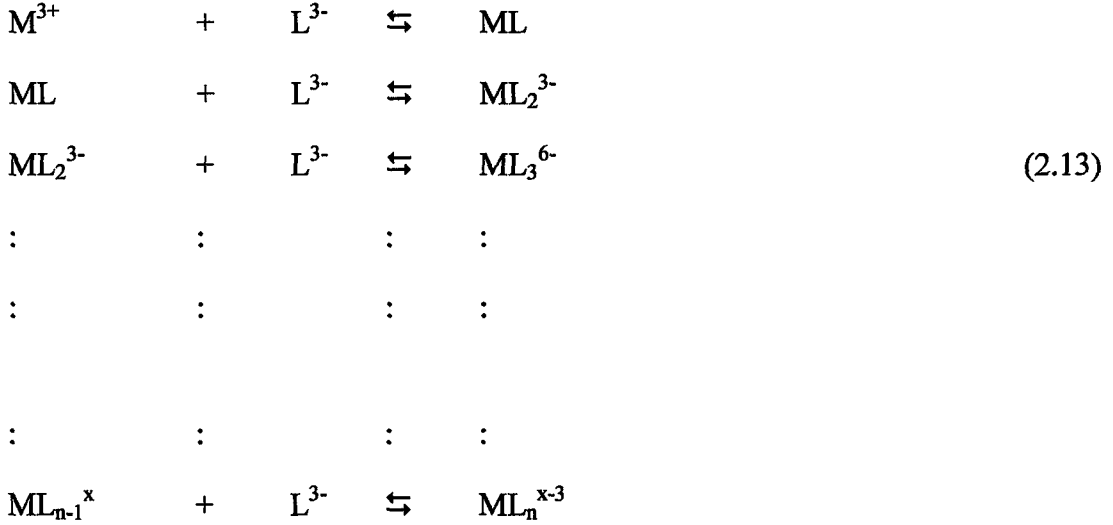
Potasyum ve tuzları sanayide bir çok alanda kullanılmaktadır. Potasyum nitrat ve diğer potasyum tuzları en çok tarım alanında gübre olarak kullanılmaktadır. Potasyum nitrat, odun kömürü ve kükürtle karıştırılarak karabarut yapımında kullanılır.

İlaç endüstrisinde ve fotoğrafçılıkta potasyum halojenürler, sert camların ve yumuşak sabunların yapımında potasyum karbonat kullanılır.

2.3 Metal İyonu İle Ligand Arasındaki İlişkiler

Metal iyonunu belirli bir geometrik düzen içinde saran iyon ve 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 ve nötral bir molekül olabilirler. Eğer ligand bir tane donör atoma sahipse metal ile oluşturduğu kompleks basit

kompleks, birden fazla donör atoma sahipse oluşan kompleks şelat adını alır. 3+ değerlikli bir elementin iyonlarını M ve trimetafosfat iyonlarını ligand olarak L ile gösterecek olursak, çözeltide trimetafosfat ile element iyonları arasında aşağıda belirtilen reaksiyonlar oluşur.



Reçinedeki fonksiyonel grupların cinsine göre anyonik, katyonik veya nötral gruplar çözelti ile reçine arasında kendi denge sabitlerine göre dağılmaktadır [24].

2.4 Kondanse Fosfatlar

Bütün kondanse fosfatlarda, fosfor atomları, oksijen atomları tarafından tetrahedral bir şekilde sarılmış durumdadır. Polifosfatlar halkalı yapıda maddelerdir. Oda sıcaklığında, nötral ve alkali çözeltilerde kararlı olmalarına rağmen bazı durumlarda P-O-P bağının parçalanması söz konusu olabilir. Hidroliz hızı yapıya ve çalışılan ortama bağlı olup, hidroliz ürünü ortofosfattır. Sıcaklık, pH ve konsantrasyon hidroliz hızını etkileyen başlıca faktörlerdir. Kaynar haldeki 5 N HCl çözeltisinde bütün fosfatlar 5 dakika içinde ortofosfata dönüştürülebilir.

Lineer polifosfat anyonları $P_nO_{3n+1}^{(n+2)-}$

Metafosfatlar ise $P_nO_{3n}^{n-}$ genel formülüyle gösterilirler [25-26].

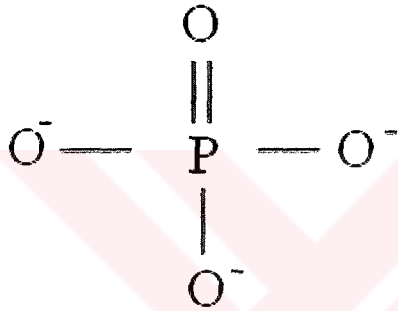
Kondanse fosfat terimi, ortofosforik asitten daha az suya sahip, asidik, tüm fosfatlar için kullanılmaktadır. Kondanse fosfatlar, metafosfatlar ve ultrafosfatlar olmak üzere üç ana sınıfa ayrılmaktadır.

Polifosforlar 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).

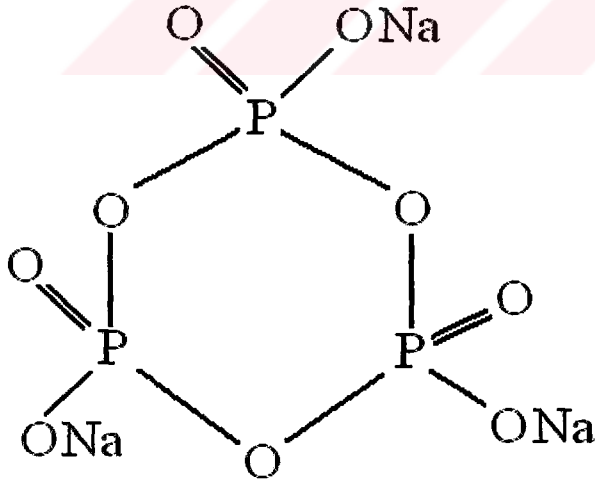
Metafosfatlar ise halkalı yapıdadır. $(HPO_3)_n$ genel formülüyle gösterilen halkalı asitlerin tuzlarıdır (n, zincirdeki fosfor atomlarının sayısını göstermektedir).

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

Bütün kondanse fosfatlarda, her bir fosfor atomu dört oksijen atomu tarafından tetrahedral bir şekilde sarılmış durumdadır. Anyonik yapı aşağıdaki şekilde gösterilebilir [27].



Şekil 2.1. Kondanse fosfatlarda anyonik yapı



Şekil 2.2. Sodyum trimetafosfat ($Na_3P_3O_9$)'ın yapısı [28]

Bizim çalışmamızda sodyum trimetafosfat kullanılmıştır. Şekil 2.2' de gösterilmektedir.

2.5 Floresans Spektroskopisi

Florimetrik analiz, özellikle biyokimyacıların yaygın olarak kullandıkları son derece hassas bir analiz yöntemidir.

Moleküler floresans, fosforesans ve kemilüminesans gibi optik yöntemlerin her birinde, analit molekülleri, emisyon spektrumları kalitatif veya kantitatif bilgiler sağlayan türleri vermek üzere uyarılır. Bu yöntemler, topluca moleküler lüminesans işlemleri olarak bilinirler.

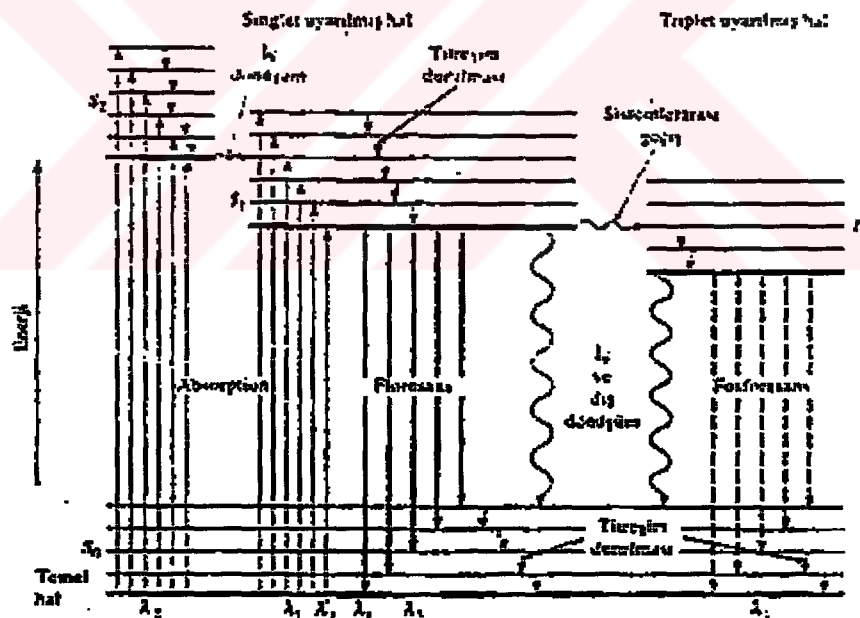
Floresans ve fosforesans, uyarılmanın fotonların absorpsiyonu ile olması bakımından benzerdirler. Bunun bir sonucu olarak, bu iki olay, sıklıkla daha genel bir terim olan fotolüminesans ile ifade edilir. Sonradan görüleceği gibi, floresans, floresanstan sorumlu elektronik enerji aktarımının elektron spininde bir değişiklik oluşturmaması ile fosforesanstan ayrılır. Bunun sonucu olarak, floresans hemen yok olan ($<10^{-5}$) bir lüminesans olup, kısa ömürlüdür. Buna karşılık fosforesans emisyonları ile ilişkili elektron spinindeki bir değişme, ışınlamanın bitmesinden sonra kolayca tespit edilebilir bir süre kadar, genellikle birkaç saniye veya daha uzun, ışımanın sürmesine sebep olur. Bir çok durumda, floresans veya fosforesans olarak fotolüminesans emisyonu, onu uyarmak için kullanılan ışımanınkinden daha uzun dalga boyundadır. Lüminesansın üçüncü tipi olan kemilüminesans, bir kimyasal reaksiyon sonucu oluşan uyarılmış bir türün emisyon spektrumuna dayanır. Lüminesans yöntemlerinin en cezbedici özelliklerinden birisi, absorpsiyon spektroskopisinde karşılaşılan bir ila üç ondalık mertebesinde daha küçük gözlenebilme sınırlarını sağlayan kendilerine özgü duyarlılıklarıdır. Tipik gözlenebilme sınırları milyarda bir (ppb) mertebesinde [28].

Günümüzde, absorpsiyon yöntemiyle yapılan çalışmalarla floresans ölçüm yöntemleri kıyaslandığında absorpsiyon ölçüm yöntemlerinin sayıca daha fazla olduğu görülmektedir. Fakat son yıllarda floresans yönteminin kullanımında oluşan büyük artış bu yöntemin geleceği hakkında bilgi vermektedir. Yöntemin çok seçici ve absorpsiyon yöntemlerinden çok daha hassas olması kullanım alanının gittikçe daha fazla artmasına neden olmaktadır. Fakat floresans veren maddelerin azlığı, bir çok maddenin verdiği floresans emisyonunun zayıf veya ihmal edilebilir düzeyde olması yöntemin kullanım alanını sınırlamaktadır [29].

2.5.1 Floresansın Prensibi

Floresans basit olduğu kadar karmaşık gaz, sıvı ve katı kimyasal sistemlerde meydana gelir. Floresansın en basit tipi, seyreltik atomik buharların gösterdiği floresanstır. Örneğin, buhar haldeki sodyum atomlarının 3s elektronları, 5896 ve 5890 Å' luk dalga boylarındaki ışınların absorpsiyonu ile 3p enerji seviyesine uyarılabilir. $10^{-5} - 10^{-8}$ s sonra, elektronlar temel duruma geri döner ve her yöne doğru, aynı iki dalga boyunda ışın yayımı meydana gelir. Frekansta değişiklik olmaksızın absorplanan ışının yeniden yayılmasını kapsayan floresansın bu tipi rezonans floresansı olarak bilinir [30].

Bir çok moleküler tür, rezonans floresansı da gösterir. Bununla beraber çok sık olarak, moleküler floresans (veya fosforesans) bantları rezonans çizgisinden daha uzun dalga boylarında merkezlenmiş olarak bulunur. Bu uzun dalga boylarına veya düşük enerjilere kayma stokes kayması olarak ifade edilir [30].



Şekil 2.3. Fotolüminesans bir sistem için kısmi enerji diyagramı

Bir molekül absorpladığı elektromanyetik enerjinin önemli kısmını, çarpışmalar sonucu molekülün deaktifte olması dolayısıyla genellikle ısı olarak kaybeder. Bazı moleküller, UV gibi yüksek enerjili ışını absorpladıklarında, çarpışmalar sonucu enerjilerinin yalnızca az bir kısmını kaybederler ve elektron temel hale, absorplanan ışıdan daha düşük enerjili (büyük dalga boylu) seviyeye bir foton vererek döner.

Normal olarak oda sıcaklığındaki bir molekül temel haldedir. Temel hal genellikle bütün elektronları çiftleşmiş singlet bir haldir (S_0). Singlet halde elektronlar zıt spinlidir. Eğer elektronlar aynı spinliyse bunlara çiftleşmemiş denir ve molekülün bu hali triplet hal diye isimlendirilir. Floresan bir fotonun emisyonuyla ilgili olay, florofor tarafından bir fotonun absorplanması (10^{-15}) ile başlar. Sonra bir üst enerji seviyesine elektronik geçiş olur. Oda sıcaklığında çoğu organik moleküllerde, bu absorpsiyon temel halin en düşük titreşim seviyesinden aynı multiplisiteye sahip (S_1, S_2) birinci ya da ikinci uyarılmış halin titreşim seviyelerinden birine olur. Bu yüksek elektronik hallerdeki titreşim ve dönme seviyeleri arasındaki boşluk molekülün absorpsiyon spektrumunda yükselmeye sebep olur. Eğer geçiş, S_1' in üzerinde bir hadle ise iç dönüşüm denilen olay gerçekleşir. Burada geçişin uyarılmış molekülün üst seviyesinden orijinal uyarılmış halle aynı enerjiye sahip S_1' in yüksek enerjili bir haline olduğu düşünülür. Bu noktada çözücü molekülleriyle olan çarpışmalar, S_1' in üst titreşim seviyesinden aşırı enerjiyi uzaklaştırır. Bu olay titreşim durulması diye adlandırılır.

İç dönüşüm ve titreşim durulması olayları yaklaşık 10^{-12} s de gerçekleşir. Enerjinin bu kadar hızlı bir şekilde kaybedilmesinin bir sonucu olarak daha üst seviyelerinden ilk uyarılmış seviyelere geçişlerde floresans olayı çok nadir olarak gözlenir.

İlk uyarılmış singlet duruma ulaşmış molekül için temel hale iç dönüşüm geçişi bağlı olarak daha yavaş bir olaydır. Buradan temel hale dönerken yapılan emisyon, floresans diye adlandırılır.

Uyarılma olayı yapıldıktan çok kısa bir süre sonra floresans emisyonu gerçekleşir (10^{-6} - 10^{-9} s). Bu yüzden uyarıcı kaynak uzaklaştırıldıktan sonra floresans emisyonunun gözle görülmesi mümkün değildir. Floresans, en düşük uyarılmış halden gerçekleştiği için, floresans spektrumu (yayılan ışının dalga boyları) uyarılma dalga boyundan farklıdır. Fakat yayılan ışının şiddeti giren ışının şiddetiyle (absorplanan foton sayısı ile) orantılıdır.

Molekül uyarılmış haldeyken, elektronlardan birinin spinini ters çevirmesi mümkündür. Bu durumda molekül sistemler arası çapraz geçiş diye isimlendirilen olayla daha düşük enerjili triplet hale geçer. İç dönüşüm ve titreşim durulması olaylarından sonra molekül ilk uyarılmış triplet halin (T_1) en düşük titreşim seviyesine çok hızlı bir şekilde ulaşır. Molekül buradan temel hale (S_0) dönerken

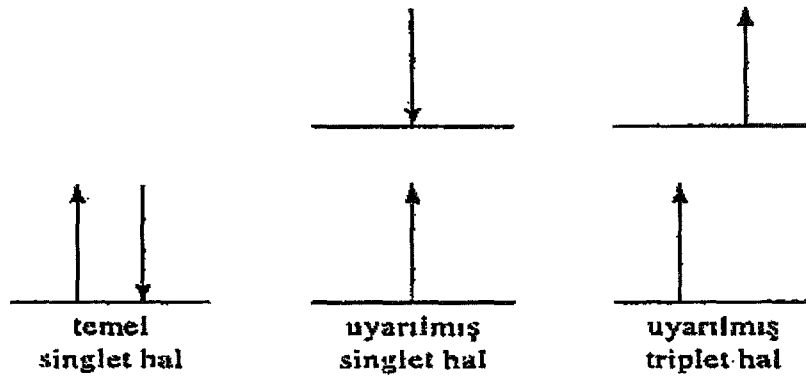
emisyona yapabilir. Bu emisyon fosforesans olarak adlandırılır. Farklı multiplisitetler arasındaki geçişlerin yasaklanmış olmasından dolayı T_1 , S_1 ' den daha fazla sürer. ($>10^{-4}$ s). Bu yüzden uyarıcı kaynak uzaklaştırılsa bile fosforesans olayı gözle görülebilir [30].

2.5.2 Elektron Spini

Pauli dışlama prensibi, bir atomdaki iki elektron için dört kuantum sayısının hepsinin birden aynı olamayacağını belirtir. Bu sınırlama, bir orbitalde iki elektrondan daha fazla elektron bulunmamasını ve ayrıca iki elektronun da zıt spinli olmasını gerektirir. Spin eşleşmesi sebebiyle, moleküllerin çoğu net manyetik alan göstermez ve bu yüzden diamanyetik olarak adlandırılırlar. Yani bunlar, durgun manyetik alan tarafından ne çekilirler ne de itilirler. Buna karşılık, eşleşmemiş elektronlar içeren serbest radikallerin bir manyetik momentleri vardır ve bunun sonucu olarak bir manyetik alan tarafından çekilirler. Bu yüzden serbest radikaller paramanyetik olarak adlandırılırlar [31].

2.5.3 Singlet / Triplet Uyarılmış Hal

Bütün elektron spinlerinin eşleşmiş olduğu bir moleküler elektronik hal, bir singlet hal olarak adlandırılır ve moleköl bir manyetik alana maruz bırakıldığında elektronik enerji seviyelerinde hiçbir yarıma meydana gelmez. Diğer taraftan, bir serbest radikal için temel hal, bir duble halidir. Çünkü, tek elektronun bir manyetik alan içinde, sisteme çok az farklı enerjilerde katkı yapan iki yönlenmeye sahip olduğu kabul edilebilir.



Şekil 2.4. Temel singlet hal, uyarılmış singlet hal ve uyarılmış triplet hal

Bir molekülün bir çift elektronundan biri daha yüksek enerji seviyesine uyarılırsa ya bir singlet ya da bir triplet hal meydana gelir. Uyarılmış singlet halde, uyarılmış elektronun spini hala temel haldeki elektron ile eşleşmiş durumda, bununla beraber triplet halde, iki elektronun spinleri eşleşmemiş durumda ve böylece paralel durumdadırlar. Bu haller, oklar spin yönünü göstermek üzere aşağıdaki gibi gösterilebilir. Singlet, duble ve triplet isimlendirmesi, burada üzerinde durma ihtiyacımızın olmadığı spektroskopik multiplisite (çokluk) düşüncesinden doğar.

Uyarılmış triplet halinin karşı gelen uyarılmış singlet halden daha düşük enerjili olduğuna dikkat edilmelidir [31].

Uyarılmış triplet haldeki bir molekülün özellikleri, uyarılmış singlet halindeki önemli derecede farklıdır. Örneğin, bir molekül triplet halde paramanyetik iken, singlet halde diamanyetiktir. Bununla beraber daha da önemlisi elektronun halindeki bir değişmeyi de kapsayan, singlet/triplet geçişine karşı gelen singlet/singlet geçişine göre önemli derecede daha az mümkün olması gerçeğidir. Bunun sonucu olarak, bir uyarılmış triplet halinin ortalama ömrü 10^{-4} s' den birkaç saniyeye uzanabilir. Bir uyarılmış singlet halin ortalama ömrü ise 10^{-5} - 10^{-8} s kadardır. Ayrıca temel haldeki bir molekülün ışınlı, bir uyarılmış triplet hale uyarılması, düşük bir olasılığa sahiptir. Bu işlem sonucu oluşan absorpsiyon piklerinin şiddeti, benzer şekilde singlet/singlet geçişine karşı gelenlerinkinden bir kaç kat ondalık mertebesi daha düşüktür. Bu olayın nihai sonucu genellikle fosforesanstır.

3. DENEYSEL KISIM

3.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Bütün kimyasal maddeler analitik saflıkta ve % 99.5 saf olarak kullanılmıştır.

Sodyum trimetafosfat sentezlendi. Sodyum hexametafosfat, Eosin, Diklorometan, NaOH ve HCl (Riedel). $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 1,10-phenanthroline, Calcein, 8-hydroxy-5-sulfo-quinoline, 18-crown-6 (Fluka). $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, KCl, Ga ve PdCl_2 , KOH, Amonyum asetat, Lityum karbonat, Trikloroasetik asit, Aseton, Kloroform, NaCl (Merck). $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Carlo Erba), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Across Organic).

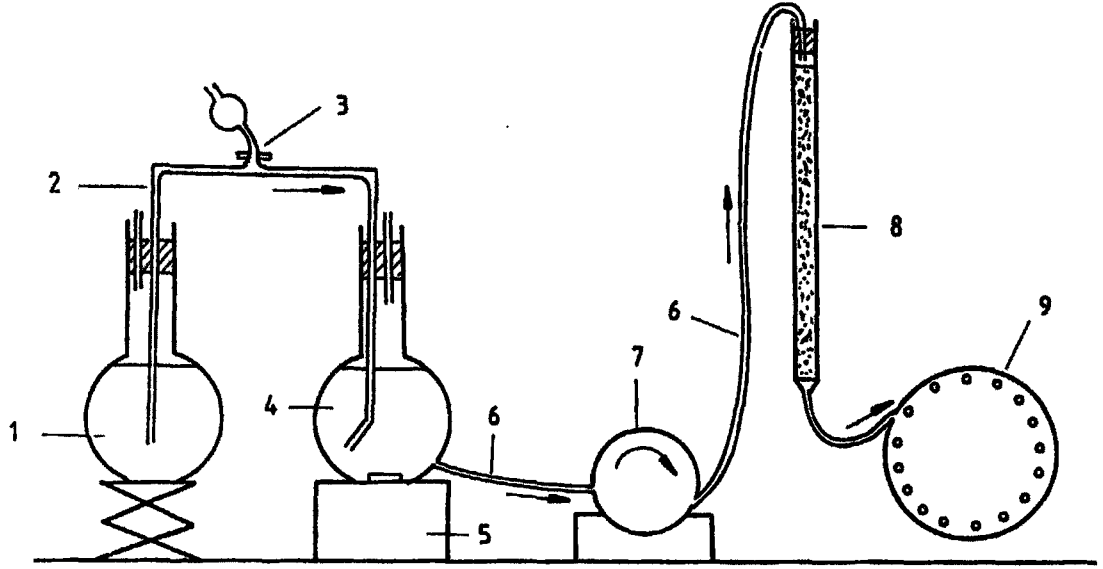
İyon değiştirici olarak, kuvvetli asidik katyon değiştirici olan Dowex 50 W-X8, 200-400 mesh (Fluka), anyon değiştirici olarak da Dowex 1-X8 200-400 mesh (Fluka) ve Dowex 2-X8 200-400 mesh (Riedel) kullanılmıştır.

3.2 Kullanılan Araçlar

Florimetrik ölçümler Perkin-Elmer 204 markalı (Norwalk, CT, USA) floresans spektrofotometresi ile yapılmıştır. Işık kaynağı olarak 150 W xenon ark lambası ve ölçümler için 10 mm lik kuvarz küvetler kullanılmıştır. Eksitasyon ve emisyon slit aralığı 10 nm dir.

25 cm uzunluk, 0.5 cm iç çaplı ve 36 cm uzunluk ve 1.2 cm iç çaplı iki farklı cam kolon kullanıldı. Fraksiyonlar, bir otomatik fraksiyon kolektör (Retriver 500 series 3880-001) tarafından toplandı.

Gradient elüsyonu şekil 3.1' deki gibi kurulmuştur. Bu sistem de CNRS Fransa Bellevue'deki, Nadir Toprak Elementleri Laboratuvar'ında bulunan sisteme benzerdir.



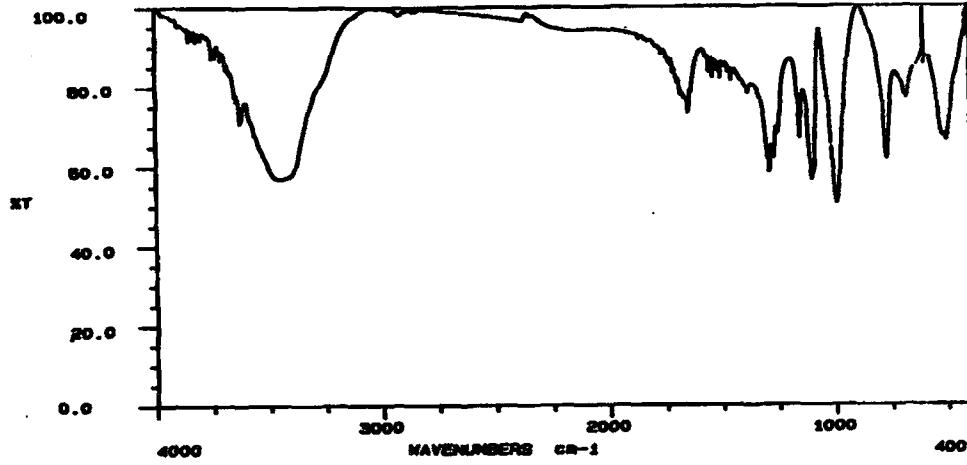
Şekil 3.1. Gradient Elüsyon Cihazı: 1,4. Elüsyon kapları, 2. Cam boru, 3. Üç ağızlı musluk ve puar, 5. Manyetik karıştırıcı, 6. Plastik boru, 7. Peristaltik pompa, 8. İyon değiştirici reçine kolonu, 9. Fraksiyon kollektörü [15]

Sistemde de görüldüğü gibi, elüsyon çözeltileri için iki balon bulunmaktadır. İkinci kap bir manyetik karıştırıcıyla birleştirilmiştir. İki balon, üç ağızlı cam musluğu olan bir cam boruyla birleştirilmiştir. Akış hızını ayarlamak için, ikinci balon ile reçine kolonu arasına bir peristaltik pompa yerleştirilmiştir.

3.3 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 [32]. Daha sonra bu anhidrit tuz aşağıda belirtildiği gibi 6 sulu hale ($\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) dönüştürüldü.

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 süzüldü ve havada kurutuldu [25]. Elde edilen maddenin $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ olduğu, IR spektrumunun incelenmesiyle saptanmıştır (şekil 3.2). Spektrumun literatüre uygun olduğu görülmüştür [27].



Şekil 3.2. Sodyum trimetafosfatın ($\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$) IR spektrumu

3.4 Floresans Spektrofotometre Cihazının Kalibre Edilmesi

1 $\mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$ floresein içeren 0,1 M NaOH çözeltisi hazırlandı. Literatürde bu çözeltinin 490 nm dalga boyundaki ışınla uyarıldığında, 515 nm dalga boyunda maksimum emisyon verdiği belirtilmektedir [33]. Çözelti 490 nm dalga boyundaki ışınla uyarıldı ve 515 nm dalga boyunda maksimum emisyon verdiği görüldü. Dolayısıyla floresans spektrofotometresinin kalibrasyonunun iyi olduğu tespit edildi.

3.5 Metallerin, Sodyum Trimetafosfat ile Katyon Değiştirici Reçine Üzerinde Ayrılmalarının İncelenmesi

Bu amaçla, kuvvetli asidik kation değiştirici reçine olan ve $-\text{SO}_3^-$ fonksiyonel gruplu Dowex 50W-X8, 200-400 mesh reçinesinin H^+ formu ile çalışıldı. Zayıf asidik reçinelerin yapılan çalışmalar sonucu uygun olmadığı belirtilmektedir [34]. Kuvvetli asidik reçine ile ilgili yapılan çalışmalar aşağıda açıklanmıştır.

3.5.1 Dowex 50W-X8 Reçinesinin Hazırlanması

Ticari reçinelerde, etiketin üzerinde belirtilen sınırlardan çok daha küçük tanecikler bulunmaktadır. Bu küçük taneciklerin, kolonu tıkamasını engellemek için uzaklaştırılmaları gerekmektedir. Bu amaçla, önce reçine bir beherde saf su ile iyice çalkalandı. Büyük tanecikler iyice çöktükten sonra, üstte kalan bulanık sıvı döküldü. Bu işlemlere yıkama suları renksiz berrak oluncaya kadar devam edildi. Sonra şişme

yoluyla hacim genişlemesinin tamamlanması için bir gece boyunca suda bekletildi ve kolona birikim yoluyla dolduruldu. Kolondaki reçinenin iyileştirilmesi için aşağıdaki işlemler yapıldı.

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

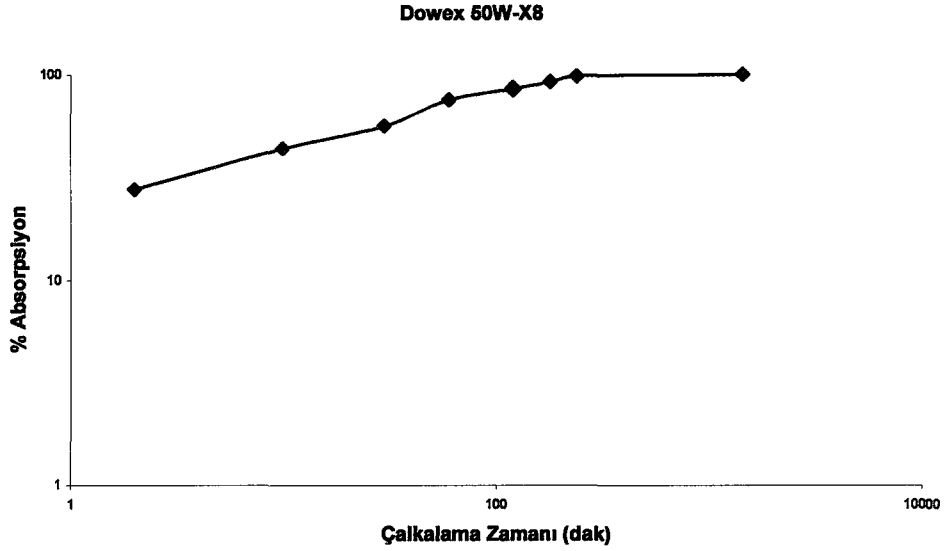
Daha sonra, reçine trompta süzülerek, geniş bir kristalizuvarda, üzeri gözenekli bir kağıtla kapatılarak, havada kurumaya bırakıldı.

3.5.1.1 Nem tayini

Havada kurutulmuş olan reçineden 0.5' er gramlık hassas iki tartım alındı. Etüvde 100 °C de 24 saat süreyle bekletildi. Sabit tartıma getirilerek her iki örneğin nem miktarları ortalaması, başlangıçtaki tartımdan çıkarılarak kuru reçine miktarı tespit edildi (0.3419 g).

3.5.1.2 Dengeye Erişme Süresinin Belirlenmesi

0.5 g havada kurutulmuş reçine (Dowex 50W-X8, 200-400 mesh) ve 1 meq element (Çinko) içeren 50 ml' lik 0,1 M sodyum trimetafosfat çözeltileri, sarsıntılı çalkalayıcıda, oda sıcaklığında, 350 devir.dak⁻¹ hızla değişik sürelerde (2 dakika, 5 dakika, 10 dakika, 30 dakika, 1 saat 2 saat, 3 saat, 4 saat, 15 saat, ve 24 saat) çalkalanmaya bırakıldı. Çalkalama işleminden sonra, her bir çözeltinin floresans şiddeti, uygun reaktifler kullanılarak ölçüldü. Sonra kalibrasyon grafiklerinden faydalanılarak reçinenin metali absorplama yüzdesine geçildi. Absorpsiyon yüzdesinin çalkalama süresine karşı grafiği Şekil 3.3' de gösterilmiştir. Grafikten de görüleceği gibi, yaklaşık 4 saatte dengeye erişilmektedir.



Şekil 3.3. Çalkalama zamanının reçinenin metal absorplama yüzdesine karşı grafiği

3.5.1.3 Dağılma Katsayılarının Bulunması

Metallerin Dağılma katsayıları sodyum trimetafosfatın değişik 4 konsantrasyonu ile çalışılarak (0,01, 0,05, 0,1 ve 0,3 M) belirlendi. Kuru madde miktarı bilinen 0.5 g'lık reçineler küçük 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 süzüldü ve ağzı iyice kapanabilen cam kaplara aktarıldı. Üzerlerine, 1 meq metal içeren aynı konsantrasyondaki sodyum trimetafosfatın 50 ml' lik çözeltileri ilave edildi. Literatürde bu deneyler için toplam katyon miktarının toplam reçine kapasitesine oranı olarak $q \cong 0,4$ alındığı zaman iyi sonuç alındığı bildirilmektedir [35]. Bu nedenle, Dağılma katsayıları $q \cong 0,4$ alınarak belirlendi. Dowex 50W-X8 (200-400 mesh) reçinesinin kapasitesi $5,1 \text{ meq.g}^{-1}$ kuru reçinedir [36]. Buradan toplam katyon miktarı yaklaşık 1 meq olarak bulunmuştur. Dolayısıyla Dağılma katsayıları da 0.5 g havada kurutulmuş reçine ve 1 meq katyon içeren 50 ml' lik çözeltiler için belirlenmiştir.

Sarsıntılı çalkalayıcıda $350 \text{ devir.dak}^{-1}$ ve oda sıcaklığında 15 saat bırakılan çözeltilerin dengeden önceki ve sonraki floresans şiddetleri uygun reaktifler kullanılarak ölçüldü.

Dağılma katsayıları, aşağıdaki bağıntı kullanılarak hesaplandı.

$$K_d = \frac{I_0 - I}{I} \cdot \frac{ml \text{ çözelti}}{gr \text{ kuru reçine}} \quad (3.1)$$

I_0 ve I dengeden önceki ve sonraki floresans ölçümleridir.

Tablo 3.1’ de, bu reçineye ait dağılma katsayıları gösterilmiştir.

Tablo 3.1. Hidrojen formuna getirilmiş Dowex 50W-X8 reçinesi üzerinde dağılma katsayıları belirlenen bazı elementler

Elemenler	Sodyum Trimetafosfat Konsantrasyonları (M)			
	0,01	0,05	0,1	0,3
Pd ²⁺	10,40	6,80	3,72	1,21
Ba ²⁺	60,13	24,40	15,51	3,50
Ga ³⁺	70,56	48,33	20,32	7,25
Zn ²⁺	72,15	50,18	29,19	8,12
K ⁺	118,34	60,14	42,40	8,40
Cd ²⁺	147,11	112,15	52,24	13,14
Co ²⁺	162,37	137,21	63,15	14,22
Ni ²⁺	178,45	157,35	73,16	48,40

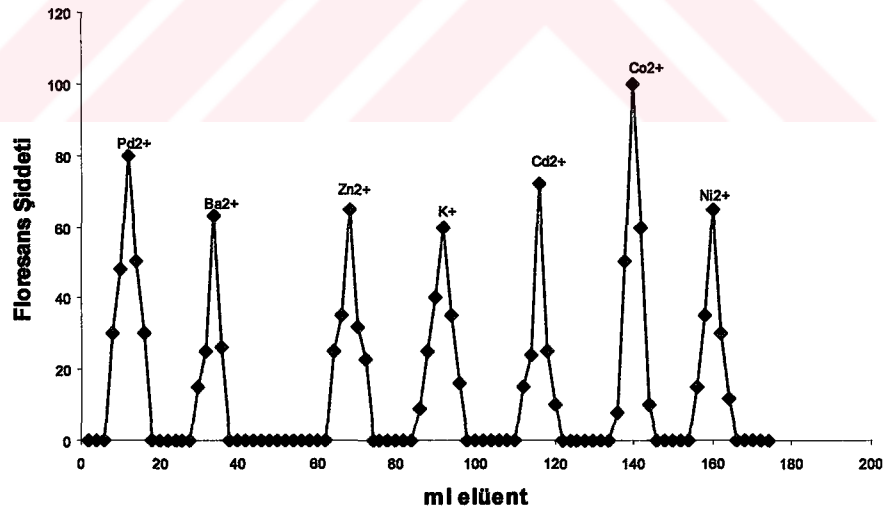
3.5.1.4. Sentetik Bir karışımdaki Elementlerin Ayrılması

Ayrıma için elüsyonun başlatılması amacıyla aşağıdaki işlemler yapılmıştır.

1. İyileştirme işlemlerine tabi tutulmuş reçine, su ile karıştırılarak süspansiyon haline getirildi.
2. 25 cm uzunluğunda 0.5 cm çapındaki, dip tarafında gözenekli süzgeç bulunan cam kolona önce saf su dolduruldu. Sonra kolon üzerine süspansiyon haline getirilmiş reçine ilave edildi. Kolonun altındaki mohr pensi gevşetilerek

reçinenin birikim yoluyla, hava kabarcıkları kalmadan ve homojen bir şekilde dolması sağlandı. Reçinenin 23 cm'den fazlası alındı.

3. Kolondan toplam 120 ml ve akış hızı 2 ml/dak olacak şekilde 0.1 M sodyum trimetafosfat çözeltisi bir peristaltik pompa yardımıyla geçirildi. Böylece reçine, 0.1 M sodyum trimetafosfat çözeltisiyle dengeye getirilmiş oldu.
4. Her bir metalden 0.5 mg olacak şekilde toplam 3.5 ml'lik sentetik karışım hazırlandı.
5. Tespit işlemi için, örnek çözeltisi reçine üzerine küçük bir pipetle, dikkatli bir şekilde ilave edildi. Seviye reçine seviyesine inince, örnek çözeltinin bulunduğu beher 1-2 ml su ile yıkanarak tespit işlemi tekrarlandı.
6. Metaller 0.1 M sodyum trimetafosfat çözeltisiyle dakikada 2 ml olacak şekilde bir akış hızı sağlanarak elüe edildi. Otomatik fraksiyon kollektörüyle 2' şer ml'lik fraksiyonlar olmak üzere toplam 105 fraksiyon toplandı. Gerekli florimetrik ölçümler yapıldı ve elüsyon eğrileri çizildi. Şekil 3.4' de görüleceği gibi bütün elementler 168 ml elüentle tamamen ayrılmış oldu.



Şekil 3.4. 50W-X8 reçinesi içeren 23 cm uzunluk ve 0,5 cm çaplı kolonda, 0,1 M Sodyum trimetafosfatla 2 ml.dak⁻¹ akış hızıyla yapılan elüsyonun eğrileri.

Bütün elementlerin kalitatif incelenmesi ve tanımlanması tablo 3.2' de belirtilen uygun reaktifler kullanılarak, florimetrik olarak yapıldı.

Tablo 3.2. Her element için kullanılan florimetrik reaktifler

Element	Reaktif	Exs. dalgaboyu (nm)	Ems. dalgaboyu (nm)	Tayin sınırı (µg/ml)	Kaynak
Pd ²⁺	1,10-phenanthroline, Eosin	540	570	0,015-1	37
Ba ²⁺	Calcein	400	520	0,08-1	38
Ga ³⁺	8-hydroxy-5-sulfo-quinoline	370	505	0,02-0,8	39
Zn ²⁺	8-hydroxy-5-sulfo-quinoline	370	510	0,02-0,8	39
K ⁺	Eosin, 18-Crown-6	322	563	0,01-1	40
Cd ²⁺	Calcein	490	520	2,24x10 ⁻³	41
Co ²⁺	1,10-phenanthroline, Eosin	490	570	1-10	42
Ni ²⁺	1,10-phenanthroline, Eosin	540	560	1-10	42

Kantitatif incelenmesi de volumetrik olarak toplanan fraksiyonlardaki elementlerin incelenmesiyle ve florimetrik kalibrasyon grafiklerinin hazırlanmasıyla yapıldı.

Kantitatif inceleme için, her bir elemente ait fraksiyonlar bir yerde toplandı. Her birinden 0.5'er ml alındı. Uygun reaktifler kullanılarak her bir element, florimetrik olarak incelendi. Gerekli kalibrasyon grafikleri çizilerek tayinleri yapıldı. Bulunan değerler tablo 3.3' te gösterilmiştir. Buradan geri kazanma yüzdelерinin iyi olduğu tespit edildi.

Tablo 3.3. Dowex 50W-X8 reçinesi üzerinde elüe edilen elementler ve geri kazanma yüzdeleri

Element	%
Pd ²⁺	99.7
Ba ²⁺	99.2
Ga ³⁺	99.8
Zn ²⁺	99.6
K ⁺	98.8
Cd ²⁺	99.5
Co ²⁺	99.3
Ni ²⁺	98.7

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

$$V = K_d \cdot V_o + V_o \quad (2.12)$$

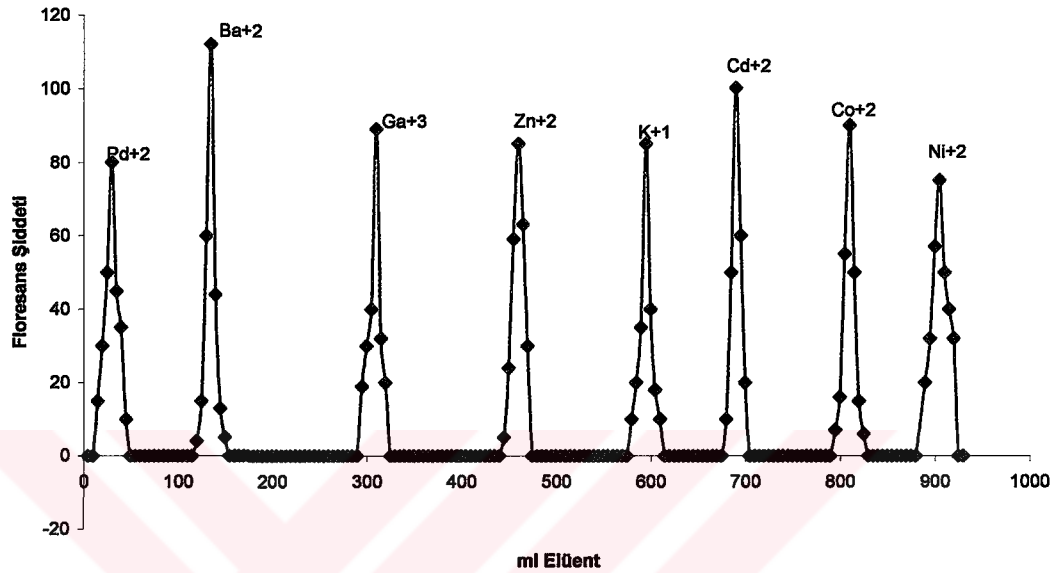
Burada V_o reçine tanecikleri arasındaki boşluklardaki sıvı hacmini, K_d dağılma katsayısını, V de incelenen elementin elüsyon sırasında geldiği pik maksimumuna karşı gelen hacmi göstermektedir. Reçine tanecikleri homojense, V_o değeri reçine kolonu hacminin yaklaşık 0.4' üne eşit olmaktadır [22].

3.5.1.5 Preparatif Amaç İçin Elementlerin Ayrılması

Kantitatif ve Preparatif inceleme için, daha önce dağılma katsayısı tespit edilmiş Ga^{3+} iyonu da dahil edilerek her bir elementten 30 mg içeren toplam 240 mg'lık yaklaşık 8 ml karışım çözeltisi hazırlandı. 36 cm uzunluk ve 1.2 cm çaplı kolon reçine ile dolduruldu (32 cm). Yaklaşık 250 ml 0.1 M sodyum trimetafosfatla dengeye getirildi. Reçinenin üst tarafı az miktarda su ile yıkandı.

Karışım sulu çözelti halinde küçük bir pipet yardımıyla reçinenin üst tarafına tespit edildikten sonra 0.1-0.3 M sodyum trimetafosfat çözeltisiyle konsantrasyon gradienti uygulandı. 2 ml.dak⁻¹ akış hızı sağlandıktan sonra, nümuneler 5' er ml' lik fraksiyonlar halinde toplandı. Bu elüsyon için yaklaşık 900 ml elüent kullanıldı.

Elüsyon eğrileri şekil 3.5’ te gösterilmiştir. Bu şekilden de anlaşılacağı gibi bütün elementler arasında iyi bir ayırma sağlanmıştır. Herhangi bir durumda bu elementlerin birbirinden ayrılması kolaylıkla sağlanabilir. Ayrıca uygun konsantrasyonlarla ve gradient elüsyonu yardımıyla ayırma zamanı daha da kısaltılabilir.



Şekil 3.5. Dowex 50W-X8 (200-400 mesh) katyonik reçine ile preparatif amaçla yapılan 0.1 ve 0.3 M konsantrasyon gradientinin uygulanması ile elde edilen elüsyon eğrileri. 32 cm reçine boyu ve 1.2 cm çaplı kolon, akış hızı 2 ml.dak⁻¹.

3.5.2 Elementlerin Sodyum Trimetafosfat İle Kuvvetli Bazik Anyon Değiştirici Reçine Üzerinde Ayrılmalarının İncelenmesi

Bu amaçla, kuvvetli bazik anyon değiştirici reçine olan Dowex 1-X8, 200-400 mesh reçinesinin Cl formu ile çalışıldı. Kuvvetli bazik reçine ile ilgili yapılan çalışmalar aşağıda açıklanmıştır.

3.5.2.1 Dowex 1-X8 Reçinesinin Hazırlanması

Reçinedeki küçük taneciklerin uzaklaştırılması ve reçinenin şişmesi için daha önce bölüm 3.5.1’ deki işlemler uygulandı. Reçinenin iyileştirilmesi için aşağıdaki işlemler yapıldı.

1. Kolondan turnusola asidik reaksiyon verinceye kadar 2 M HCl geçirildi.
2. Turnusola nötr reaksiyon verinceye kadar saf su geçirildi.
3. Turnusola bazik reaksiyon verinceye kadar 2 M NaOH geçirildi.

4. Tekrar turnusola nötr reaksiyon verinceye kadar saf su geçirildi.
5. Yine turnusola asidik reaksiyon verinceye kadar 2 M HCl geçirildi.
6. Turnusola nötr reaksiyon verinceye kadar saf su geçirildi.

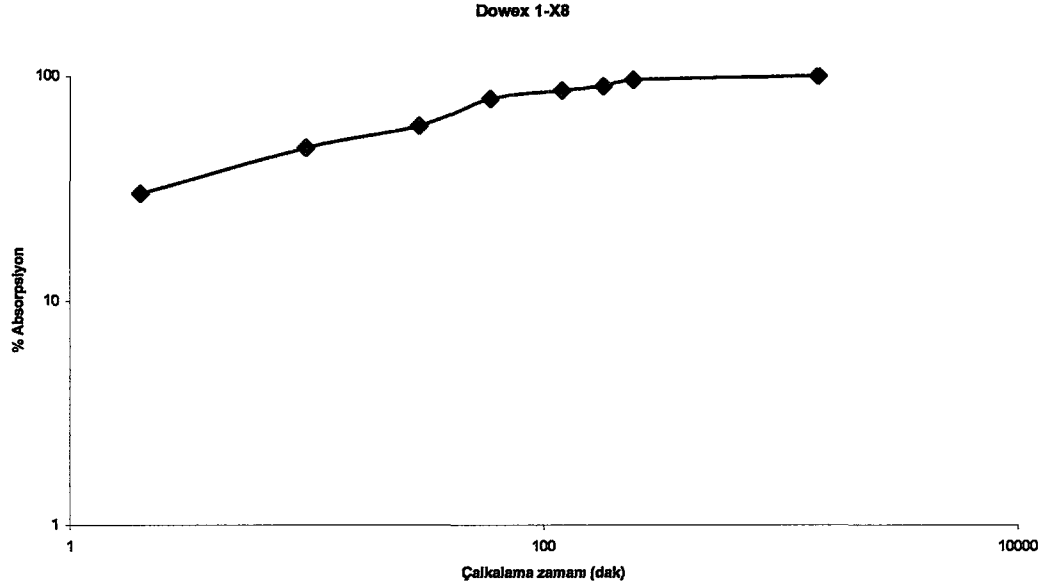
Sonra reçine trompta süzülerek, geniş bir kristalizuvarda, üzeri gözenekli bir kağıt kapatılarak havada kurumaya bırakıldı.

3.5.2.2 Nem tayini

Havada kurutulmuş olan reçineden 0.5' er gramlık hassas iki tartım alındı. Etüvde 100 °C' de 24 saat süreyle bekletildi. Kuru reçine miktarı 0.3514 gr olarak bulundu.

3.5.2.3 Dengeye Erişme Süresinin Belirlenmesi

0.5 g havada kurutulmuş reçine (Dowex 1-X8, 200-400 mesh) ve 0.64 meq metal (çinko) içeren 50 ml' lik 0.01 M Sodyum trimetafosfat çözeltileri, sarsıntılı çalkalayıcıda, oda sıcaklığında, 350 devir.dak⁻¹ hızla, 2 dak, 5 dak , 10 dak , 30 dak, 1 saat, 2 saat, 3 saat, 4 saat, 15 saat ve 24 saat olmak üzere değişik sürelerde çalkalanmaya bırakıldı. Çalkalama işleminden sonra, her bir çözeltinin floresans şiddeti ölçüldü. Sonra reçinenin metal absorplama yüzdelere geçildi. Absorpsiyon yüzdesinin çalkalama zamanına karşı çizilen grafiği şekil 3.6' da gösterilmiştir. Grafikten de anlaşılacağı gibi yaklaşık 4 saatte dengeye ulaşılmıştır.



Şekil 3.6. Dowex 1-X8 reçinesinin absorpsiyon yüzdelерinin, çalkalama zamanlarına karşı grafiğı

3.5.2.4 Dağılma Katsayılarının Tespiti

Çalışılan sekiz metalin dağılma katsayıları, sodyum trimetafosfatın değişik 4 konsantrasyonu ile çalışılarak (0,01, 0,05, 0,1 ve 0,3 M) belirlendi. Kuru madde miktarı bilinen 0.5 g'lık reçineler küçük 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 süzöldü ve ağız iyice kapanabilen cam kaplara aktarıldı. Üzerlerinden geçirilen aynı konsantrasyondaki ve 0.64 meq metal içeren sodyum trimetafosfatın 50 ml'lik çözeltileri ilave edildi. Daha önce de belirtildiğı gibi toplam katyon miktarının toplam reçine kapasitesine oranı olan $q \cong 0,4$ alındığı zaman elde edildiğı bildirilmektedir [35]. Bu nedenle, dağılma katsayıları $q \cong 0,4$ alınarak belirlendi. Dowex 1-X8 (200-400 mesh) reçinesinin kapasitesi 3.2 meq.g^{-1} kuru reçinedir [36]. Buradan toplam katyon miktarı yaklaşık 0.64 meq olarak bulunmuştur. Dolayısıyla dağılma katsayıları da 0.5 g reçine ve 0.64 meq katyon içeren 50 ml'lik çözeltiler için belirlenmiştir.

Sarsıntılı çalkalayıcıda $350 \text{ devir.dak}^{-1}$ ve oda sıcaklığında bırakılan çözeltilerin dengeden önceki ve sonraki floresans şiddetleri uygun reaktifler kullanılarak ölçöldü.

Dağılma katsayıları, 2.12 nolu bağıntı kullanılarak hesaplandı. Tablo 3.4' te, bu reçineye ait dağılma katsayıları gösterilmiştir. Bu tablo incelendiğinde Dowex 1-X8

reçinesi üzerinde bir elüsyon gerçekleştirildiğinde, elementlerin Ni' den Pd' a doğru bir sıra izleyerek birbirlerinden ayrılacakları görülmektedir.

Oksijen gibi yüksek elektronegatif donör atomları içeren ligandlar, en kuvvetli kompleks yapıcı maddelerdir. Sodyum trimetafosfat da, yapısında 9 tane oksijen atomu bulundurduğu için, oldukça kuvvetli bir kompleks yapıcı ligandır. Bu tür kompleks yapıcı reaktiflerin kullanılmasıyla, elementlerin anyonik kompleksleri oluşturulmaktadır. Ve bu koşullar altında elementler, anyon değiştirici reçinelerle birbirlerinden ayrılabilir.

Tablo 3.4. Dowex 1-X8 Anyon Değiştirici Reçinede Dağılma Katsayıları

Elementler	Sodyum Trimetafosfat Konsantrasyonları (M)			
	0.01	0.05	0.1	0.3
Pd ²⁺	35.02	22,3	10,7	4,03
Ba ²⁺	20.03	13,6	9,12	2,40
Ga ³⁺	15,02	10,17	9,0	2,33
Zn ²⁺	12,08	8,10	8,0	2,45
K ⁺	8,21	5,12	3,12	1,01
Cd ²⁺	7,56	4,15	2,15	0
Co ²⁺	6,70	3,12	0	0
Ni ²⁺	2,052	0,5	0	0

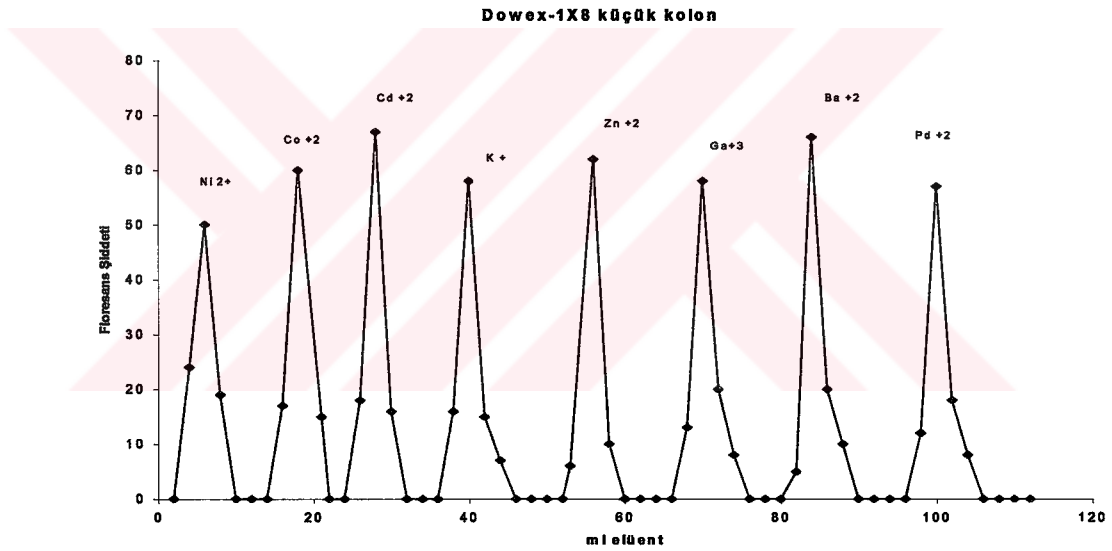
3.5.2.5 Sentetik Bir karışımdaki Elementlerin Ayrılması

Ayrırma için elüsyonun başlatılması amacıyla aşağıdaki işlemler yapılmıştır.

1. İyileştirilme işlemlerine tabi tutulmuş reçine, su ile karıştırılarak süspansiyon haline getirildikten sonra, 25 cm uzunluğunda 0.5 cm çapındaki, dip tarafında gözenekli süzgeç bulunan cam kolona birikim yoluyla dolduruldu. Sonra kolon üzerine süspansiyon haline getirilmiş reçine ilave edildi. Reçinenin 23 cm' den fazlası alındı.
2. Kolondan toplam 120 ml ve akış hızı 2 ml/dak olacak şekilde 0.01 M sodyum trimetafosfat çözeltisi bir peristaltik pompa yardımıyla geçirildi. Böylece reçine, 0.01 M sodyum trimetafosfat çözeltisiyle dengeye getirilmiş oldu.

3. Her bir metalden 0.5 mg olacak şekilde 0.001 M'lık sodyum trimetafosfat içinde toplam 4 ml olacak şekilde sentetik bir karışım hazırlandı. Böylece sodyum trimetafosfatla anyonik bir yapı elde edilmiş oldu.
4. Tespit işlemi için, örnek çözeltisi reçine üzerine küçük bir pipetle, dikkatli bir şekilde ilave edildi. Seviye reçine seviyesine inince, örnek çözeltinin bulunduğu beher 1-2 ml su ile yıkanarak tespit işlemi tekrarlandı.

Metaller 0.01 M sodyum trimetafosfat çözeltisiyle elüe edildi. 0.01 M'lık sodyum trimetafosfatla, dakikada 2 ml olacak şekilde bir akış hızı sağlanarak elüsyon işlemi yapıldı. Fraksiyon kollektörüyle 2'şer ml'lik fraksiyonlar alındı. Toplam 70 fraksiyon toplandı. Gerekli florimetrik ölçümler yapıldıktan sonra elüsyon eğrileri çizildi. Şekil 3.7' de görüleceği gibi bütün elementler 106 ml elüentle beraber tamamen ayrılmış oldu.



Şekil 3.7. Dowex 1-X8 reçinesi içeren 23 cm uzunluk ve 0,5 cm çaplı kolonda, akış hızı 2 ml.dak⁻¹, 0,01 M Sodyum trimetafosfatla yapılan elüsyonun grafiği.

Bütün elementlerin kalitatif incelenmesi ve tanımlanması tablo 2'de de belirtilen uygun reaktifler kullanılarak, florimetrik olarak yapıldı.

Kantitatif incelenmesi ise toplanan fraksiyonlardaki elementlerin incelenmesiyle ve florimetrik kalibrasyon grafiklerinin hazırlanmasıyla yapıldı (şekil 3.12).

Kantitatif inceleme için, her bir elemente ait fraksiyonlar bir yerde toplandı. Her birinden 0.5'er ml alındı. Uygun reaktifler kullanılarak her bir element, florimetrik olarak incelendi. Gerekli kalibrasyon grafikleri çizilerek tayinleri yapıldı. Her bir elementin geri kazanma yüzdeleri tablo 3.5' te verilmiştir.

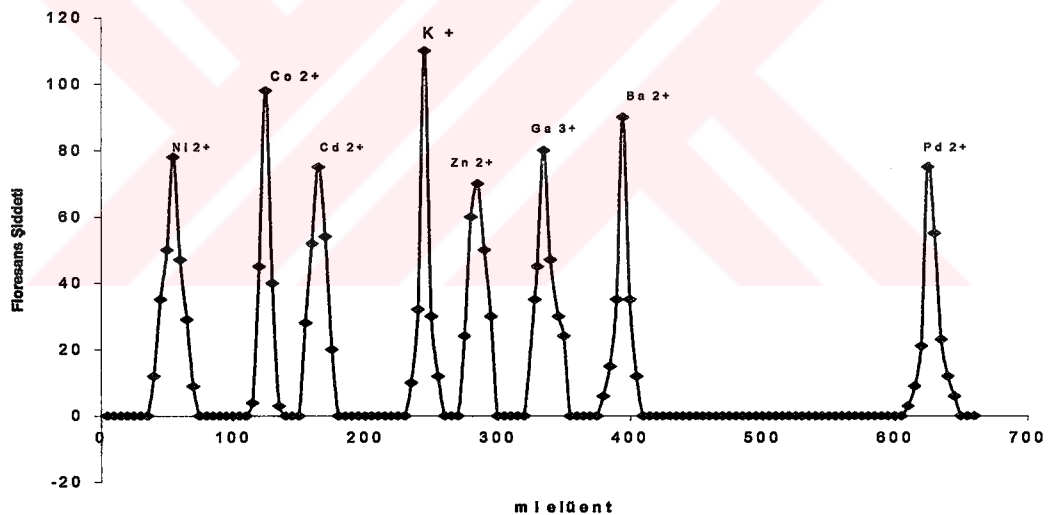
Tablo 3.5. Dowex 1-X8 reçinesi üzerinde elüe edilen elementler ve geri kazanma yüzdeleri

Element	%
Ni ²⁺	99.5
Co ²⁺	99.9
Cd ²⁺	99.6
K ⁺	99.5
Zn ²⁺	98.8
Ga ³⁺	97.9
Ba ²⁺	99.3
Pd ²⁺	98.2

3.5.2.6 Preparatif Amaç İçin Elementlerin Ayrılması

antitatif ve Preparatif inceleme için, her bir elementten 30 mg içeren toplam 240 mg'lık yaklaşık 8 ml karışım çözeltisi hazırlandı. 36 cm uzunluk ve 1.2 cm çaplı kolon reçine ile dolduruldu (32 cm reçine yüksekliği). Yaklaşık 200 ml 0.01 M sodyum trimetafosfatla dengeye getirildi. Reçinenin üst tarafı az miktarda su ile yıkandı.

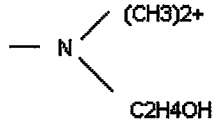
Karışım sulu çözelti halinde küçük bir pipet yardımıyla reçinenin üst tarafına tespit edildikten sonra 0.01 M sodyum trimetafosfatla 2 ml.dak⁻¹ akış hızı sağlandıktan sonra, numuneler 5'er ml' lik fraksiyonlar halinde toplandı. Bu elüsyon için yaklaşık 662 ml elüent kullanıldı. Elüsyon eğrileri şekil 3.8' de gösterilmiştir. Bu şekilden de anlaşılacağı gibi bütün elementler arasında iyi bir ayırma sağlanmıştır. Herhangi bir durumda bu elementlerin birbirinden ayrılması kolaylıkla sağlanabilir. Ayrıca uygun konsantrasyonlarla ve gradient elüsyonu yardımıyla ayırma zamanı daha da kısaltılabilir.



Şekil 3.8. Dowex 1-X8 200-400 mesh anyonik reçine ile preparatif amaçla yapılan 0.01 M sodyum trimetafosfat ile elde edilen elüsyon eğrileri. 32 cm reçine boyu ve 1.2 cm çaplı kolon, Akış hızı 2 ml.dak⁻¹

3.5.3 Elementlerin Sodyum Trimetafosfat İle Dowex 2-X8, 200-400 mesh Anyon Değiştirici Reçine Üzerinde Ayrılmalarının İncelenmesi

Bu amaçla, kuvvetli bazik anyon değiştirici reçine olan Dowex 2-X8, 200-400 mesh reçinesinin klorür formu ile çalışıldı. Bu reçine kuvvetli bazik reçine olup,



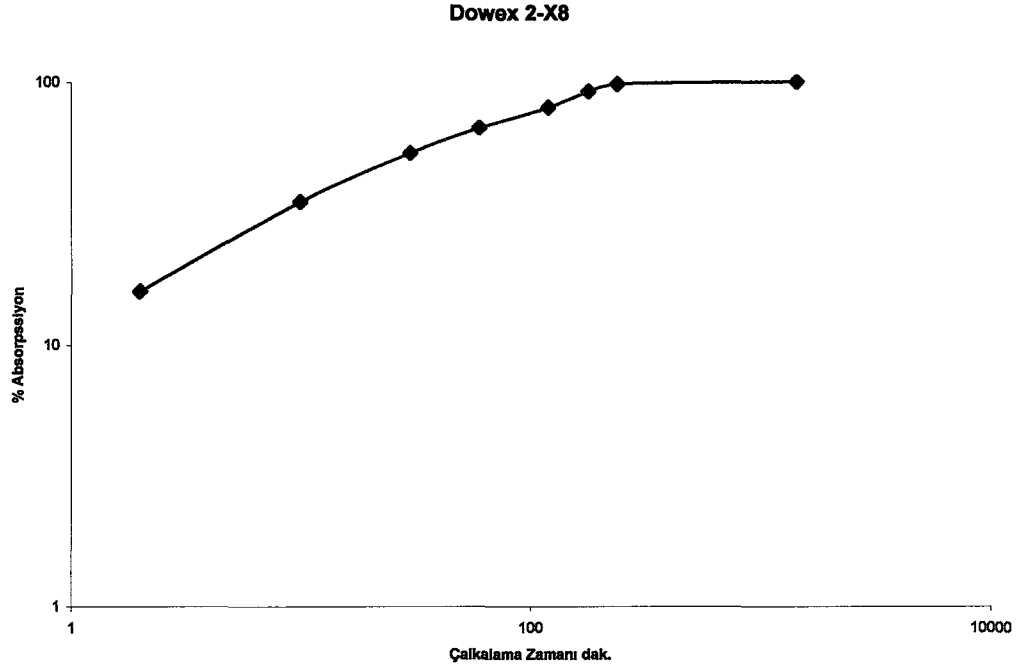
fonksiyonel grubu taşımaktadır. İyileştirme işlemi için bölüm 3.5.1’ de anlatılan işlemler uygulanmıştır.

3.5.3.1 Nem tayini

yapılan nem tayini işleminden sonra, kuru reçine miktarı 0.3738 olarak tespit edildi.

3.5.3.2 Dengeye Erişme Süresinin Belirlenmesi

Dengeye erişme süresinin belirlenmesi için bölüm 3.5.2.3’ teki işlemler uygulandı. 0.5 g havada kurutulmuş reçine (Dowex 2-X8, 200-400 mesh) ve 0.64 meq metal (Çinko) için yapılan işlemlerden sonra absorpsiyon yüzdesinin, çalkalama zamanına karşı çizilen grafiği şekil 3.10’ da gösterilmiştir. Grafikten de anlaşılabacağı gibi yaklaşık 3.5-4 saatte dengeye ulaşılmıştır.



Şekil 3. 9. Dowex 2-X8 reçinesinin absorpsiyon yüzdelерinin, çalkalama zamanlarına (dak.) karşı grafiğı

3.5.3.3 Dağılma Katsayılarının Tespiti

Dağılma katsayılarını bulmak için bölüm 3.5.2.3' te anlatılan işlemler uygulandı. Sekiz metalin dağılma katsayıları, sodyum trimetafosfatın değişik 4 konsantrasyonu ile çalışılarak (0,01, 0,05, 0,1 ve 0,3 M) belirlendi. Dowex 2-X8 (200-400 mesh) reçinesinin kapasitesi 3.2 meq.g^{-1} kuru reçinedir [36]. Buradan toplam katyon miktarı yaklaşık 0.64 meq olarak bulunmuştur. Dolayısıyla dağılma katsayıları da 0.5 g reçine ve 0.64 meq katyon içeren 50 ml' lik çözeltiler için belirlenmiştir. Tablo 3.6' da, bu reçineye ait dağılma katsayıları gösterilmiştir.

Tablo 3.6. Dowex 2-X8 Üzerinde Elementlerin Dağılıma Katsayıları

Metaller	Sodyum Trimetafosfat Konsantrasyonları (M)			
	0.01	0.05	0.1	0.3
Ni ²⁺	60.87	30.11	21.17	7.3
Co ²⁺	45.2	20.2	17.41	6.61
Cd ²⁺	35.45	18.42	10.5	5.2
K ⁺	25.72	11.3	8.8	4.67
Zn ²⁺	18.42	9.30	4.3	3.2
Ga ³⁺	12.5	6.12	2.5	1.2
Ba ²⁺	8.62	4.3	1.8	0
Pd ²⁺	4.56	2.5	0	0

Tablo3.6 incelendiğinde, Dowex 2-X8 reçinesi üzerinde bir elüsyon gerçekleştirildiğinde, elementlerin Pd²⁺, dan Ni²⁺, ye doğru bir sıra izleyerek birbirlerinden ayrılacakları görülmektedir.

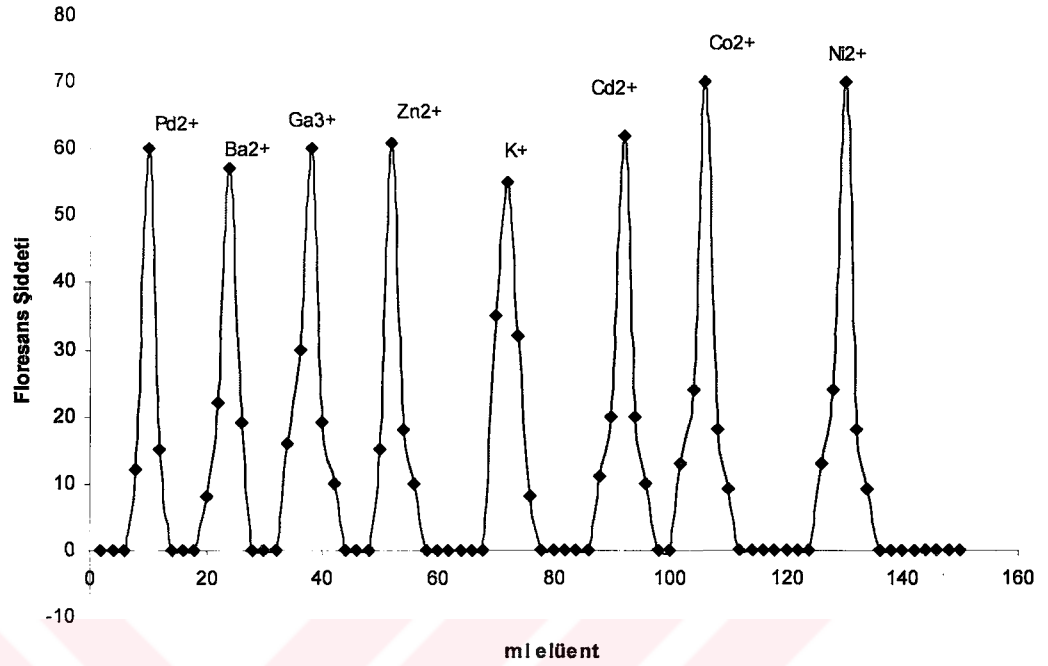
Dowex 2-X8 reçinesi de, 1-X8 reçinesi gibi kuvvetli bazik anyon değiştirici reçine olduğu için, metallerin elementlerin Ni²⁺, den Pd²⁺, ye doğru bir sıra izleyerek kolonu terk etmeleri beklenebilir. Ancak Dowex 2-X8 reçinesi Dowex 1-X8 reçinesinden farklı olarak, azot atomuna bağlı –CH₂CH₂OH fonksiyonel grubuna sahiptir. Bu gruptaki oksijen atomunun, kompleks yapıcı sodyum trimetafosfattaki fosfor atomuna bağlı oksijen atomuyla karşılaştırıldığında daha negatif olduğu görülmektedir. En kuvvetli kompleksteki elementin (Pd²⁺) yükü en fazla azalacağı için nikel, reçinenin –CH₂CH₂OH grubuna katyon değiştirici reçineye bağlanır gibi bağlanarak, en fazla tutunacaktır.

3.5.3.4 Sentetik Bir Karışımdaki Elementlerin Ayrılması

Reçinenin sodyum trimetafosfatla dengeye gelmesi için, kolondan toplam 120 ml ve akış hızı 2 ml.dak⁻¹ olacak şekilde 0.01 M sodyum trimetafosfat çözeltisi geçirildikten sonra ayırma için, bölüm 3.5.2.4’ teki işlemler uygulandı.

Metaller 0.01 M sodyum trimetafosfat çözeltisiyle elüe edildi. 0.01 M’lık sodyum trimetafosfatla, dakikada 2 ml olacak şekilde bir akış hızı sağlanarak elüsyon işlemi yapıldı. Fraksiyon kollektörüyle 2’ şer ml’ lik nümuneler alındı. Toplam 80 fraksiyon toplandı. Gerekli florimetrik ölçümler yapıldıktan sonra elüsyon eğrileri çizildi. Şekil

3.10' da görüleceği gibi bütün elementler 140 ml elüentle beraber tamamen ayrılmış oldu.



Şekil 3.10. Dowex 2-X8 reçinesi içeren 23 cm uzunluk ve 0,5 cm çaplı kolonda, 0,01 M Sodyum trimetafosfatla yapılan elüsyon, akış hızı 2 ml.dak⁻¹

Bütün elementlerin kalitatif incelenmesi ve tanımlanması tablo 3.2' de de belirtilen uygun reaktifler kullanılarak, florimetrik olarak yapıldı.

Kantitatif incelenmesi ise toplanan fraksiyonlardaki elementlerin incelenmesiyle ve florimetrik kalibrasyon grafiklerinin hazırlanmasıyla yapıldı. Her bir element için geri kazanma yüzdeleri tablo 3.7' de gösterilmiştir.

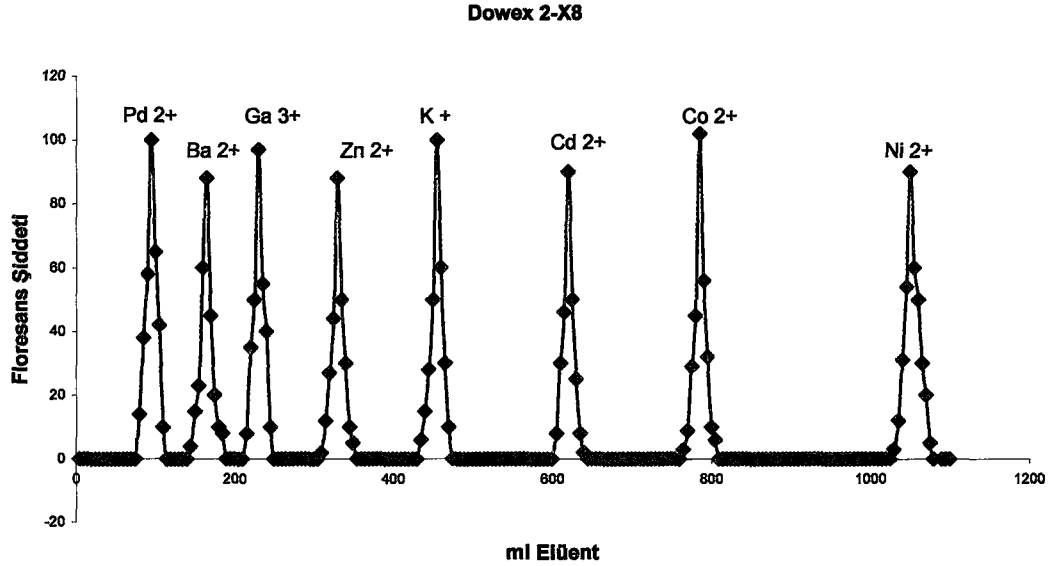
Tablo 3.7. Dowex 2-X8 reçinesi üzerinde elüe edilen elementler ve geri kazanma yüzdeleri

Element	%
Pd ²⁺	99.9
Ba ²⁺	99.8
Ga ³⁺	99.8
Zn ²⁺	99.5
K ⁺	98.7
Cd ²⁺	99.0
Co ²⁺	99.1
Ni ²⁺	98.9

3.5.3.5 Preparatif Amaç İçin Elementlerin Ayrılması

Bölüm 3.5.2.5' de uygulanan işlemlerin aynısı yapıldı. Elüsyon için yaklaşık 1080 ml elüent kullanıldı.

Elüsyon eğrileri şekil 3.11' de gösterilmiştir. Bu şekilden de anlaşılacağı gibi bütün elementler arasında iyi bir ayırma sağlanmıştır. Herhangi bir durumda bu elementlerin birbirinden ayrılması kolaylıkla sağlanabilir. Ayrıca uygun konsantrasyonlarla ve gradient elüsyonu yardımıyla ayırma zamanı daha da kısaltılabilir.



Şekil 3. 11. Dowex 2-X8 200-400 mesh anyonik reçine ile preparatif amaçla 0.01 M sodyum trimetafosfat ile yapılan elüsyonun grafiği. 32 cm reçine boyu ve 1.2 cm çaplı kolon, akış hızı 2 ml.dak⁻¹

3.6 Fraksiyonlardaki Elementlerin Belirlenmesi

Fraksiyonlar florimetrik olarak izlenerek, elementlerin kalitatif ve kantitatif tayinleri yapıldı.

3.6.1 Palladyum

D.P. Scherbov ve arkadaşları tarafından yayınlanan “Color and fluorescence reactions of palladium with heterocyclic amines and halogenated fluoresceins” isimli makaleden faydalanıldı. Burada palladyumun, eosin ve 1-10 phenanthroline ile 1:2:1 oranında yapmış olduğu kompleks, 540 nm uyarılma 570 nm emisyon dalga boyunda ölçülmüştür. Palladyumun tayin sınırı 0.015-1 $\mu\text{g}.\text{ml}^{-1}$ dir [37].

3.6.2 Baryum

J. Körbl tarafından çalışılan “Preparation and properties of calcein” isimli çalışma baz alınmıştır. Calcein ile yapılan metal kompleksinin 400 nm’ de uyarılarak 520 nm’ de floresansına bakıldı. Ba²⁺ nın tayin sınırı 0.08-1 $\mu\text{g}.\text{ml}^{-1}$ dir [38].

3.6.3 Galyum

Y. Nishikawa ve arkadaşları tarafından yapılan “Fluorescence properties of groups II and III metallo-5-sulfo-8-quinolines and their use in analytical chemistry” isimli çalışma esas alınmıştır. 5-sulfo-8-quinoline ile Yapılan Ga kompleksinin, pH=2.5’ te, % 20’ lik amonyum asetat ortamında $\lambda=370$ nm’ de uyarılıp, $\lambda=505$ nm’ de emisyonu ölçülmüştür Ga³⁺ ün tayin sınırı 0.02-0.08 $\mu\text{g.ml}^{-1}$ dir [39].

3.6.4 Çinko

Y. Nishikawa ve arkadaşları tarafından yapılan “Fluorescence properties of groups II and III metallo-5-sulfo-8-quinolines and their use in analytical chemistry” isimli makaleden faydalanılmıştır. 5-sulfo-8-quinoline ile yapılan Zn kompleksinin, % 20’ lik amonyum asetat ortamında ve pH =7’ de 370 nm dalga boyunda uyarılıp, 510 nm dalga boyunda emisyonu ölçülmüştür Zn²⁺ nin tayin sınırı 0.02-0.08 $\mu\text{g.ml}^{-1}$ dir [39].

3.6.5 Potasyum

A.Sanz-Medel ve arkadaşları tarafından yayınlanan “Ion-pair extraction and fluorimetric determination of potassium with 18-crown-6 and eosin” isimli yayından yararlanıldı. Buna göre eosin ve 18-crown-6 ile reaksiyonu sonucu oluşan potasyum kompleksinin, lityum karbonat ve trikloroasetik asit tamponu içinde pH = 6’ da ve 322 nm dalga boyunda uyarılıp 563 nm dalga boyunda emisyonu ölçülerek tayini yapıldı. K’ ın tayin sınırı 0.01-1 $\mu\text{g.ml}^{-1}$ dir [40].

3.6.6 Kadmiyum

AJ Hefley ve Bruno Jaseslskis tarafından yayınlanan “Fluorimetric determination of submicrogram quantities of cadmium by calcein” adlı yayına göre tayin yapılmıştır. Burada kadmiyumun calcein ile yapmış olduğu kompleks maddenin pH=13.3’ te 490 nm eksitasyon ve 520 nm emisyon dalga boyunda ölçülmesi esas alınmaktadır Cd²⁺ nin tayin sınırı 2.24×10^{-3} $\mu\text{g.ml}^{-1}$ dir [41].

3.6.7 Kobalt

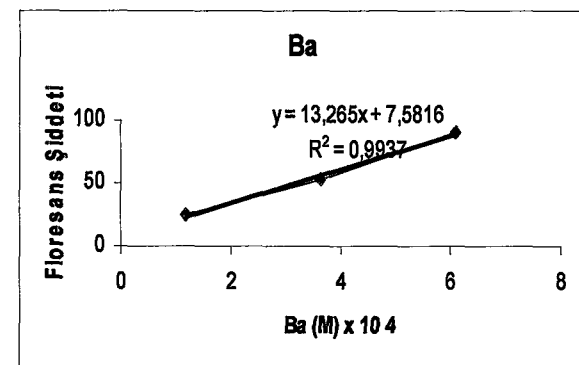
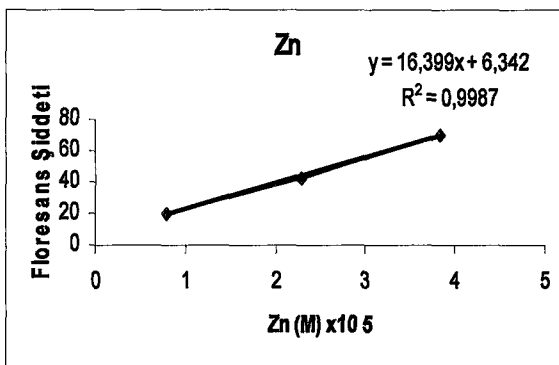
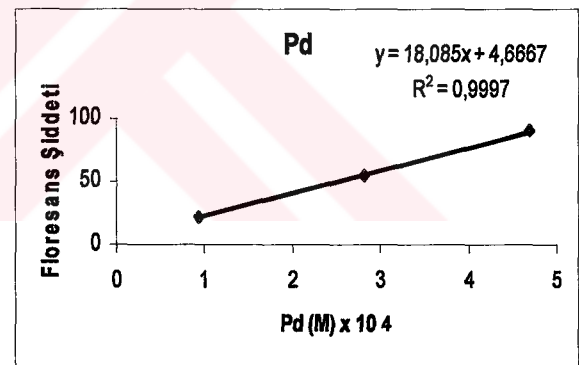
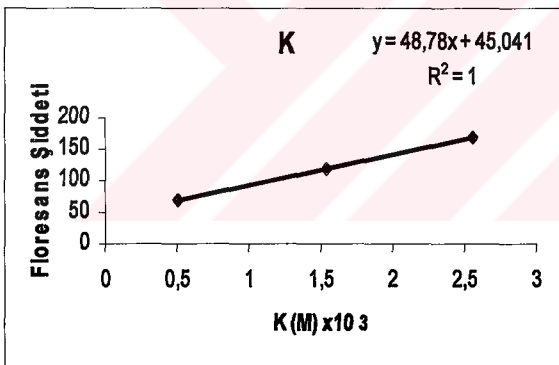
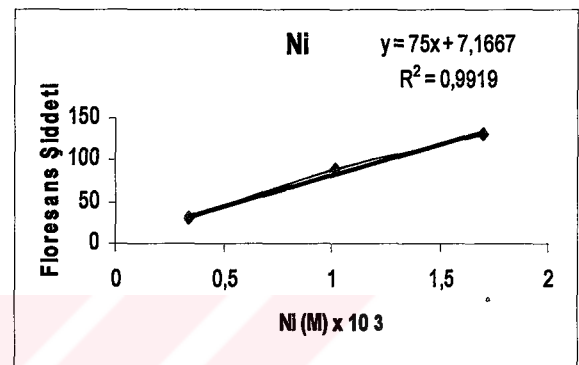
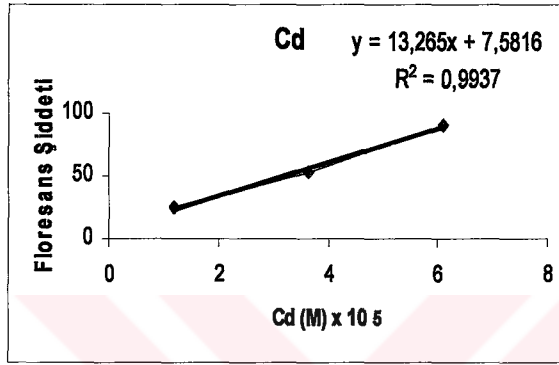
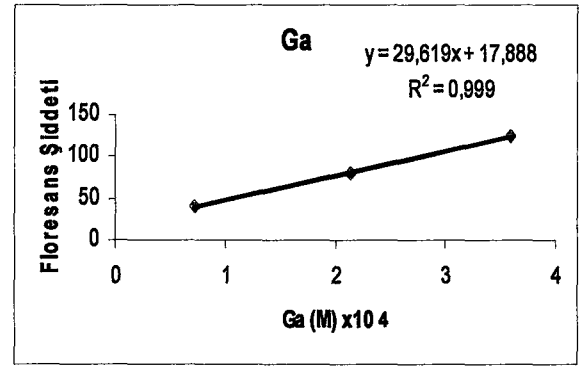
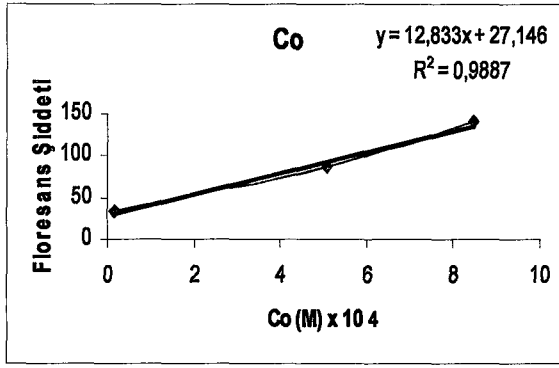
D.N. Lisitsyna ve D.P. Shcherbov tarafından yapılan “Analytical use of the fluorescence of the cationic complexes of the elements with the anions of hydroxyanthrene dyes” adlı çalışmaya göre tayinler yapılmıştır. Burada Eosin ve 1-10

phenanthroline ile kompleksi yapılan metalin pH=9' da, 490 nm eksitasyon dalga boyu ve 570 nm emisyon dalga boyunda floresans ölçümleri yapılmıştır. Co²⁺ nın tayin sınırı 1-10 µg.ml⁻¹ dir [42].

3.6.8 Nikel

D.N. Lisitsyna ve D.P. Shcherbov tarafından yapılan “Analytical use of the fluorescence of the cationic complexes of the elements with the anions of hydroxyanthrene dyes” isimli makaleye göre tayinler yapılmıştır. Burada Eosin ve 1-10 phenanthroline ile kompleksi yapılan metalin pH=9' da, 540 nm eksitasyon dalga boyu ve 560 nm emisyon dalga boyunda floresans ölçümleri yapılmıştır. Ni²⁺ nın tayin sınırı 1-10 µg.ml⁻¹ dir [42].





Şekil 3.12. Kantitatif analizler için elementlerin kalibrasyon grafikleri

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada florimetrik reaktifleri temin edilebilen ve elüent olarak kullanılan sodyum trimetafosfatla çökelek oluşturmeyen metal iyonlarının, sentetik bir karışımı hazırlanarak, değişik tipte reçineler üzerinde ayrılımları incelendi.

Çalışılması düşünülen Ag, Ba, Sr, Cd, Co, Ga, Ge, Hf, K, Na, Ni, Pb, Zn, Pd, Sc, Ta, W, Zr ve In elementlerinden Pb^{2+} , Ag^+ , In^{3+} , Sr^{2+} , Zr^{4+} ve Sc^{3+} sodyum trimetafosfatla çökelek oluşturdıkları için, çalışmaya dahil edilmedi. Bunların dışında elüent olarak sodyum trimetafosfat kullanılması nedeniyle de Na ile çalışılamadı. Cr^{3+} 'ün tayini için uygun florimetrik reaktif bulunamadığı, Ge^{4+} ve Hf^{4+} sulu ortamda bozundukları için çalışılmaktan vazgeçildi.

Ayırılmalarda biri kuvvetli asidik katyon değiştirici, diğerleri de kuvvetli bazik anyon değiştirici reçineler olmak üzere üç değişik reçine kullanıldı.

1. Belirlenen K, Co, Ni, Zn, Ga, Pd, Cd ve Ba elementlerinin ayrılımlarında yeni bir elüent olarak sodyum trimetafosfatın kullanıldığı Dowex 50W-X8 200-400 mesh reçinesi üzerinde aşağıdaki çalışmalar yapılmıştır.

a. Reçinenin bir elementle olan reaksiyonunun sodyum trimetafosfat ortamında dengeye ulaşma süresinin 4 saat olduğu bulunmuştur.

b. Elementlerin değişik sodyum trimetafosfat konsantrasyonları ile (0.01, 0.05, 0.1 ve 0.3 M) florimetrik olarak yapılan dağılma katsayıları tayininde 0.1 M'lık çözeltinin ayırma için uygun olduğu anlaşılmıştır.

c. Her bir elementten 5 mg alınarak hazırlanan 3.5 ml'lik örnek karışımı, 23 cm'ye kadar reçine ile doldurulan, 0.5 cm çaplı küçük kolonda 0.1 M sodyum trimetafosfatla elüe edildi. Elüsyon 2ml.dak^{-1} akış hızıyla gerçekleştirildi. Dağılma katsayılarına göre ayırmanın Pd^{2+} , Ba^{2+} , Zn^{2+} , K^+ , Cd^{2+} , Co^{2+} ve Ni^{2+} şeklinde olması gerektiği ve gerçekten yapılan ayırmada da ayrılma sırasının beklenildiği gibi olduğu görüldü. Burada ayırmanın 168 ml elüent kullanılarak tamamlandığı tespit edilmiş ve

ayırma zamanının da 84 dakika olduğu gözlenmiştir. Şekil 3.4' ten de anlaşılacağı gibi elüsyon zamanı oldukça kısa, elüsyon pikleri dar ve hemen hemen simetrik. Ayrıca eğrilerde kuyruk etkisinin olmadığı ve pikler arasında girişim olmadığı görülmektedir. Gerekirse konsantrasyon gradienti uygulanarak veya kolon boyutları değiştirilerek elüsyon zamanı ve kullanılan elüent miktarının azaltılabileceği görülmektedir.

d. Fraksiyonlardaki metallerin kalitatif tayinleri uygun reaktifler kullanılarak eksitasyon ve emisyon piklerinden, kantitatif tayinleri de her bir element için hazırlanan kalibrasyon eğrilerinden florimetrik olarak bulunmuştur.

Sonuç olarak kuvvetli asidik katyon değiştirici Dowex 50W-X8 200-400 mesh reçinesinde bu elementlerin ayrılmasında sodyum trimetafosfatın yeni bir elüent olarak kullanılmasının, elüsyonun kısa bir zamanda tamamlanması, elüsyon piklerinin dar ve kuyruk oluşumunun çok az olması nedeni ile gayet uygun olduğu, ayırmanın oda sıcaklığında yapılması, sodyum trimetafosfatın ucuz olması ve düşük konsantrasyonlarda kullanılabilmesi nedeni ile gayet uygun olduğu, ayrıca geri kazanılmasının mümkün olması kalitatif ve kantitatif ayırmalar ve tayinler için tercih edilebileceği gösterilmiştir.

e. Preparatif amaç için büyük kolon kullanıldı. Her bir elementten 30 mg içeren 8 ml' lik karışımın, 32 cm reçine yüksekliğine ve 1.2 cm çapa sahip bu kolonda 2 ml.dak⁻¹ akış hızıyla yapılan elüsyonunda, elementlerin toplam 900 ml elüentle yaklaşık 7 saatte birbirinden ayrıldığı gözlemlendi. Yapılan çalışmalar sonucunda bu metodun kantitatif ve preparatif ayırmalar için uygun olduğu görüldü. Elementlere sonradan Ga³⁺ da eklenmiştir. Elüsyonda geliş sırası Ba²⁺ den sonradır.

2. Bu elementlerin Dowex 1-X8, 200-400 mesh, kuvvetli bazik anyon değiştirici reçine üzerinde kendileri için yeni bir elüent olan sodyum trimetafosfatla ayrılmasının incelenmesi için çalışmalar yapılmıştır.

a. Önce reçinenin bir elementle sodyum trimetafosfat ortamında olan reaksiyonunun dengeye ulaşma süresinin 4 saat olduğu bulunmuştur.

b. Elementlerin değişik konsantrasyondaki sodyum trimetafosfat çözeltileri ile (0.01, 0.05, 0.1 ve 0.3 M) florimetrik olarak yapılan dağılma katsayıları tayininde 0.01 M' lik çözeltinin ayırma için uygun olduğu tespit edilmiştir.

c. Her bir elementten 5 mg alınarak 0,001 M sodyum trimetafosfat ortamında hazırlanan 3.5 ml' lik örnek karışımı, 0.01 M sodyum trimetafosfatla, 23 cm reçine boyu olan ve 0.5 cm çaplı küçük kolonda ayırmaya tabi tutuldu. Elüsyon 2 ml.dak⁻¹ akış hızıyla gerçekleştirildi. Dağılma katsayılarına göre ayırmanın Ni²⁺, Co²⁺, Cd²⁺, K⁺, Zn²⁺, Ga³⁺, Ba²⁺, Pd²⁺ şeklinde olması gerektiği ve gerçekten yapılan ayırmada da ayrılma sırasının beklenildiği gibi olduğu görüldü. Burada ayırmanın 106 ml elüent kullanılarak tamamlandığı tespit edilmiş ve ayırma zamanlarının da 53 dakika olduğu gözlenmiştir. Elementler birbirinden tamamen ayrılmış ve girişim olmamıştır. Buradan anlaşılabileceği gibi elüsyon zamanı oldukça kısa, elüsyon pikleri dar ve hemen hemen simetrik. Ayrıca eğrilerde kuyruk etkisinin olmadığı ve pikler arasında girişim olmadığı görülmektedir. Gerekirse konsantrasyon gradienti uygulanarak veya kolon boyutları değiştirilerek elüsyon zamanı ve kullanılan elüent miktarı azaltılabilir.

Fraksiyonlardaki metallerin kalitatif tayinleri için daha önce belirtilen florimetrik yöntemler uygulanmıştır.

Sonuç olarak kuvvetli bazik anyon değiştirici Dowex 1-X8, 200-400 mesh reçinesinde bu elementlerin ayrılmasında sodyum trimetafosfatın yeni bir elüent olarak kullanılmasının, elüsyonun kısa bir zamanda tamamlanması, elüsyon piklerinin dar ve kuyruk oluşumunun çok az olması, ayırmanın oda sıcaklığında ve 0.01 M gibi çok düşük sodyum trimetafosfat konsantrasyonunda iyi bir şekilde gerçekleşebilmesi nedeni ile çok uygun bir elüent olduğu gösterilmiştir.

d. Preparatif amaçlı ayırmalar için büyük kolon kullanıldı. Her bir elementten 30 mg içeren 8 ml' lik karışımını, 32 cm reçine yüksekliğine ve 1.2 cm çapa sahip bu kolonda da 2ml.dak⁻¹ akış hızıyla ve 0.01 M' lik sodyum trimetafosfatla yapılan elüsyonunda elementlerin toplam 662 ml elüentle yaklaşık 5 saatte ayrıldığı gözlemlendi. Yapılan çalışmalar sonucunda bu metodun kantitatif ve preparatif ayırmalar için uygun olduğu görüldü.

3. Bu elementlerin Dowex 2-X8, 200-400 mesh kuvvetli bazik anyon değiştirici reçine üzerinde kendileri için yeni bir elüent olan sodyum trimetafosfatla ayrılımlarının incelenmesi için aşağıdaki çalışmalar yapılmıştır.

a. Önce reçinenin bir elementle sodyum trimetafosfat ortamında olan reaksiyonunun dengeye ulaşma süresinin 4 saat olduğu bulunmuştur.

b. Elementlerin değişik sodyum trimetafosfat konsantrasyonları ile (0.01, 0.05, 0.1 ve 0.3 M) florimetrik olarak yapılan dağılma katsayıları tayininde 0.01 M'lık çözeltinin ayırma için uygun olduğu görülmüştür.

c. Her bir elementten 5 mg alınarak hazırlanan 3.5 ml'lik örnek karışımının 0.01 M sodyum trimetafosfatla, 23 cm'ye kadar reçine ile doldurulan ve 0.5 cm çaplı kolonda ayrılması, 2 ml.dak⁻¹ akış hızıyla gerçekleştirildi. Dağılma katsayılarına göre daha önceki anyonik reçinenin tersine ayırmanın Pd²⁺, Ba²⁺, Zn²⁺, K⁺, Cd²⁺, Co²⁺ ve Ni²⁺ şeklinde olacağı gözlemlendi. Gerçekten yapılan ayırmada da ayrılma sırasının beklenildiği gibi olduğu görüldü. Burada ayırmanın 140 ml elüent kullanılarak tamamlandığı tespit edilmiş ve ayırma zamanlarının da 70 dakika olduğu gözlemlenmiştir. Şekil 3.10'dan da anlaşılabileceği gibi elementler birbirinden tamamen ayrılmış, elüsyon zamanı oldukça kısa, elüsyon pikleri dar ve hemen hemen simetrik. Ayrıca eğrilerde kuyruk etkisinin olmadığı ve pikler arasında girişim olmadığı görülmektedir. Gerekirse konsantrasyon gradienti uygulanarak veya kolon boyutları değiştirilerek elüsyon zamanı ve kullanılan elüent miktarı azaltılabilir.

Fraksiyonlardaki metallerin kalitatif tayinleri uygun reaktifler kullanılarak eksitasyon ve emisyon piklerinden, kantitatif tayinleri de her bir element için hazırlanan kalibrasyon eğrilerinden florimetrik olarak bulunmuştur.

d. Preparatif amaçlı çalışma için büyük kolon kullanıldı. Her bir elementten 30 mg içeren 8 ml'lik karışımın, 32 cm reçine yüksekliğine ve 1.2 cm çapa sahip bu kolonda da 2 ml.dak⁻¹ akış hızıyla yapılan elüsyonunda metallerin toplam 900 ml elüentle yaklaşık 7 saatte ayrıldığı gözlemlendi. Yapılan çalışmalar sonucunda bu metodun kantitatif ve preparatif ayırmalar için de uygun olduğu görüldü.

Fraksiyonlardaki elementlerin belirlenmesi, kalitatif ve kantitatif tayinleri daha önce belirtilen yöntemlerle yapılmıştır. Üç ayrı reçine ile yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlar birbirleriyle uyumludur.

Yapılan incelemeler sonunda üç tip reçine üzerinde (Dowex 50W-X8, Dowex 1-X8 ve Dowex 2-X8) sırasıyla 168, 106 ve 140 ml elüent kullanılarak 84, 53 ve 70

dakikada kantitatif ayırma sağlanmıştır. En iyi sonuçlar 1. tip reçine olan Dowex 1-X8 reçinesi üzerinde elde edilmiştir.

Katyonik reçine üzerinde ayrılma sırası, Pd^{2+} , Ba^{2+} , Zn^{2+} , K^+ , Cd^{2+} , Co^{2+} ve Ni^{2+} şeklinde olurken, 1. tip reçinede ayrılma sırası Ni^{2+} dan Pd^{2+} ya doğru olmuş. 2. tip reçinedeki ayırma sırası ise 1. tipteki reçinenin aksine Pd^{2+} den Ni^{2+} ye doğru olmuştur. Bunun sebebi 2. tip reçinede bulunan $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ fonksiyonel grubundan kaynaklanmaktadır. Metaller bu guruba katyon olarak bağlandığı için ayırma, katyon değiştiricideki gibi olmuştur. Yani katyonik reçine burada katyon değiştirici gibi davranmıştır.

Bundan önce literatürde çeşitli elüentlerle yapılan çalışmalarda preparatif amaçlı ayırmalarda ayırma zamanı birkaç gün, analiz amaçlı ayırmalar için element sayısı ve elüentlere bağlı olarak 7-50 saat arasında değişmektedir. Yukarıda belirtilen sodyum trimetafosfatın elüent olarak kullanıldığı çalışmada ise preparatif çalışmalar için 7-8 saat yeterli olurken, analiz amacıyla yapılan çalışmalar için 8 elementin 50-90 dakikalık süreler zarfında birbirlerinden tamamen ayrıldığı görülmektedir. Bu, ancak HPLC ile yapılan çalışmalarda ve yine sodyum trimetafosfat kullanılan nadir toprak elementlerini ayırmak için yapılan çalışmalarda ulaşılan sonuçlardır. Bizim çalışmalarımızda da HPLC kullanmak mümkün olsaydı, elüsyon piklerinin dar olması, kuyruk etkisinin olmaması nedeniyle çok daha kısa zamanda ayrılmasının tamamlanması mümkün olacaktı. Aynı nedenle, daha büyük kolonlarda çalışılarak daha büyük miktardaki elementlerin ayrılabilmesi ve saflaştırılabileceği görülmektedir. Ayrıca daha önceki çalışmaların çoğunda ayırma esnasında farklı konsantrasyonlarda değişik elüentler kullanılmıştır. Bunun yanında bazı çalışmalarda da her element ayrıldıktan sonra elüentin türü ve konsantrasyonu değiştirilerek ayırma yapılmaya çalışılmış. Bu çalışmada ise sodyum trimetafosfat elüentinin 0.1 ve 0.01 M'lık konsantrasyonları kullanılarak üç tip reçinede de gayet iyi sonuçlar elde edilmiştir.

Kondanse fosfatlardan sodyum trimetafosfat, elementlerin üç ayrı tip reçine üzerinde ayrılmasında da şimdiye kadar kullanılan elüentlere göre, elüsyon piklerinin dar oluşu, kuyruk oluşumunun gerçekleşmemesi ve metallerin geri kazanma yüzdelерinin iyi olması, girişimlerin olmaması, elüsyonların kısa sürede tamamlanması, ucuz olması ve alkol ilavesiyle geri kazanılması, elüsyonların oda sıcaklığında pH değişikliğine gidilmeden yapılabilmesi gibi bir çok üstünlüğe sahiptir.

Sonuç olarak sodyum trimetafosfatın diğ er elüentlere göre bir çok avantajları olduğu için tercih edilebileceği ve daha uygun yeni bir elüent olarak kullanılabileceği gösterilmiştir.



KAYNAKLAR.

- [1] **Zeligman, M.M.**, 1965. Ion Exchange separation of fission product rare earths and α -HIBA, *Anal. Chem.*, **37**, 524-525.
- [2] **Fritz, J.S. and Rettig T.A.**, 1962. Separation of metals by cation exchange in acetone-water- hydrochloric acid, *Anal. Chem.* **34**, 1562-1566.
- [3] **Tijaart, N., Walt, V.D. and Coetzee, P.P.**, 1996. Distribution coefficients and ion exchange behaviour of some elements with purolite S-950 in hydrochloric acid, *Fresenius J Anal. Chem.* **356**, 420-424.
- [4] **Strelow, F.W.E. and Bothma, C.J.C.**, 1967. Anion exchange and a selectivity scale for elements in sulfuric acid media with a strongly basic resin. *Analytical Chem.* **39**, 595-599.
- [5] **Strelow, F.W.E.**, 1988. Distribution coefficients and ion exchange selectivities for 46 elements with a macroporous cation-exchange resin in hydrochloric acid-acetone medium, *Talanta*, **35**, 385-395.
- [6] **Strelow, F.W.E.**, 1984. Distribution coefficients and ion exchange behavior of 46 elements with a macroreticular cation exchange resin in hydrochloric acid, *Anal. Chem.*, **56**, 1053-1056.
- [7] **Strelow, F.W.E., Hanekom, M.D., Victor, A.H. and Eloff, C.**, 1975. Distribution coefficients and ion exchange behavior of elements in hydrobromic acid-acetone media, *Analytica Chmica Acta*, **76**, 377-391.
- [8] **Strelow, F.W.E., Rethmeyer, R. and Bothma, C.J.C.**, 1965. Ion exchange selectivity scales for cations in nitric acid and sufuric acid media with sulfonated polystyrene resin, *Analytical Chemistry*, **37**, 106-111.
- [9] **Strelow, F.W.E., Zyl, C.R., Bothma, C.J.C.**, 1969. Distribution coefficients and the cation exchange behavior of elements in hydrochloric acid-ethanol mixtures, *Anal. Chim. Acta*, **45**, 81-92.
- [10] **Strelow, F.W.E., Walt, T.N.**, 1982. Cation exchange in tartaric acid-nitric acid and in tartaric acid-ammonium tartarate solution, *Anal. Chem.*, **54**, 457-462.
- [11] **Dannon, J.**, 1958. Separation of thorium and rare earth elements in nitric acid media by anion exchange, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **5**, 237-239.
- [12] **Marcus, Y., Nelson, F.**, 1959. Anion exchange studies XXV. The rare earths in nitrate solutions, *J. Phys. Chem.*, **63**, 77-79.
- [13] **Cha, K., Lee, J., Ha, Y.**, 1963. Separation of rare erth elements in monazite sand by anion Exchange resin, *J. of Korean Chem. Soc.*, **24**, 239-245.
- [14] **Kutun, Ş., Akseli A.**, 1999. New elution agent, sodium trimetaphosphate, for the separation and determination of rare earths by anion-exchange chromatography, *J. Of chromatography A*, **847**, 261-269.

- [15] **Akseli, A., Kutun Ş.**, 1999. Separation and determination of various elements by cation-exchange chromatography with sodium trimetaphosphate as the eluent, *J. of Chromatography A*, **847**, 245-250.
- [16] **Reiman, W., Walton, H.F.**, 1970. Ion exchange in analytical chemistry, Pergamon Press., New York.
- [17] **Adams, B.A., Holmes, E.L.**, 1935. Application of volume change characteristics of sulfonated low cross-linked styrene resin, *J. Soc. Chem. Ind.*, **54**, 1-5.
- [18] **Korkisch, J.**, 1989. Handbook of ion exchange, their application to inorganic analytical chemistry, CRC Press, Florida.
- [19] **Calmon, C.**, 1952. Adsorptive properties of synthetic resins, *Anal. Chem.*, **24**, 1456-1458.
- [20] **Dorfner, K.**, 1991. Ion Exchangers, Walter de Gruyter, Berlin.
- [21] **Haddad, P. R., Jackson P.E.**, 1990. Ion chromatography principles and applications, Elsevier Press, New York.
- [22] **Jeffery, G.H., Bassett, J., Mendham, J., Denny, R.C.**, 1991. Vogel's textbook of quantitative chemical analysis, Wiley and Sons, New York.
- [23] **Baykut, F.**, 1993. Modern Genel Anorganik Kimya, İstanbul.
- [24] **Dölen, E.**, 1991. Analitik Kimyaya giriş, Marmara Üniversitesi Yayını, İstanbul.
- [25] **Audrieth, F.**, 1950. Inorganic Synthesis, Volume III, Mcgraw-Hill Book Comapany, New York.
- [26] **Smith, R.M., Martell A.E.**, 1977. Critical stability constants, Plenum Press. New York.
- [27] **Greenfield, S., Clift, M.**, 1975. Analytical Chemistry of the Condensed Phosphates, Pergamon Press., New York.
- [28] **Rakıcığlu, Y.**, 1998. Seryumun Eser Florimetrik Tayininde Yeni Reaktifler, *Doktora Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [29] **Daniel, C.H.**, 1991. Quantitative Chemical Analysis, W.H. Freeman Company, New York.
- [30] **Christian, G.D.**, 1994. Analytical Chemistry, Wiley and Sons, Inc. New York.
- [31] **Skoog, D.A., Holler, F.J., Nieman, T.A.**, 1998. Enstrumantal Analiz İlkeleri, Birinci Baskı, Bilim Yayıncılık, Ankara.
- [32] **Budavari, S.**, 1989. The Merck Index 11th ed, Merc and Co. Ltd, Rahway, USA.
- [33] **Parker, C.A.**, 1968. Photoluminece of Solutions, Elsevier Publishing Company, New York.
- [34] **Kutun, Ş.**, 1999. Nadir Toprak Elementlerinin İyon Değiştirici Reçinelerle Ayrılmasında Sodyum Trimetafosfatın Yeni Bir Elüent Olarak İncelenemesi, *Doktora Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul

- [35] **Sungur, Ş.K., Akseli, A.**, 2000. Separation and determination of rare earth elements by Dowex 2-X8 resin using sodium trimetaphosphate as elution agent, *J. Chromatography A*, **874**, 311-317.
- [36] **Minczewski, J., Chwasiavski, J., Dybezynski, R.**, 1982. Ion Exchange Chromatography, New York.
- [37] **Shcherbov, D.P., Ivankova, A.I., Lisitsyna, D.N., Vvedenskaya, I.D.**, 1977. Color and fluorescence reactions of palladium with halogenated fluoresceins, *Zh. Anal. Kh.*, **32**, 1932-1935.
- [39] **Körbl, J. and Vydra, F.**, 1957. Metallochromic indicators. IV. Preparation and properties of calcein, *Chem. Listy*, **51**, 1304.
- [37] **Nishikawa, Y., Hiraki, K., Morishige, K. and Katagi, T.**, 1977. Fluorescence properties of groups II and III metallo-5-sulfo-8-quinolates and their use in analytical chemistry, *Japon Analyst*, **26**, 365-370.
- [40] **Medel, A.S., Gomis, D.B., Alvarez, J.R.G.**, 1981. Ion-pair extraction and fluorimetric determination of potassium with 18-crown-6 and eosin, *Talanta*, **28**, 425-430.
- [41] **Hefley, A.J., Jaselskis, B.**, 1974. Fluorimetric determination of submicrogram quantities of cadmium by reaction with the metallofluorochromic reagent, calcein, *Analytical Chemistry*, **46**, 2036-2037.
- [42] **Lisitsyna, D.N., Shcherbov, D.P.**, 1973. Analytical use of the cationic complexes of the elements with the anions of hydroxyanthrene dyes, *Anal. Khim.* **28**, 1203-1205.

ÖZGEÇMİŞ

8 Mart 1966 tarihinde Batman’da doğdu. İlk ve orta tahsilini Batman’da tamamladı. Lise tahsilinden sonra girmiş olduğu, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Mühendislik Fakültesinden 1991 yılında mezun oldu. Askerlik muvazzaf hizmetini tamamladıktan sonra, 1993 yılında 100. Yıl Üniversitesinde Araştırma görevlisi olarak göreve başladı. 1994 yılında Harran Üniversitesine geçiş yaptı. 1996 yılında başlamış olduğu yüksek lisansını 1998’ de bitirdi. 2000 yılında 35. maddeye göre İstanbul Teknik Üniversitesinde doktora başladı. Halen Harran Üniversitesinin Araştırma Görevlisi olarak 35. maddeye göre İstanbul Teknik Üniversitesinde bulunmaktadır. Evli ve 3 çocuk babasıdır.

