

**T.C.  
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI**

**SIVI MEMBRAN TEKNİĞİ İLE BAZI AĞIR METAL İYONLARININ  
EKSTRAKSİYONLARININ İNCELENMESİ**

**DOKTORA TEZİ**

**ÖMÜR DURMAZ**

**DENİZLİ, ŞUBAT - 2016**

**T.C.**  
**PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**  
**KİMYA ANABİLİM DALI**



**SIVI MEMBRAN TEKNİĞİ İLE BAZI AĞIR METAL  
İYONLARININ EKSTRAKSİYONLARININ İNCELENMESİ**

**DOKTORA TEZİ**

**ÖMÜR DURMAZ**

**DENİZLİ, ŞUBAT - 2016**

## KABUL VE ONAY SAYFASI

**Ömür DURMAZ** tarafından hazırlanan "SIVI MEMBRAN TEKNİĞİ İLE BAZI AĞIR METAL İYONLARININ EKSTRAKSİYONLARININ İNCELENMESİ" adlı tez çalışmasının savunma sınavı 11.02.2016 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Kimya Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Danışman

Yrd. Doç. Dr. Ramazan DONAT

Üye

Prof. Dr. Halil CETİŞLİ

Pamukkale Üniversitesi

Üye

Prof. Dr. Şule AYTAŞ

Ege Üniversitesi

Üye

Prof. Dr. Hüseyin ENGİNAR

Afyon Kocatepe Üniversitesi

Üye

Yrd. Doç. Dr. Ramazan DONAT

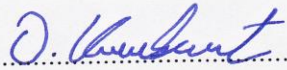
Pamukkale Üniversitesi

Üye

Yrd. Doç. Dr. Kadriye ESEN ERDEN

Pamukkale Üniversitesi

Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun  
09.03.2016 tarih ve ....10/12... sayılı kararıyla onaylanmıştır.



Prof. Dr. Orhan KARABULUT

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü


**Bu tez çalışımı Pamukkale Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri tarafından PAÜBAP 2012 FBE077 nolu proje ile desteklenmiştir.**

## ÖZET

Bu tezin tasarımı, hazırlanması, yürütülmesi, araştırmalarının yapılması ve bulgularının analizlerinde bilimsel etiğe ve akademik kurallara özenle riayet edildiğini; bu çalışmanın doğrudan birincil ürünü olmayan bulguların, verilerin ve materyallerin bilimsel etiğe uygun olarak kaynak gösterildiğini ve alıntı yapılan çalışmalara atfedildiğine beyan ederim.

(TEZ DANIŞMANI: YRD. DOÇ. DR. RAMAZAN DONAT)

DENİZLİ, SUBAT 2016

  
Ömür DURMAZ

Bu doktora tez çalışmasında Çekirdekli Sıvı Membran (MDLM) sistemi kullanılarak, farklı türde ağır metal iyonlarının sönemli organik fazdan iktisat çözümleri ile ekstraksiyonunu etkileyen parametreler incelenmiştir. Çalışmada ağır metal olarak Mo(VI), Cu(II), Pb(II) ve Fe(III) iyonlarının sönemli çözümleri kullanılmıştır. Diğer taraftan Mo(VI), Cu(II), Pb(II) ve Fe(III) iyonlarının sönemli fazdan ekstraksiyonuna uygun taşıyıcı ajanlar olarak TNQA, D-EHPA ve TOPO ajanları kullanılarak, ekstraksiyonun mekanizmasının aydınlatılmasına çalışılmıştır. Fazlardaki Mo(VI), Cu(II), Pb(II) ve Fe(III) iyonlarının zamanla değişim ve ekstraksiyon kinetiği grafikleri oluşturulmuş, ard arda gerçekleştirilen ekstraksiyonlar için ekstraksiyon kinetiği hesaplamaları yapılmıştır. Ayrıca alkali toprak alkali ve diğer ağır metal iyonlarının varlığında Mo(VI), Cu(II), Pb(II) ve Fe(III) iyonlarının ekstraksiyon çabucukları yapılarak, Mo(VI), Cu(II), Pb(II) ve Fe(III) iyonlarının ekstraksiyonunda benzerlik optimum şartlarda elde edilen ekstraksiyon verileri ile karşılaştırılmıştır. Çıktılar her bir metal iyonlarının fazlar arası taşınımının maksimum miktarda çıkış oranlarından yararlanarak, aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. Mo(VI), Cu(II), Pb(II) ve Fe(III) iyonlarının MDLM sistemini elde edilmiş mekanizmasının aktivasyon enerji değerleri sırasıyla 6.09, 5.22, 7.23 ve 5.66 kJ/mol olarak bulunmuş, bu ağır iyonların taşınımının difüzyon kontrollü olduğu görülmüştür.

**ANAHTAR KELİMELER:** Ağır metaller, MDLM sistemi, Ekstraksiyon, Sıvı membranlar, TNQA, TOPO, D-EHPA.

## ÖZET

### SIVI MEMBRAN TEKNİĞİ İLE BAZI AĞIR METAL İYONLARININ EKSTRAKSİYONLARININ İNCELENMESİ

DOKTORA TEZİ

ÖMÜR DURMAZ

PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI

(TEZ DANIŞMANI: YRD. DOÇ. DR. RAMAZAN DONAT)

DENİZLİ, ŞUBAT 2016

Bu doktora tez çalışmasında Çok Damlacıklı Sıvı Membran (MDLM) sistemi kullanılarak, farklı türde ağır metal iyonlarının donör fazdan organik faza organik fazdan tekrar akseptör faza ekstraksiyonunu etkileyen parametreler incelenmiştir. Çalışmada ağır metal olarak, Mo(VI), Cu(II), Pb(II) ve Fe(III) iyonlarının sentetik çözeltileri kullanılmıştır. Dört farklı Mo(VI), Cu(II), Pb(II), ve Fe(III) iyonlarının donör fazdan akseptör faza taşınımında sırasıyla TNOA, TNOA, D<sub>2</sub>EHPA ve TOPO ligantları kullanılarak, ekstraksiyona ait reaksiyon mekanizmasının aydınlatılmasına çalışılmıştır. Fazlardaki Mo(VI), Cu(II), Pb(II), ve Fe(III) iyonlarının zamanla değişim ve ekstraksiyon kinetiği grafikleri oluşturulmuş, ard arda gerçekleşen reaksiyonlar için ekstraksiyon kinetiği hesaplamaları yapılmıştır. Ayrıca alkali, toprak alkali ve diğer ağır metal iyonlarının varlığında Mo(VI), Cu(II), Pb(II) ve Fe(III) iyonların seçimli ekstraksiyon çalışmaları yapılarak, Mo(VI), Cu(II), Pb(II) ve Fe(III) iyonlarının ekstraksiyonunda belirlenen optimum şartlarda elde edilen ekstraksiyon verimleri ile karşılaştırılmıştır. Çalışılan her bir metal iyonlarının fazlar arası taşınımının maksimum membran çıkış hızlarından yararlanarak, aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. Mo(VI), Cu(II), Pb(II) ve Fe(III) iyonlarının MDLM sistemimizde taşınım mekahnizmasının aktivasyon enerji değerleri sırasıyla 6.09, 5.22 7.23 ve 6.66 kkal/mol olarak bulunmuş, bu metal iyonlarının taşınmasının difüzyon kontrollü olduğu saptanmıştır.

**ANAHTAR KELİMELELER:** Ağır metaller, MDLM sistemi, Ekstraksiyon, Sıvı membranlar, TNOA, TOPO, D<sub>2</sub>EHPA.

## **ABSTRACT**

### **INVESTIGATION OF EXTRACTION OF SOME HEAVY METAL IONS BY LIQUID MEMBRANE TECHNIQUE**

**PH.D THESIS  
ÖMÜR DURMAZ  
PAMUKKALE UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE  
CHEMISTRY**

**(SUPERVISOR:ASIST. PROF. DR. RAMAZAN DONAT)**

**DENİZLİ, FEBRUARY 2016**

In this PhD thesis, Multi-Dropped Liquid Membrane (MDLM) system is used and parameters that affects the extraction of different types of heavy metal ions from donor phase to organic phase and organic phase to acceptor phase are investigated. Synthetic solutions of Mo(VI), Cu(II), Pb(II) ve Fe(III) ions are used in the study. During the transportation of Mo(VI), Cu(II), Pb(II) and Fe(III) ions from donor phase to acceptor phase, TNOA, TNOA, D<sub>2</sub>EHPA and TOPO organic ligands are used and reaction mechanism of the extraction is tried to be cleared. Figures of extraction kinetics and concentration versus time of Mo(VI), Cu(II), Pb(II), and Fe(III) ions in three phases are plotted and calculations of extraction kinetics for consecutive first order reactions are made. Additionally, selective transportation of Mo(VI), Cu(II), Pb(II), and Fe(III) ions with alkali, alkaline earth and other heavy metal ions have been achieved one by one and the results are compared with the data obtained at the optimum conditions of the extractions of those heavy metal ions. By the use of exit flux rates of Mo(VI), Cu(II), Pb(II) and Fe(III) ions throughout the phases, activation energies of each transports are calculated as 6.09, 5.22, 7.23 ve 6.66 kcal/mol, respectively. Hence transportation of Mo(VI), Cu(II), Fe(III) ve Pb(II) ions is diffusion controlled process.

**KEYWORDS:** Heavy metals, MDLM system, Extraction, Liquid membranes, TNOA, TOPO, D<sub>2</sub>EHPA.

# İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT .....	ii
İÇİNDEKİLER .....	iii
ŞEKİL LİSTESİ.....	vi
TABLO LİSTESİ .....	xii
RESİM LİSTESİ.....	xvi
KISALTMALAR LİSTESİ.....	xvii
ÖNSÖZ.....	xviii
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER .....	13
2.1 Ağır Metaller .....	13
2.1.1 Molibden.....	13
2.1.2 Bakır .....	16
2.1.3 Kurşun .....	17
2.1.4 Demir.....	20
2.2 Sıvı Membran Tekniği.....	21
2.2.1 Sıvı Membranlar .....	21
2.2.2 Sıvı Membran Sistemlerinin Genel Tanımı.....	22
2.2.3 Sıvı Membranların Modüllerinin Konfigürasyonlarına Göre Sınıflandırılmaları .....	24
2.2.3.1 Hacimli Sıvı Membranlar (BLM).....	25
2.2.3.2 Destekli Sıvı Membranlar (SLM).....	26
2.2.3.3 Emülsiyon Sıvı Membranlar (ELM).....	29
2.2.4 Sıvı Membran Sistemlerinin Transport Mekanizmalarına Göre Sınıflandırılması.....	31
2.2.4.1 Pasif Transport.....	32
2.2.4.2 Basit Transport .....	33
2.2.4.3 Aktif Transport .....	34
2.2.4.4 Tek Maddeli Transport .....	35
2.2.4.5 Ortak Transport-İyon Çiftlerinin Kolaylaştırılmış Difüzyonu .....	38
2.2.4.6 Karşılıklı Transport.....	39
2.3 Reaksiyon Türleri ve Teorileri.....	41
2.3.1 Unimoleküler Tepkimeler (Lindemann Teorisi) .....	41
2.3.2 Ard Arda (Birbirini İzleyen) Reaksiyonlar.....	45
2.3.2.1 Ardışık Birinci Mertebeden Reaksiyonlar .....	45
2.4 İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometri.....	48
2.4.1 ICPMS İçin Cihazlar .....	48
2.4.2 Atomik Kütle Spektrumları ve Girişimler .....	50
2.4.2.1 Spektroskopik Girişimler.....	51
2.4.2.2 Matriks Etkileri.....	53
2.4.3 ICPMS Uygulamaları .....	54
2.4.3.1 Kalitatif ve Yarı-Kantitatif Uygulamalar .....	54
2.4.3.2 Gözlenebilme Sınırları.....	55
2.4.3.3 Kantitatif Analizler .....	55
2.4.3.4 İzotop Oran Ölçümleri.....	58



2.5	Alev Spektroskopisi .....	59
2.5.1	Atomik Emisyon Spektroskopisi (Alev Fotometresi) .....	65
2.6	Ultraviyole ve Görünür Bölge Moleküler Absorpsiyon Spektroskopisi .....	68
2.6.1	Geçirgenlik ve Absorbans Ölçümü .....	68
2.6.2	Absorpsiyon Yapan Türler .....	70
2.6.2.1	Elektronik Geçişler .....	71
2.6.2.2	Absorpsiyon Yapan Elektronlar .....	71
2.6.2.3	Aromatik Sistemlerin Absorpsiyonları .....	76
2.6.3	Absorbansı Etkileyen Faktörler .....	77
2.6.3.1	Karışımların Analizi .....	77
2.6.4	Ultraviyole Spektrofotometreleri.....	79
2.6.4.1	Tek Işın Demetli Spektrofotometreler .....	79
2.6.4.2	Çift Işın Demetli Spektrofotometreler .....	81
2.6.4.3	Türev ve Çift Dalga Boylu Spektrofotometri .....	82
2.6.4.4	Kalibrasyon Grafiğinin Çizilmesi.....	83
2.6.5	Absorpsiyon Ölçümlerinin Kalitatif Analize Uygulanması .....	85
2.6.5.1	Spektral Verilerin Grafiğe Alınma Yöntemleri .....	86
2.6.5.2	Çözücüler.....	87
2.6.5.3	Fonksiyonel Grupların Belirlenmesi.....	87
<b>3.</b>	<b>YÖNTEM.....</b>	<b>89</b>
3.1	Materyal .....	89
3.2	Taşıyıcı Ligand Türlerinin Seçimi .....	91
3.3	Kullanılan Cihazlar .....	93
3.4	Çok Damlacıklı Sıvı Membran (MDLM) Sistemi .....	95
3.5	Metal Katyon Derişimlerinin Belirlenmesi.....	97
3.5.1	5,7-Dibromo-8-Hidroksikinolin Yöntemi İle Spektrofotometrik Mo(VI) İyonlarının Tayini.....	97
3.5.2	Tiyosemikarbazit Yöntemi İle Spektrofotometrik Cu(II) İyonlarının Tayini .....	98
3.5.3	PAR Yöntemi İle Spektrofotometrik Pb(II) İyonlarının Tayini .....	99
3.5.4	KSCN Yöntemi İle Spektrofotometrik Fe(III) İyonlarının Tayini.....	100
3.6	Kinetik Hesaplamalar.....	101
<b>4.</b>	<b>BULGULAR .....</b>	<b>103</b>
4.1	Mo(VI) İyonlarının Ekstraksiyonu .....	103
4.1.1	Mo(VI) İyonlarının Kesikli Sistemle Ekstraksiyonu .....	103
4.1.2	Mo(VI) İyonlarının Sürekli Ekstraksiyonu .....	104
4.1.2.1	Mo(VI) İyonlarının Tamponlu (Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> /NaOH, pH: 9.50) Akseptör Faza Ekstraksiyonunda Sıcaklığının Etkisi .....	105
4.1.2.2	Mo(VI) İyonlarının Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 'lı Akseptör Faza Ekstraksiyonunda Sıcaklığının Etkisi .....	109
4.1.2.3	Farklı Akseptör Faz Derişimlerinin Etkisi.....	116
4.1.3	Mo(VI) İyonlarının Seçimli Ekstraksiyonu.....	119
4.1.3.1	Mo(VI) İyonlarının Alkali ve Toprak Alkali Metal İyonların Varlığında Seçimli Ekstraksiyon.....	119
4.1.3.2	Mo(VI) İyonlarının Diğer Ağır Metal İyonlarının Varlığında Seçimli Ekstraksiyonu.....	123
4.2	Cu(II) İyonlarının Ekstraksiyonu .....	126
4.2.1	Cu(II) İyonlarının Kesikli Sistemle Ekstraksiyonu .....	126
4.2.2	Sürekli Ekstraksiyon Çalışmaları .....	127
4.2.2.1	Farklı pH'lardaki Donör Fazlarının Ekstraksiyona Etkisi .....	128

4.2.2.2	Ortam Sıcaklığının Etkisi .....	132
4.2.2.3	Farklı Akseptör Faz Derişimlerinin Etkisi.....	137
4.2.2.4	TNOA Derişiminin Etkisi.....	141
4.2.2.5	Organik Faz Akış Hızının Ekstraksiyona Etkisi .....	145
4.2.3	Cu(II) İyonların Seçimli Ekstraksiyonu .....	148
4.2.3.1	Cu(II) İyonlarının Alkali ve Toprak Alkali Metal İyonlarının Varlığında Seçimli Ekstraksiyonu.....	148
4.2.3.2	Cu(II) İyonlarının Diğer Ağır Metal İyonlarının Varlığında Seçimli Ekstraksiyonu .....	151
4.3	Pb(II) İyonlarının Ekstraksiyonu .....	154
4.3.1	Sürekli Ekstraksiyon Çalışmaları .....	154
4.3.1.1	Sıcaklığın Etkisi.....	155
4.3.1.2	Farklı Akseptör Faz Derişimlerinin Etkisi.....	159
4.3.1.3	Taşıyıcı Ligant Derişiminin Etkisi.....	162
4.3.1.4	Farklı pH'lardaki Donör Fazın Etkisi .....	167
4.3.1.5	Donör Fazın pH'sı 6.50 İken Ortam Sıcaklığının Etkisi .....	171
4.3.2	Seçimli Ekstraksiyon Çalışmaları.....	176
4.3.2.1	Pb(II) İyonlarının Alkali ve Toprak Alkali Metal İyonlarının Varlığında Seçimli Ekstraksiyonu.....	176
4.3.2.2	Pb(II) İyonlarının Diğer Ağır Metal İyonlarının Varlığında Seçimli Ekstraksiyonu .....	179
4.4	Fe(III) İyonlarının Ekstraksiyonu .....	182
4.4.1	Fe(III) İyonlarının Kesikli Sistemle Ekstraksiyonu .....	182
4.4.2	Sürekli Ekstraksiyon Çalışmaları .....	184
4.4.2.1	Ortam Sıcaklığının Etkisi .....	184
4.4.2.2	Farklı Donör Faz Derişimlerinin Etkisi .....	189
4.4.2.3	Farklı Akseptör Faz Derişimlerinin Etkisi.....	193
4.4.2.4	TOPO Derişiminin Etkisi .....	197
4.4.3	Seçimli Ekstraksiyon Çalışmaları.....	201
4.4.3.1	Fe(III) İyonlarının Alkali ve Toprak Alkali Metal İyonlarının Varlığında Seçimli Ekstraksiyonu.....	201
4.4.3.2	Fe(III) İyonlarının Diğer Ağır Metal İyonlarının Varlığında Seçimli Ekstraksiyonu .....	203
<b>5.</b>	<b>SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....</b>	<b>207</b>
<b>6.</b>	<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>220</b>
<b>7.</b>	<b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>	<b>236</b>

## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa

Şekil 2.1: Çözelti içinde değişen pH'larda molibden iyonların türleri .....	15
Şekil 2.2: Sıvı membran çeşitleri (LM); a) Tabakalı BLM, b) Dönen disk kontaktöründeki BLM, c) Sarmal film kontaktöründeki BLM, d) Delikli lifdeki arayüzdeki hareketsiz BLM, e) Destekli BLM, f) Delikli lif kontaktörün mikrogözenekli duvarlarındaki destekli sıvı membran, g) İki gözeneksiz film arasındaki destekli sıvı membran, h) Emülsiyon sıvı membran.....	24
Şekil 2.3: Destekli Sıvı Membranın Şeması .....	28
Şekil 2.4: Su-yağ-su (w/o/w) fazlarından oluşan emülsiyon .....	30
Şekil 2.5: Sıvı Membran Difüzyon Sistemi .....	31
Şekil 2.6: Sıvı membranlarla çözünen taşınımının şematik mekanizması .....	33
Şekil 2.7: Tek bir A maddesinin Bir L taşıyıcısı ile şematik taşınımı. ....	35
Şekil 2.8: Kararlı halde, bir A maddesinin taşınımı işlemine ait konsantrasyon profili.....	36
Şekil 2.9: Ortak transport işleminin şematik mekanizması ve denge reaksiyonu. ....	38
Şekil 2.10: Karşılıklı transport olayının şematik mekanizması ve denge eşitliği.....	39
Şekil 2.11: Gaz fazı ünimoleküler tepkime, $CH_3NC \rightarrow CH_3CN$ için $230^\circ C$ 'da başlangıç basıncı, $P_o$ 'ın bir fonksiyonu olarak, gözlenen hız sabiti .....	44
Şekil 2.12: $230^\circ C$ 'da $CH_3NC \rightarrow CH_3CN$ reaksiyonu için $1/P_o$ karşı çizilen $1/k_{üni}$ grafiği .....	44
Şekil 2.13: $A \rightarrow B \rightarrow C$ türünde ard arda reaksiyonlarda A, B ve C derişimlerinin zamanla değişimi. ....	47
Şekil 2.14: Bir ICPMS sisteminin şematik görünüşü .....	49
Şekil 2.15: Lazer aşındırma/ICPMS elde edilen standart bir kaya numunesinin spektrumu .....	50
Şekil 2.16: (a) 100 mg/L seryum'un optik ICP spektrumu ile, (b) 10 mg/L seryum'un kütle ICP spektrumunun kıyaslanması.....	51
Şekil 2.17: Nadir toprak elementler için ICPMS spektrumu .....	55
Şekil 2.18: Bazı seçilmiş elementler için gözlenebilir sınırları .....	56
Şekil 2.19: Çeşitli nadir toprak elementleri için ICPMS kalibrasyon eğrileri .....	57
Şekil 2.20: Hidrojen atomunun enerji seviyeleri diyagramı .....	61
Şekil 2.21: Lityum, sodyum ve potasyumun rezonans enerji seviyeleri.....	62
Şekil 2.22: Alev fotometresi .....	66
Şekil 2.23: Çalışma grafiği.....	67
Şekil 2.24: Yansıma ve saçılma kayıpları .....	69
Şekil 2.25: Çeşitli moleküler bağ ( $\sigma$ ve $\pi$ ), moleküler karşı-bağ ( $\sigma^*$ ve $\pi^*$ ) orbitalleri elektron yoğunlukları.....	72
Şekil 2.26: Formaldehitte moleküler orbitaller.....	73
Şekil 2.27: a) Molekül orbitallerinin bağıl enerji seviyeleri, b) Bu enerji seviyeleri arasındaki muhtemel geçişler .....	73

Şekil 2.28: Birinin absorpsiyon yaptığı yerde diğeri yapmayan ikili bir karışım.....	78
Şekil 2.29: İkili bir karışımın spektrumunu (K) M ve N maddelerinin bütün dalga boylarında absorpsiyon yapmaları hali.....	79
Şekil 2.30: Tek ışın demeti Beckman DU-2 ultraviyole ve görünür alan spektrofotometresi. ....	80
Şekil 2.31: Perkin Elmer 4000 UV ve görünür alan cihazı. ....	81
Şekil 2.32: a) Türev spektrum, b) Standart geçirgenlik spektrumu. ....	83
Şekil 2.33: Asetaldehidin absorpsiyon spektrumu üzerine çözücü etkisi .....	86
Şekil 2.34: Asetaldehidin absorpsiyon spektrumu üzerine etkisi .....	87
Şekil 3.1: Taşıyıcı ligand olarak kullanılan bazı organik bileşiklerin yapıları.....	92
Şekil 3.2: Ağır metallerin sürekli sistemde ekstraksiyon MDLM deney düzeneği .....	96
Şekil 3.3: Donör fazdaki molibden iyonları için kalibrasyon grafiği .....	98
Şekil 3.4: Akseptör fazdaki molibden iyonları için kalibrasyon grafiği .....	98
Şekil 3.5: Donör fazdaki bakır iyonları için kalibrasyon grafiği .....	99
Şekil 3.6: Akseptör fazdaki bakır iyonları için kalibrasyon grafiği .....	99
Şekil 3.7: Donör fazdaki kurşun iyonları için kalibrasyon grafiği.....	100
Şekil 3.8: Akseptör fazdaki kurşun iyonları için kalibrasyon grafiği .....	100
Şekil 3.9: Donör fazdaki demir iyonları için kalibrasyon grafiği .....	101
Şekil 3.10: Akseptör fazdaki demir iyonları için kalibrasyon grafiği .....	101
Şekil 4.1: Farklı derişimlerde TNOA derişimine karşı sulu fazdan organik faza Mo(VI) iyonlarının ekstraksiyon yüzdesinin sıcaklıkla değişim grafiği .....	104
Şekil 4.2: TNOA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında, fazlardaki Mo(VI) derişiminin farklı sıcaklıklarda zamanla değişim grafikleri .....	107
Şekil 4.3: TNOA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında, farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneyler için oluşturulan zamana karşı ln(C <sub>o</sub> /C <sub>e</sub> ) grafikleri .....	108
Şekil 4.4: TNOA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında, fazlardaki Mo(VI) derişiminin farklı sıcaklıklarda zamanla değişim grafikleri a)donör faz, b)organik faz, c)akseptör faz.....	111
Şekil 4.5: TNOA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında, farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneyler için oluşturulan zamana karşı ln(C <sub>o</sub> /C <sub>e</sub> ) grafikleri. ....	112
Şekil 4.6: Fazlar arası Mo(VI) iyonlarının taşınım mekanizması .....	113
Şekil 4.7: TNOA taşıyıcısı için dört farklı sıcaklıklardaki Arrhenius grafiği .....	114
Şekil 4.8: TNOA taşıyıcısı için üç farklı sıcaklıkla elde edilen Arrhenius grafiği .....	115
Şekil 4.9: TNOA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında, fazlardaki Mo(VI) derişiminin değişen Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 'lı akseptör derişimlerde zamanla değişim grafikleri a) donör faz, b) organik faz, c) akseptör faz .....	117

Şekil 4.10: TNOA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında, farklı Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 'lü akseptör faz için gerçekleştirilen deneyler için oluşturulan zamana karşı ln(Co/Ce) grafikleri. ....	118
Şekil 4.11: Alkali ve toprak alkali metal iyonlarının alev fotometride hazırlanan kalibrasyon grafikleri a) Na, b) K, c) Ca, d) Ba .....	120
Şekil 4.12: a) Donör fazda sadece Mo(VI) iyonlarının bulunduğu, b) Mo(VI) iyonlarının yanında alkali ve toprak alkali metal iyonlarının bulunduğu deneyler için fazlardaki Mo(VI) iyon derişiminin zamanla değişim değerleri .....	121
Şekil 4.13: Fazlardaki molibden iyonlarının zamana karşı ln(Co/Ce) değişim grafikleri a) Donör fazda ağır metal iyonlarının bulunmadığı ortam, b) Donör fazda ağır metal iyonlarının da bulunduğu ortam .....	122
Şekil 4.14: a) Donör fazda sadece Mo(VI) iyonlarının bulunduğu, b) Molibden yanında ağır metal iyonların bulunduğu deneyler için fazlardaki Mo(VI) derişiminin zamanla değişim değerleri.....	124
Şekil 4.15: Fazlardaki molibden iyonlarının zamana karşı ln(Co/Ce) değişim grafikleri a) Donör fazda ağır metal iyonlarının bulunmadığı ortam, b) Donör fazda ağır metal iyonlarının da bulunduğu ortam. ....	125
Şekil 4.16: Farklı derişimlerde TNOA derişimine karşı sulu fazdan organik faza Cu(II) iyonlarının absorbands değerleri. ....	127
Şekil 4.17: TNOA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında, donör fazlardaki Cu(II) iyon derişiminin farklı pH'larda zamanla değişim grafikleri .....	129
Şekil 4.18: TNOA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında farklı pH'lardaki donör fazlar ile gerçekleştirilen deneyler için zamana karşı ln(Co/Ce) grafikleri .....	130
Şekil 4.19: Fazlar arası Cu(II) iyonlarının taşınım mekanizması .....	131
Şekil 4.20: TNOA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında, fazlardaki Cu(II) iyon derişiminin farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneyler için zamanla değişim grafikleri a) donör faz, b) organik faz, c) akseptör .....	134
Şekil 4.21: TNOA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında, farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneyler için oluşturulan zamana karşı ln(Co/Ce) grafiği .....	135
Şekil 4.22: TNOA taşıyıcı için dört farklı sıcaklıklardaki Arrhenius grafiği .....	136
Şekil 4.23: TNOA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında, farklı akseptör faz derişimlerinde fazlardaki Cu(II) iyon derişiminin zamanla değişim grafikleri .....	139
Şekil 4.24: TNOA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında, farklı derişimlerdeki akseptör fazlar ile gerçekleştirilen deneyler için zamana karşı ln(Co/Ce) grafiği .....	140
Şekil 4.25: Farklı derişimlerde hazırlanan TNOA ile Cu(II) iyonlarının her üç fazdaki derişimlerinin zamanla değişim grafikleri.....	143
Şekil 4.26: Cu(II) iyonlarının farklı derişimlerde hazırlanan TNOA ile organik faz ile ekstraksiyonunda gerçekleştirilen deneyler için oluşturulan zamana karşı ln(Co/Ce) grafiği. ....	144

Şekil 4.27: MDLM sistemiyle TNOA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında, fazlardaki Cu(II) iyon derişiminin farklı aktarım hızları ile gerçekleştirilen deneyler için zamanla değişim grafikleri a) donör faz, b) organik, faz c) akseptör faz. ....	146
Şekil 4.28: Farklı organik akış hızlarında gerçekleştirilen deneyler için oluşturulan zamana karşı ln(Co/Ce) grafiği .....	147
Şekil 4.29: Fazlardaki bakır iyonlarının zamanla değişim grafikleri a) Donör fazda alkali ve toprak alkali metali iyonlarının bulunmadığı ortam, b) Donör fazda alkali ve toprak alkali metal iyonlarının da bulunduğu ortam .....	149
Şekil 4.30: Fazlardaki bakır iyonlarının zamana karşı ln(Co/Ce) değişim grafikleri a) Donör fazda alkali ve toprak alkali metali iyonlarının bulunmadığı ortam, b) Donör fazda alkali ve toprak alkali metal iyonlarının da bulunduğu ortam .....	150
Şekil 4.31: a) Donör fazda sadece Cu(II) iyonlarının bulunduğu ve b) Bakır yanında ağır metal iyonları bulunduğu deneyler için fazlardaki Cu(II) derişiminin zamanla değişim değerleri .....	152
Şekil 4.32: Fazlardaki Cu(II)iyonlarının zamana karşı ln(Co/Ce) değişim grafikleri a) Donör fazda ağır metal iyonlarının bulunmadığı ortam, b) Donör fazda ağır metal iyonlarının da bulunduğu ortam.....	153
Şekil 4.33: MDLM sistemiyle D2EHPA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında, fazlardaki Pb(II) iyon derişiminin farklı ortam sıcaklıkları ile gerçekleştirilen deneyler için zamanla değişim grafikleri a) donör faz, b) organik faz, c) akseptör faz.....	157
Şekil 4.34: MDLM sistemiyle D2EHPA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında, farklı aktarım hızlarında gerçekleştirilen deneyler için oluşturulan zamana karşı ln(Co/Ce) grafiği .....	158
Şekil 4.35: MDLM sistemiyle D2EHPA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında, fazlardaki Pb(II) iyon derişiminin farklı akseptör faz derişimleri ile gerçekleştirilen deneyler için zamanla değişim grafikleri .....	160
Şekil 4.36: Farklı akseptör faz derişimlerini kullanarak gerçekleştirilen deneyler için oluşturulan zamana karşı ln(Co/Ce) grafiği .....	161
Şekil 4.37: Fazlardaki Pb(II) iyon derişiminin farklı organik faz derişimleri ile gerçekleştirilen deneyler için zamanla değişim grafikleri a) donör faz, b) organik faz, c) akseptör faz.....	164
Şekil 4.38: Sürekli ekstraksiyon çalışmalarında, farklı organik faz derişimlerinde gerçekleştirilen deneyler için oluşturulan zamana karşı ln(Co/Ce) grafiği .....	165
Şekil 4.39: MDLM sistemiyle D2EHPA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında fazlardaki Pb(II) iyon derişiminin farklı donör faz pH'ları ile gerçekleştirilen deneyler için zamanla değişim grafikleri a) donör faz, b) organik faz, c) akseptör faz.....	169
Şekil 4.40: MDLM sistemiyle D2EHPA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında, farklı donör faz pH'larında gerçekleştirilen deneyler için oluşturulan zamana karşı ln(Co/Ce) grafiği. ....	170
Şekil 4.41: MDLM sistemiyle D2EHPA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında, fazlardaki Pb(II) iyon derişiminin farklı	

ortam sıcaklıkları ile gerçekleştirilen deneyler için zamanla değişim grafikleri a) donör faz, b) organik faz, c) akseptör faz.....	172
Şekil 4.42: MDLM sistemiyle D2EHPA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında, farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneyler için oluşturulan zamana karşı $\ln(\text{Co/Ce})$ grafiği .....	173
Şekil 4.43: 288.15-308.15K sıcaklık aralığında $1/T$ değerlerinin $\ln$ Jamax hızlarına karşılık grafiği .....	174
Şekil 4.44: Pb(II) iyonlarının MDLM sistemi ile taşınmasının şeması .....	175
Şekil 4.45: Fazlardaki Pb(II) iyonlarının zamanla değişim grafikleri a) Donör fazda alkali ve toprak alkali metali iyonlarının bulunmadığı ortam, b) Donör fazda alkali ve toprak alkali metal iyonlarının da bulunduğu ortam .....	177
Şekil 4.46: Fazlardaki Pb(II) iyonlarının zamana karşı $\ln(\text{Co/Ce})$ değişim grafikleri a) Donör fazda alkali ve toprak alkali metali iyonlarının bulunmadığı ortam, b) Donör fazda alkali ve toprak alkali metal iyonlarının da bulunduğu ortam .....	178
Şekil 4.47: Fazlardaki Pb(II) iyonlarının zamanla değişim grafikleri a) Donör fazda Pb(II) iyonları yanında ağır metal iyonlarının bulunmadığı ortam, b) Donör fazda Pb(II) iyonları yanında ağır metal iyonlarının bulunduğu ortam.....	180
Şekil 4.48: Fazlardaki Pb(II) iyonlarının zamana karşı $\ln(\text{Co/Ce})$ değişim grafikleri a) Donör fazda ağır metali iyonlarının bulunmadığı ortam, b) Donör fazda ağır metal iyonlarının bulunduğu ortam.....	181
Şekil 4.49: Farklı derişimlerde taşıyıcı liganda (TOPO) karşı sulu fazdan organik faza Fe(III) iyonlarının ekstraksiyon yüzdesi. ....	183
Şekil 4.50: Fazlardaki Fe(III) iyon derişiminin farklı ortam sıcaklıkları ile gerçekleştirilen deneyler için zamanla değişim grafikleri a) donör faz, b) organik faz, c) akseptör faz.....	186
Şekil 4.51: MDLM sistemiyle TOPO ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında, farklı ortam sıcaklıklarında gerçekleştirilen deneyler için oluşturulan zamana karşı $\ln(\text{Co/Ce})$ grafiği. ....	187
Şekil 4.52: 288.15-298.15 K sıcaklık aralığında $1/T$ değerlerinin $\ln$ Jamax hızlarına karşılık grafiği .....	188
Şekil 4.53: MDLM sistemiyle TOPO ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında, fazlardaki Fe(III) iyon derişiminin farklı donör faz derişimleri ile gerçekleştirilen deneyler için zamanla değişim grafikleri a) donör faz b) akseptör faz c) organik faz.....	191
Şekil 4.54: MDLM sistemiyle TOPO ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında, farklı donör faz derişimleri ile gerçekleştirilen deneyler için oluşturulan zamana karşı $\ln(\text{Co/Ce})$ grafiği .....	192
Şekil 4.55: Fe(III) iyonlarının MDLM sistemi ile taşınım şeması .....	193
Şekil 4.56: MDLM sistemiyle TOPO ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında, fazlardaki Fe(III) iyon derişiminin farklı akseptör faz derişimleri ile gerçekleştirilen deneyler için zamanla değişim grafikleri .....	195

Şekil 4.57: MDLM sisteminde TOPO ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında, farklı derişimlerdeki akseptör fazlar ile gerçekleştirilen deneyler için zamana karşı $\ln(C_0/C_e)$ grafiği.....	196
Şekil 4.58: MDLM sisteminde TOPO ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında, farklı derişimlerdeki akseptör fazlar ile gerçekleştirilen deneyler için zamana karşı $\ln(C_0/C_e)$ grafiği.....	199
Şekil 4.59: TOPO ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında farklı derişimlerdeki organik fazlar ile gerçekleştirilen deneyler için zamana karşı $\ln(C_0/C_e)$ grafiği.....	200
Şekil 4.60: Fazlardaki Fe(III) iyonlarının zamanla değişim grafikleri a) Donör fazda alkali ve toprak alkali metali iyonlarının bulunmadığı ortam, b) Donör fazda alkali ve toprak alkali metal iyonlarının da bulunduğu ortam .....	202
Şekil 4.61: Fazlardaki Fe(III) iyonlarının zamana karşı $\ln(C_0/C_e)$ değişim grafikleri a) Donör fazda alkali ve toprak alkali metali iyonlarının bulunmadığı ortam, b) Donör fazda alkali ve toprak alkali metal iyonlarının da bulunduğu ortam .....	202
Şekil 4.62: Fazlardaki Fe(III) iyonlarının zamanla değişim grafikleri a) Donör fazda ağır metali iyonlarının bulunmadığı ortam, b) Donör fazda ağır metal iyonlarının da bulunduğu ortam.....	205
Şekil 4.63: Fazlardaki Fe(III) iyonlarının zamana karşı $\ln(C_0/C_e)$ değişim grafikleri a) Donör fazda ağır metali iyonlarının bulunmadığı ortam, b) Donör fazda ağır metal iyonlarının da bulunduğu ortam .....	205



# TABLO LİSTESİ

## Sayfa

Tablo 2.1: Nikel tayini için kütle bölgesinde kalsiyum oksit ve hidroksit türleri ve diğer girişimler.....	53
Tablo 2.2: Standart bir su numunesinde eser elementlerin kantitatif tayini.....	58
Tablo 2.3: Bazı atomların Nu / No değerleri .....	64
Tablo 2.4: Çeşitli karışımlar ve verdikleri sıcaklıklar.....	65
Tablo 2.5: Alev fotometresinde tayin edilebilen elementler.....	67
Tablo 2.6: Absorpsiyon ölçümü için önemli terimler ve semboller.....	69
Tablo 2.7: $n \rightarrow \sigma^*$ geçişleri görülen bazı maddelerin absorpsiyon pikleri ve molar absorptivite ( $\epsilon$ ) değerleri .....	74
Tablo 2.8: Benzenin E <sub>2</sub> ve B absorpsiyon bantlarının süstitüentlere bağlı olarak değişmesi.....	76
Tablo 3.1: Bazı taşıyıcı olarak kullanılan organik ligandların fiziksel ve kimyasal özellikleri .....	92
Tablo 4.1: TNOA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında, fazlardaki Mo(VI) iyon derişiminin farklı sıcaklıklarda zamanla değişim değerleri.....	106
Tablo 4.2: TNOA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneyler için kinetik hesaplama bulguları .....	108
Tablo 4.3: TNOA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında, fazlardaki Mo(VI) iyon derişiminin farklı sıcaklıklarda zamanla değişim değerleri.....	110
Tablo 4.4: TNOA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneyler için kinetik hesaplama bulguları .....	112
Tablo 4.5: TNOA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında, farklı derişimlerde hazırlanan akseptör fazın (Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ) zamanla değişim değerleri .....	116
Tablo 4.6: TNOA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında farklı derişimlerdeki akseptör fazlar ile yapılan deneyler için kinetik hesaplama bulguları .....	119
Tablo 4.7: Donör fazda sadece Mo(VI) iyonlarının bulunduğu ve molibden iyonlarının varlığında alkali ve toprak alkali metal iyonlarının bulunduğu deneyler için fazlardaki Mo(VI) iyon derişiminin zamanla değişim değerleri .....	121
Tablo 4.8: Alkali ve toprak alkali metali iyonları ortamında gerçekleştirilen deneyler için kinetik hesaplama bulguları.....	122
Tablo 4.9: Donör fazda sadece Mo(VI) iyonlarının bulunduğu ve Mo(VI) iyonlarının yanında diğer metal iyonların varlığında fazlardaki Mo(VI) derişiminin zamanla değişim değerleri.....	124
Tablo 4.10: Ağır metal iyonları ortamında gerçekleştirilen deneyler için kinetik hesaplama bulguları .....	125
Tablo 4.11: Mo(VI) iyonlarının seçimli ekstraksiyonunda ağır metallerin akseptör faza geri alım yüzdesi .....	126

Tablo 4.12: MDLM sistemiyle TNOA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında, fazlardaki Cu(II) iyon derişiminin farklı pH'larda zamanla değişim değerleri .....	129
Tablo 4.13: MDLM sistemiyle TNOA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında farklı pH'lardaki donör fazlar ile yapılan deneyler için kinetik hesaplama bulguları.....	130
Tablo 4.14: TNOA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında, farklı sıcaklıklarda fazlardaki Cu(II) iyon derişiminin zamanla değişimi .....	133
Tablo 4.15: TNOA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneyler için kinetik hesaplama bulguları .....	135
Tablo 4.16: TNOA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında, farklı akseptör derişimlerinde fazlardaki Cu(II) iyon derişiminin zamanla değişim verileri. ....	138
Tablo 4.17: TNOA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında farklı derişimlerdeki akseptör fazlar ile yapılan deneyler için kinetik hesaplama bulguları .....	140
Tablo 4.18: Farklı derişimlerde hazırlanan TNOA ile Cu(II) iyonlarının her üç fazdaki derişimlerinin zamanla değişim değerleri.....	142
Tablo 4.19: TNOA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında farklı derişimlerdeki organik fazlar ile yapılan deneyler için kinetik hesaplama bulguları.....	144
Tablo 4.20: TNOA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında, fazlardaki Cu(II) iyon derişiminin farklı aktarım hızlarında zamanla değişim değerleri .....	145
Tablo 4.21: TNOA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında farklı aktarım hızlarında yapılan deneyler için kinetik hesaplama bulguları .....	147
Tablo 4.22: Donör fazda sadece Cu(II) iyonlarının bulunduğu ve Cu(II) iyonlarının varlığında alkali ve toprak alkali metal iyonlarının bulunduğu deneyler için fazlardaki Cu(II) iyon derişiminin zamanla değişim değerleri.....	149
Tablo 4.23: Alkali ve Toprak Alkali metali iyonları ortamında gerçekleştirilen deneyler için kinetik hesaplama bulguları .....	150
Tablo 4.24: Donör fazda sadece Cu(II) iyonlarının bulunduğu ve Cu(II) iyonların yanında diğer ağır metallerin bulunduğu deneyler için fazlardaki Cu(II) derişiminin zamanla değişim değerleri.....	152
Tablo 4.25: Ağır metal iyonları ortamında gerçekleştirilen deneyler için kinetik hesaplama bulguları .....	153
Tablo 4.26: Cu(II) iyonlarının seçimli ekstraksiyonunda ağır metallerin akseptör faza geri alım yüzdeleri .....	154
Tablo 4.27: D <sub>2</sub> EHPA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında, fazlardaki Pb(II) iyon derişiminin farklı sıcaklıklarda zamanla değişimi.....	156
Tablo 4.28: D <sub>2</sub> EHPA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında farklı derişimlerdeki akseptör fazlar ile yapılan deneyler için kinetik hesaplama bulguları .....	158
Tablo 4.29: D <sub>2</sub> EHPA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında, fazlardaki Pb(II) iyon derişiminin farklı akseptör faz derişimindeki zamanla değişim değerleri.....	159

Tablo 4.30: D <sub>2</sub> EHPA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında farklı derişimlerdeki akseptör fazlar ile yapılan deneyler için kinetik hesaplama bulguları .....	161
Tablo 4.31: Farklı derişimlerde hazırlanan organik fazlarda Pb(II) iyonlarının her üç fazdaki derişimlerinin zamanla değişim değerleri.....	163
Tablo 4.32: D <sub>2</sub> EHPA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında farklı derişimlerdeki organik fazlar ile yapılan deneyler için kinetik hesaplama bulguları.....	165
Tablo 4.33: MDLM ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında farklı pH'larında hazırlanan donör Fazın zamanla değişim değerleri.....	168
Tablo 4.34: D <sub>2</sub> EHPA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında farklı pH'lardaki donör fazlar ile yapılan deneyler için kinetik hesaplama bulguları.....	170
Tablo 4.35: D <sub>2</sub> EHPA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında fazlardaki Pb(II) iyon derişiminin farklı sıcaklıklarda zamanla değişim değerleri.....	171
Tablo 4.36: D <sub>2</sub> EHPA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneyler için kinetik hesaplama bulguları .....	173
Tablo 4.37: Donör fazda sadece Pb(II)) iyonlarının bulunduğu ve Pb(II) iyonlarının yanında Alkali ve Toprak Alkali metal iyonları bulunduğu deneyler için fazlardaki Pb(II) İyon derişiminin zamanla değişim değerleri.....	177
Tablo 4.38: Alkali ve toprak alkali metali iyonları ortamında gerçekleştirilen deneyler için kinetik hesaplama bulguları .....	178
Tablo 4.39: Donör fazda sadece Pb(II) iyonlarının bulunduğu ve Pb(II) iyonlarının yanında diğer ağır metal iyonlarının bulunduğu deneyler için fazlardaki Pb(II) iyon derişiminin zamanla değişim değerleri .....	180
Tablo 4.40: Donör fazda sadece Pb(II) iyonlarının bulunduğu ve Pb(II) iyonlarının yanında diğer ağır metal iyonlarının bulunduğu deneyler için ekstraksiyon kinetik verileri.....	181
Tablo 4.41: Ağır metallerin Pb(II) ile seçicilik çalışmalarında transport yüzdeleri .....	182
Tablo 4.42: TOPO ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında, fazlardaki Fe(III) iyon derişiminin farklı sıcaklıklarda zamanla değişim değerleri.....	185
Tablo 4.43: TOPO ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneyler için kinetik hesaplama bulguları .....	187
Tablo 4.44: MDLM sisteminde TOPO ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında fazlardaki Fe(III) iyon farklı akseptör fazın zamanla değişim değerleri.....	190
Tablo 4.45: TOPO ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında farklı donör faz derişimlerinde yapılan deneyler için kinetik hesaplama bulguları .....	190

Tablo 4.46: Fazlardaki Fe(III) iyon derişiminin farklı akseptör faz derişimleri ile gerçekleştirilen deneyler için zamanla değişim bulguları .....	194
Tablo 4.47: TOPO ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında farklı derişimlerdeki akseptör fazlar ile yapılan deneyler için kinetik hesaplama bulguları .....	196
Tablo 4.48: Farklı derişimlerde hazırlanan TOPO ile Fe(III) iyonlarının her üç fazdaki derişimlerinin zamanla değişim bulguları .....	198
Tablo 4.49: TOPO ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında farklı derişimlerdeki organik fazlar ile yapılan deneyler için kinetik hesaplama bulguları.....	198
Tablo 4.50: Donör fazda sadece Fe(III) iyonlarının bulunduğu ve Fe(III) yanında alkali ve toprak alkali metal iyonlarının bulunduğu deneyler için fazlardaki Fe(III) derişiminin zamanla değişim değerleri.....	201
Tablo 4.51: Alkali ve Toprak Alkali Metali iyonları ortamında gerçekleştirilen deneyler için kinetik hesaplama bulguları .....	202
Tablo 4.52: Donör fazda sadece Fe(III) iyonlarının bulunduğu ve demir yanında diğer ağır metal iyonlarının bulunduğu deneyler için fazlardaki Fe(III) derişiminin zamanla değişim değerleri.....	204
Tablo 4.53: Ağır metal iyonları ortamında gerçekleştirilen deneyler için kinetik hesaplama bulguları .....	205

## RESİM LİSTESİ

### Sayfa

Resim 3.1: Kreostat cihazı. ....	93
Resim 3.2: Uv spektrofotometri cihazı. ....	93
Resim 3.3: Peristaltik pompa cihazı.....	93
Resim 3.4: ICP-OES cihazı.....	94
Resim 3.5: Alev fotometri cihazı. ....	94
Resim 3.6: pH ölçüm cihazı. ....	94
Resim 3.7: Sürekli ekstraksiyon sistemi. ....	95

## KISALTMALAR LİSTESİ

<b>TNOA</b>	: Tri-n-oktil amin
<b>TOPO</b>	: Tri-n-oktilfosfin oksit
<b>TEA</b>	: Trietanol amin
<b>D2EHPA</b>	: Di(2-etilhekzil) fosforik asit
<b>D2EHDTPA</b>	: Di(2-etilhekzil)dithiofosforik asit
<b>CYANEX 302</b>	: Bis(2,4,4-trimetilpentil) mono-tiyofosfinik asit
<b>MDLM</b>	: Multi Damlacıklı Sıvı Membran Sistemi
<b>PVDF</b>	: Polyvinilidin diflorür
<b>SLM</b>	: Destekli Sıvı Membran
<b>CYANEX 921</b>	: Trioktil fosfin oksit
<b>ELM</b>	: Emülsiyon Sıvı Membran
<b>Escaid 110</b>	: Distilat (petrol)
<b>ECA 4360</b>	: n- oligo(etilenimino) süksinimid-poliizobutilen
<b>BLM</b>	: Hacimli Sıvı Membran
<b>SPAN 80</b>	: Sorbitan monooleat
<b>CYANEX-301</b>	: Bis (2,4,4-trimetilpentil)dihiyoposfinik asit
<b>EDTA</b>	: Etilen diamin tetra asetik asit
<b>PVDF</b>	: Polyvinilidin diflorür
<b>TIOA</b>	: Tri iso oktilamin
<b>ALİQUAT 336</b>	: Trikaprilmetilamonyum klorür
<b>DEHPA</b>	: Dietil fosforik asit
<b>TOA</b>	: Trioktil amin
<b>HFSLM</b>	: Delikli Lif Destekli Sıvı Membran
<b>PC - 88A</b>	: Di(2-etilhekzil) fosfonik asit
<b>TBP</b>	: Tribütil fosfat
<b>MIBK</b>	: Metil izo-bütil keton
<b>LIX 63</b>	: 5,8-dietil-7-hidroksidodekan-6-on oksim
<b>TOMAC</b>	: Trioktilmetil amonyum klorür
<b>ACORGA M5640</b>	: Salisilaldoksim türevi
<b>WHO</b>	: Dünya Sağlık Örgütü
<b>LM</b>	: Sıvı Membran
<b>PP</b>	: Polipropilen
<b>PTFE</b>	: Politetrafloroetilen
<b>NDSX</b>	: Dağıtıcı Olmayan Çözücü Ekstraksiyonu
<b>PEHFS</b>	: Yalancı-Emülsiyon Delikli Lif Sıyırıcı Dağıtıcı
<b>HFRLM</b>	: Delikli Lifli Yenilenebilir Sıvı Membran
<b>CYANEX 272</b>	: bis(trimetilpentil) fosfinik asit
<b>LIX 984N</b>	: 5-nonil salisilaldoksim ve 2-hidroksi-5-nonil-asetofenon
oksim karışımı	
<b>PAR</b>	: 4-(2-piridilazo)-resorcinol
<b>ICPMS</b>	: İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrofotometresi
<b>ICP</b>	: İndüktif Eşleşmiş Plazma
<b>ICPOES</b>	: İndüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektroskopisi
<b>ETAAS</b>	: Elektrotermal atomik absorpsiyon spektroskopisi
<b>PC-88A</b>	: 2-etilhekzil fosfonik asit
<b>2-ABPH</b>	: Piridin-2-asetaldehid benzoil hidrazon
<b>bis-pODET</b>	: 2,2'-bis(p-oktiloksibenzil) dietilenetriamin

## ÖNSÖZ

Doktora öğrenim hayatım ve tez çalışmalarım süresince bana çok emeği geçen, titiz ve düzenli çalışma konusunda örnek aldığım, engin bilgi birikiminden ve rehberliğinden yararlandığım tez danışmanım saygıdeğer hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Ramazan DONAT'a öncelikle şükranlarımı sunarım. Tez çalışmalarımda bana fazlasıyla katkısı bulunan, desteğini hiç esirgemeyen, görüşleriyle daima katkıda bulunarak çalışmamıza yön veren ve kendisinden mesleğim adına çok şey öğrendiğim hocam Sayın Prof. Dr. Halil CETİŞLİ'ye teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmamda bana her türlü olanağı sağlayan doktora tezime emeği geçen, bilgilerine ve önerilerine başvurduğum hocalarım Sayın Prof. Dr. Hüseyin ENGİNAR, Sayın Prof. Dr. İbrahim EROL ve Sayın Prof. Dr. Sabri ÇEVİK'e ayrı ayrı teşekkürler ederim.

Tez çalışmam sırasında analizlerimi gerçekleştirme ve laboratuvarlarında çalışma olanağı sağlayan Pamukkale Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü ve Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümüne teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Bu tez çalışması Pamukkale Üniversitesi Bilimsel Araştırmaları PAÜBAP 2012FBE077 no'lu proje kapsamında desteklenmiş olduğundan ayrıca teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım süresince, beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan, maddi ve manevi hiçbir fedakârlıktan kaçınmayan eşim Neslihan DURMAZ'a ve kendilerine fazla zaman ayıramadığım halde, varlığıyla bana umut ve çalışma azmi veren oğlum Ömer Yakup DURMAZ ve kızım Zeynep Su Durmaz'a, tüm hayatım boyunca şartlar ne kadar zor olsa da her zaman beni destekleyen ve hiç bir fedakârlıktan kaçınmayan annem Emine DURMAZ'a ve aileme bütün içtenliğimle teşekkürlerimi sunarım.

Eğitim hayatım boyunca bana emeği geçen burada adını sayamadığım herkese teşekkür ederim.

# 1. GİRİŞ

Endüstrideki hızlı gelişmeler ve dünya ekonomisinin bilimi değişik alanlara yöneltme eğilimi bugünlerde çevreye büyük hacimlerde atık su salınmasına sebep olmaktadır (Kislik, 2010). Çevreye salınan atıklarda atık suların temizlenmesi ve tekrar tarımda veya bir başka alanda rahatlıkla kullanımı olmak üzere iki faktör önemlidir. Özellikle atıkların tekrar herhangi bir alanda değerlendirilmesi için atık sudaki kirliliğin tamamen bertaraf edilmesi gerekir.

Atık su giderim metotları fiziksel prosesleri (adsorpsiyon, kum filtrasyonu), kimyasal prosesleri (alüminyum tuzları ilave ederek çökeltme, demir tuzları, polimerik materyaller) ve biyolojik prosesleri (aktif çamur prosesi ve anaerobik sindirim) içine alır. Bu proseslerin kullanımı, bize daha verimli ve farklı araç-gereçlerle kullanım ve içme suyunun elde edilmesini olanak sağlamaktadır. Bununla birlikte toksik seviyede organik bileşiklerle veya ağır metallerle karşılaşıldığında problemle karşılaşılabilir. Bu durum özellikle biyolojik prosesleri olumsuz etkilemektedir. İşte bu tür durumlarda Sıvı Membran prosesleri biyolojik prosesler ve çözücü ekstraksiyonunu da içine aldığı ve aynı zamanda ekstraksiyon maliyetini de azalttığı için daha avantajlıdır (Kislik, 2010).

Sıvı- sıvı ekstraksiyonu teknolojisi sıkça kullanılan bir teknoloji olmasına rağmen, bazı yönleri henüz tam olarak anlaşılamadığından dolayı sıkıntılı görülmektedir. Aşağıda sıvı-sıvı ekstraksiyonunun hangi yönlerden sıkıntılar oluşturduğu kısaca özetlenmiştir.

Ekstraktantlar yönüyle;

- Eski ekstraktantlarla yeni yöntemler uygulanmaktadır.
- Sinerjistik sistemler olmasına rağmen reaktiflerin fiziksel özelliklerini birleştirmeye çalışmaktadır.
- Ekstraktantların bozunması sadece fiziksel prosesi değil aynı zamanda kimyasal prosesleri de etkilediğinden önemli bir sorundur. Bu durum uzun zaman



önce fosforik asit esterleri eldesinde TBP hidrolizinde anlaşılması olmasına rağmen gözardı edildiği görülmektedir. Bozunma olayı sisteme özel bir durum olabileceğinden dolayı her sistem için dikkate alınmalıdır.

- Prosesler sırasında bozunmaları netleştirmek için ekstraktantların kimyasal olarak yeniden elde edilmeleri gerekmektedir.

Seyreltici yönüyle;

- Rollerini çok az anlaşılma ve hangisinin kullanılacağına karar verilirken daha ekonomik olması gözönünde bulundurulmalıdır.

- Ekstraktant, seyreltici ve modifikatörler arasındaki etkileşimleri anlamak için ön çalışmaların yapılması gerekir.

- Ekstraksiyon işleminde reaktifler bozunabilir ve bu durum organik kimyasallar literatüründe yer almaktadır. Örneğin, oksijen varlığında hidrokarbonların kobaltla yükseltgenmeleri yıllardır bilinmektedir.

Sistem yönüyle;

- Gerçek uygulamalarda kullanılan organik fazın sıyrılması ekstraksiyon kadar önemlidir.

- Birçok laboratuvar çalışmalarında gerçek hayatla uyuşmayacak şekilde seyreltik çözeltilerle çalışılmaktadır. Bu durum birçok proses parametrelerini etkilemektedir.

Çevre yönüyle;

- Çevreye organik bileşiklerin salınması durumu sıvı-sıvı ekstraksiyonu için kötü bir imaj oluşturmaktadır,

- Sulu rafinerilerden organik bileşiklerin giderimi,

- Sıvı-sıvı ekstraksiyonunun çevreye ve hayat döngüsüne etkilerinin diğer teknolojilerle karşılaştırılması,

- Çevreye etkileri daha az olan süperkritik sıvıların, membranlar gibi alternatif sistemlere uygulanmasıdır.

Mühendislik yönüyle;

- Kütle transfer hızının daha dikkatli çalışılması ekipmanların daha iyi dizayn edilmesini sağlar. Buna sadece kimyasal işlemlerin değil gerçek sistemlerde maddenin difüzyon hızları da dahildir.

- Büyük faz oranlarında ekstraksiyon olasılığı,

- Gerçek çözeltilerde arayüzdeki safsızlıkların ekstraksiyona nasıl etki ettiği,

- Bozunma ürünlerinin proses parametrelerini etkilemesi ve bu yüzden belli bir süre sonra sistemde bazı problemlerin çıkması,

- Sistemin optimum şartlarının belirlenmesi için daha iyi karıştırma kontrolünün sağlanması,

- Ayrılma ve köpük oluşumu problemlerini en aza indirmek için kinetik karıştırma zamanının ayarlanması,

- Aynı ekipmanın kullanıldığı gerçek çözeltilerle çalışılması (Aguilar ve Cortina, 2008) gibi problemlerin göz önünde bulundurulması gerekmektedir.

Sıvı-sıvı ekstraksiyonuyla ilgili çalışmalar son zamanlarda artmış olup, özellikle sıvı membranların tüm bu soru işaretlerine rağmen diğer yöntemlere göre daha verimli ve pratik olduğu sonucu birçok çalışmada vurgulanmıştır.

Marchese ve ark., (1995), taşıyıcı ligand olarak TNOA kullanarak, destekli sıvı membran tekniği ile Co(II), Ni(II) ve Cu(II) iyonlarının ekstraksiyonu üzerinde çalışmışlardır. Donör fazda HCl çözeltisi kullanılmış olup, HCl'nin konsantrasyonu azaldığında Co(II) iyonlarının yanında Cu(II) iyonlarının ayrılma faktörünün yükseldiği sonucuna varmışlardır.

Akhond ve ark., (1997), sıvı membran tekniği ile Pb(II) iyonlarının seçici giderimini organik taşıyıcı olarak aza-18-krown-6 and palmitik asit kullanarak

yapmışlardır. Çalışmaları sonucunda Pb(II) iyonlarını %89.10 verimle taşımışlar, sıvı membran ile akseptör fazın doğasının ve kompozisyonunun taşıma üzerine önemli etkisi olduğunu tespit etmişlerdir.

El-Reefy ve ark., (1997), uranyum ve toryumu sıvı membran tekniği ile besleme çözeltisinde nitrik asit, organik ligant olarak 0.10 M TOPO kullanarak ayırmışlardır. U(VI), Th, Zr ve Fe(III) elementlerinin 0.10 M'lık HNO<sub>3</sub> çözeltisinden ekstraksiyon yüzdelerini (%E) sırasıyla 98, 78, 85 ve %85 olarak bulmuşlardır. Aynı zamanda U(VI) ve Th'un 0.10 M sodyum sitrat çözeltisiyle organik fazlarından ayrılacaklarını gözlemlemişlerdir.

Mahmoud ve ark., (1997), Mo(VI) iyonlarını öncelikle asidik çözeltiden alkali çözeltiliye LIX 63 ve alkali çözeltiliden TOMAC organik taşıyıcılarını kullanarak, SLM yöntemi ile taşımışlardır. Sonrasında ise Mo(VI) iyonlarını 1.00x10<sup>-3</sup>M'lık HNO<sub>3</sub> çözeltisinden 1.00 M'lık NaOH çözeltisine LIX 63/seyretilik NaOH çözeltisi/TOMAC çift katlı membran ile ekstrakte etmişlerdir.

Alguacil ve Alonso, (2000), tarafından yapılan çalışmada organik fazdan Fe(III) iyonlarının geri alımı SLM sistemi kullanılarak, 0.26 M Cyanex 921 organik taşıyıcısı ve 2.00 M NaCl tarafından yapıлып, başarılı olduğu gözlenmiştir. Fe(III) iyonlarının ekstraksiyonu için farklı derişimlerdeki (0.20, 0.80 ve 2.00 M) HCl çözeltileri kullanılmışlar ve derişim arttıkça geri alımının daha hızlı olduğunu (en yüksek ekstraksiyonun 2.00 M HCl'de) tespit etmişlerdir.

Basualto ve ark., (2003), Mo(VI) iyonlarının sıvı membran sistemi ile ekstraksiyonu üzerine çalışmış ve taşıyıcı ligant olarak TNOA kullanmışlardır. Maksimum ekstraksiyon yüzdelerini donör fazda sülfürik asit ve pH: 2.00 kullanılırken, akseptör fazda ise Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (pH:11.00'den fazla) kullanıldığında, organik fazda kullanılan kerozen içindeki TNOA'nın derişiminin ise 2.00x10<sup>-2</sup> mol/L şeklinde olduğunda elde etmişlerdir. Mo(VI) iyonları destekli sıvı membran sistemi yardımıyla akseptör fazda Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> kullanılarak taşımışlar ve elde edilen sonuçlara göre maksimum taşımayı 1.00 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> kullanarak elde etmişlerdir. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> derişimi arttıkça molibden iyonlarının akseptör faza geçme yüzdelerinin de arttığını gözlemlemişlerdir.

El-Reefy ve ark., (2003), farklı sulu atık çözeltilerden uranyum, toryum, kobalt, bakır, kurşun ve kadmiyum gibi tehlikeli elementlerin uzaklaştırılması için 4 sıvı emülsiyon membran sistemi (ELM) kullanmışlardır. Öncelikle bu sistemlerin kullanımı için uygun şartlar belirleyip, sulu atık çözeltilerden tehlikeli kirleticilerin uzaklaştırılması için ELM potansiyelleri kullanmışlardır.

Alguacil ve ark., (2004), Au(I) (siyanür ortamda) ve Au(III)'ün (klorür ortamda) ince tabaka destekli sıvı membran tekniğiyle taşınması sırasında taşıyıcı olarak Cyanex® 921 ve çözücü olarak ksilen kullanılmışlardır. Au(I)'i alkalın pH değerlerinde taşımışlar ve sulu çözeltideki lityum tuzlarının bulunması taşınmayı arttırdığını tespit etmişlerdir. Klorür tarafında, taşıyıcının başlangıç HCl konsantrasyonunun artırılmasıyla geçirgenliğini düşürerek Au(III)'ü taşıdığını bulmuşlar ve siyanür tarafı ise pH: 6-11 iken sulu çözelti fazında pH: 10.50 olarak tasarlamışlardır. Ayrıca Au(I) ve Au(III)'ün nicel analizleri için atomik absorpsiyon spektrofotometresi kullanılmışlardır.

Bukhari ve ark., (2004), Co(II)'in taşınmasında taşıyıcı olarak sikloheksanon içinde TEA, propilen hidrofobik mikrogözenekli film tabakasıyla desteklemiştir. Co(II) iyonları için, HCl (besleme çözeltisindeki) ve TEA'nın (membrandaki) konsantrasyonlarının etkileri araştırmışlardır. Besleme çözeltisindeki Co(II) iyonunun konsantrasyonundaki artış  $4.21 \times 10^{-4}$ - $25.31 \times 10^{-4}$  mol.dm<sup>-3</sup>, 0.10 M HCl ve 3.75 M TEA da akış hızında da artışa  $3.79 \times 10^{-4}$ - $21.08 \times 10^{-7}$  mol/m<sup>2</sup>s sebep olduğunu tespit etmişlerdir. HCl konsantrasyonundaki artışla (0.10-1.00), H<sup>+</sup> iyon konsantrasyonunun artırılmasının akış hızını etkilediğini belirlemişlerdir (1.00 M HCl'de maksimum akış hızı  $8.19 \times 10^{-7}$  mol/m<sup>2</sup>s). Membrandaki TEA konsantrasyonundaki artış kobalt iyonları akışını 3.75 M TEA'da  $8.19 \times 10^{-7}$  mol/m<sup>2</sup>s'a arttırdığını gözlemlemişlerdir. Konsantrasyondaki fazla artış ise sıvı membranın vizkozitesini arttırdığı için metal iyonlarının akış hızını azalttığını vurgulamışlardır. Co(II) iyonlarının taşınmasındaki en uygun koşulları 1.00 M HCl (besleme çözeltisi) ve 3.75 M TEA (membran) şeklinde olduğunu ve TEA moleküllerinin, Co(II) iyonlarıyla LH·CoCl<sub>3</sub> ve (LH)<sub>2</sub>·CoCl<sub>4</sub> şeklinde taşındığını belirtmişlerdir.

Ribeiro ve ark., (2004), sülfürik likördeki, kobalt-nikel ayrılması için sıvı surfaktant membran uygulamasında, taşıyıcı olarak Cyanex 302'yi kullanarak

incelemişlerdir. Ni/Co konsantrasyon oranını, 3:1 oranında olacak şekilde hazırlamışlardır. Seyreltici olarak Escaid 110 ve surfaktant olarak ECA 4360 kullanmışlardır. Bu sistem için pH etkilerini, dış faz iyonik kuvvetini ve sıcaklık parametrelerini incelemişlerdir.

Marchese ve ark., (2004), Mo(VI) iyonlarını  $2.0 \times 10^{-2}$  M TNOA ile destekli sıvı membran tekniği kullanarak, taşımışlardır. Deneylerde donör fazda  $1.00 \times 10^{-3}$  M Mo(VI) iyonları kullanıp, pH'nı 2.00 ile 5.00 arasında tutmuşlardır. Akseptör fazda ise sodyum karbonat ile pH'ı 11.50 olarak ayarlamışlardır. Sıvı membranda TNOA derişimi arttıkça ekstraksiyon verimi de artmıştır. Fakat aşırı artışının organik filmin viskozitesini arttırdığından, difüzyon hızını düşürdüğünü tespit etmişlerdir.

Kazemi ve ark., (2005), Pb(II) iyonlarının BLM yöntemiyle organik taşıyıcı olarak benzilaza-12-krown-4 ve oleik asit kullanılarak seçici giderimi üzerine çalışmışlardır. Akseptör fazda  $S_2O_3^{2-}$  iyonları varlığında %95 verimle Pb(II) iyonlarını 150 dakikada taşımışlardır.

Pospiech ve ark., (2005), yaptıkları çalışmada Fe(III) iyonlarını Mn(II), Ni(II), Co(II) ve Cu(II) iyonlarının klorürlü çözeltilerinden ayırmak için TBP organik ligantını kullanmışlardır. Bu çalışmada çözücü ekstraksiyonu ve polimer içeren membran tekniklerinden yararlanmışlardır. Çalışmalar sonucunda çözücü ekstraksiyonu yöntemi ile 3.60 M TBP kullanılarak, Fe(III) iyonlarını %99.8 oranında ekstrakte ederlerken, diğer metal iyonlarının ise çok küçük oranlarda Fe(III) iyonları ile birlikte taşındığı sonucuna ulaşmışlardır.

Resina ve diğ., 2006, taşıyıcı olarak D<sub>2</sub>EHPA ve D<sub>2</sub>EHDTPA kullanarak Zn(II), Cd(II) ve Cu(II) iyonlarının organik-inorganik Hibrit Membran metoduyla seçimli olarak ayrılmaları çalışmalarını yapmışlardır. Membranları sol-jel katkılı selüloz triasetat ve polisiloksandan hazırlamışlardır. Zn(II), Cd(II) ve Cu(II) iyonlarının D<sub>2</sub>EHPA ile taşınmasında Cd(II) ve Cu(II) donör fazda kalırken sadece Zn(II) iyonlarının akseptör faza geçtiğini tespit etmişlerdir. D<sub>2</sub>EHDTPA ile taşınmalarında ise Zn(II) ve Cd(II) iyonları beraber akseptör faza geçerlerken, Cd(II) iyonlarının biraz daha hızlı geçtiklerini tespit etmişlerdir.

Sabry ve ark., (2007), Pb(II) iyonlarını Emülsiyon Sıvı Membran Tekniği ile organik taşıyıcı olarak D<sub>2</sub>EHPA, emulsifier olarak span 80 ve sıyırıcı olarak sülfürik asit kullanarak taşımışlardır. ELM kararlılığını ve Pb(II) giderimini etkileyen parametreleri: emülsifikasyon hızı (1000-3000 rpm), emülsifikasyon zamanı (5-30 dk) ve yüzey aktif madde konsantrasyonu (%2-12 v/v) olarak belirlemişlerdir. Optimum koşullarda kurşun(II) iyonları giderimini %99-99.50 olarak elde etmişlerdir.

Bhattacharyya ve ark., (2008), propilen (PP) delikli lif destekli sıvı membranları kullanarak, üç değerlikli aktinitleri, Am<sup>3+</sup> ve lantanitleri (La<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>, Ho<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup> and Lu<sup>3+</sup>) ayırma yada taşıma davranışlarını araştırmışlardır. Taşıyıcı olarak n-dodekan içinde çözülmüş Cyanex-301 kullanılmışlar ve bu çalışmadan üç değerlikli aktinitlerin taşınma hızının, üç değerlikli lantanitlere göre daha hızlı olduğunu tespit etmişlerdir. Besleme çözeltisini sülfanilik asit, sodyum nitrat ve EDTA çözeltileri (pH: 3.50) karışımından hazırlanmışlar ve sonuçta trivalent aktinitlerin, lantanitlerden yüksek oranda ayrılmış olduğunu bulmuşlardır. Örneğin Am<sup>3+</sup>'ün, 500 mL besleme çözeltisi kullanılarak, 10 dakikada %90 oranında ayrıldığını ve taşıma hızlarının taşıyıcı konsantrasyonunda etkili bir parametre olduğunu belirtmişlerdir. Yüksek dekontaminasyonun (arıtma faktörü), bu metodun gerçek atık sulu çözeltilere uygulanabileceğini gösterdiğini vurgulamışlardır.

Alaguraj ve ark., (2009), Cu(II) iyonlarını besleme suyundan emülsiyon sıvı membran tekniği kullanarak ayırmışlardır. Sıvı membranı hazırlarken, taşıyıcı olarak Alamine, yüzey aktif madde olarak Span-80, organik çözücü olarak ise kerosen kullanmışlardır. Besleme çözeltisinde pH: 8.00, sıyırıcı faz olarak ise H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kullanılarak pH: 1-2'ye ayarlamışlardır. Deneyleri 30°C'ta gerçekleştirmişler ve deneyleri farklı Cu(II) konsantrasyonu, besleme ve sıyırıcı çözeltilerinin farklı pH'ları, yüzey aktif madde konsantrasyonu gibi farklı parametreler üzerinden gerçekleştirmişlerdir. Daha sonra Cu(II)'nin nicel olarak analizi için atomik absorpsiyon spektrofotometresini kullanılmışlardır. Deneyler sonucunda yüzey aktif madde miktarı arttıkça metal taşınımı miktarının azaldığını bulmuşlar ve bunun sebebinin arayüzey direncinin artması olarak açıklamışlardır. pH:8.00, TNOA konsantrasyonu 4.00%(v/v), Span 80 konsantrasyonu 5.00%(v/v) parametrelerinde

en yüksek transport yüzdelerini elde etmişler ve organik fazdaki ligant derişimi arttığında Cu(II) iyonlarının taşınım hızının arttığını belirtmişlerdir.

Kadous ve ark., (2009), yaptıkları çalışmada D<sub>2</sub>EHPA/TOPO karışımını ve destekli sıvı membran tekniğini kullanarak, U(VI)'yı ekstrakte etmişlerdir. Çalışmada PVDF membran desteğinde, D<sub>2</sub>EHPA ve TOPO beraber kullanmışlardır. İyonik kuvvet, karıştırma hızı ve ekstraksiyon süresi parametreleri çalışmışlardır. Membran kalınlığının geçirgenlik ve uranyumun ekstraksiyon verimi üzerine etkisini araştırmışlardır. Tek membran ve iki membranlı SLM sistemleriyle karşılaştırmalı olarak 23 tam faktoriyel tasarımı en iyi geri kazanım prosedürlerini elde etmek için gerçekleştirmişlerdir. U(VI)'nın geri kazanımı niceldir ve iki membranlı destekli sıvı membranların daha etkili olduğunu gözlemlemişlerdir. Tuz olarak potasyum nitrat, 1/20 oranında CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> içinde D<sub>2</sub>EHPA/TOPO karışımından membran hazırlayarak, en iyi sonuçlar 180 rpm karıştırma hızında, 1.00 M'lık KNO<sub>3</sub> tuz kullanılmasıyla elde etmişlerdir.

Kumbasar, (2009), Cr(VI) iyonlarının emülsiyon sıvı membran yöntemiyle çok bileşenli asidik çözeltilerden ekstraksiyonu için organik ligant olarak olarak trioktilfosfinoksit (TOPO) kullanmışlardır. Karışım hızı, sıyırıcı faz türü ve konsantrasyonu, surfaktant ve ekstraktant konsantrasyonu, membran fazın hacminin sıyırıcı faz hacmine oranı gibi parametreleri incelemişlerdir.

Mortaheb ve diğ., 2009, emülsiyon sıvı membran tekniğini kullanarak Cd(II) iyonlarının TIOA organik taşıyıcısı ile emülsiyon fazının kararlılığı için poliamin tipi surfaktant kullanarak atık sulardan transferini çalışmışlardır. Optimum taşıyıcı konsantrasyonunu 0.04 M TIOA olarak bulurlarken, akseptör fazın H<sup>+</sup> konsantrasyonu arttığı ve donör fazın pH'sı arttığı taşıma verimliliğinin arttığını tespit etmişlerdir.

Güell ve ark., (2010), arsenik türlerinin destekli sıvı membran ve taşıyıcı ligant olarak Aliquat 336'yı kullanılarak, taşınmasını gerçekleştirmişlerdir. Organik çözücü olarak, dodekan ve dodekanol çözeltileri karışımını kullanarak As(V) iyonlarını 0.10 M HCl ile geri almışlardır. Ayrıca As(V) ve As(III) iyonlarını SLM tekniğiyle farklı kinetik davranışlarından yararlanarak, ayırmışlardır. As(V) ve As(III) iyonlarını

pH:13.00'te %4'lük dodekanolle desteklenmiş dodekan içerisindeki Aliquat 336 ile ekstrakte etmişlerdir.

Minhas ve ark., (2010), Pb(II) iyonlarını hacimli sıvı membran tekniği ile organik ligant olarak calix[6]arene hexaester kullanarak taşımışlardır. Çalışmada çözücü türü, organik taşıyıcı derişimi, sıcaklık ve karıştırma hızı parametrelerinin Pb(II) iyonlarının taşınması üzerine etkilerini incelemişlerdir. Çözeltilerin membrana giriş hız sabitleri ve membrandan çıkış hız sabitleri organik taşıyıcı konsantrasyonu ve karıştırma hızı arttıkça artarken, sıcaklık artışıyla azaldığını gözlemlemişlerdir. Kurşun ekstraksiyonunu % 80.10 verimle gerçekleştirmişlerdir.

Altın ve ark., (2011), kadmiyumun seçici olarak atık sulardan ayrılmasının çok önemli olduğunu, çünkü kadmiyum toksik olduğu için çevreyi ve insan sağlığını tehdit ettiğini vurgulamışlardır. Bu çalışmada taşıyıcı olarak Aliquat 336, organik çözücü olarak toluen, besleme çözeltisinde kadmiyum klorür ve pH ayarlamaları için HCl ve NaOH, sıyırma fazında ise EDTA kullanmışlardır. Destek olarak ise PVDF membranından yararlanırlarken, besleme çözeltisinde  $4.40 \times 10^{-4}$  M Cd(II) iyonu kullanmışlardır. Besleme çözeltisi 2.00 M HCl, taşıyıcı konsantrasyonu 0.10 M Aliquat 336, sıyırma fazında 0.06 M EDTA, besleme ile sıyırma fazının akış hızı sırasıyla 50 mL/dk ve 80 mL/dk şeklinde iken maksimum ekstraksiyonu gerçekleştirmişlerdir. Bu koşullar altında Cd(II)'u %82 oranında taşımışlardır. Nicel analizler için Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresinden yararlanmışlardır.

Benomar ve ark., (2011), bu çalışmada tuzlu sulardaki kurşunu tayin edebilmek için yeni bir sıvı membran metodu geliştirmeyi amaçlamışlardır. Bu yeni metotta önderiştirmeden sonra hacimli sıvı membran sistemiyle ICP-MS ile kurşun miktarını belirlemişlerdir. Sistemle analit iyonlarını asidik sıyırma fazında önderiştirme yapıp ve taşımışlardır. Taşıyıcı olarak kerosende çözülmüş DEHPA, sıyırıcı fazda nitrik asit, sulu fazda ise 35 mg/L NaCl ve 1 mg/L Pb(II) iyonu kullanmışlardır. En uygun şartları: pH: 4.70,  $8.00 \times 10^{-2}$  M asetat tampon çözeltisi,  $7.00 \times 10^{-2}$  M DEHPA ve alıcı fazda 0.23 M HNO<sub>3</sub> olarak belirlemişler ve bu şartlarda %93.80 verimde ekstraksiyon gerçekleştirmişlerdir.

Chang ve ark., (2011), Cu(II)'nin soya yağı temelli hacimli sıvı membranla kinetik çalışmalarını içeren bir çalışmadır. Burada besleme çözeltisini 50-500 mg/L



konsantrasyonları arasındaki  $\text{Cu}^{+2}$  iyonu, 250 mg/L  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ve tampon çözelti (pH:4.46) olarak hazırlamışlardır. Ayrıca tampon çözeltiyi 0.10 M asetik asit/asetat iyonundan, akseptör fazını 1.50 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ve membran fazını ise belli miktar soya yağı, 87.88 mg/L  $\text{D}_2\text{EHPA}$  ile 60 mg/L TBP kullanarak hazırlamışlardır. Tepkime kabı sıcaklığı ise  $40^\circ\text{C}$ 'dir.  $\text{Cu}(\text{II})$  iyonları konsantrasyonları donör ve akseptör çözeltisinden 0.50 mL alınarak atomik absorpsiyon spektrofotometresinde tayin emişler ve  $\text{Cu}(\text{II})$  iyonlarının BLM'deki performansı farklı konsantrasyonlar ve farklı sıcaklıklar ( $27-43^\circ\text{C}$ ) için değerlendirmişlerdir. Ekstraksiyon hızının donör fazındaki farklı  $\text{Cu}(\text{II})$  iyonları konsantrasyonundan ve sıcaklıklardan etkilenmediğini, akseptör fazının hızının ise donör fazındaki azalan  $\text{Cu}(\text{II})$  iyonlarının konsantrasyonu ve artan sıcaklık ile arttığı sonucuna ulaşmışlardır. Tüm durumlarda ekstraksiyon hız sabiti, sıyırma fazından büyük çıkmıştır. Ekstraksiyon ve sıyırma için aktivasyon enerjisi sırasıyla 10.36 ve 80.90 kJ/mol olarak bulduklarından dolayı ekstraksiyonun difüzyon kontrollü, organik fazdan akseptör faza geri alımı ise kimyasal kontrollü olduğu sonucuna ulaşmışlardır. Kerosenli sıvı membran ile soya yağlı sıvı membran arasındaki farklılığı şu şekilde özetlemişlerdir; soya yağı:  $k_1(\text{f}):1.94 \text{ sa}^{-1}$ ,  $k_2(\text{s}): 0.11 \text{ sa}^{-1}$ ; kerosen:  $k_1: 1.73 \text{ sa}^{-1}$ ,  $k_2: 0.13 \text{ sa}^{-1}$ .

Mousavi ve ark., (2011), yaptıkları çalışmada emülsiyon sıvı membran sistemi ile  $\text{As}(\text{V})$ 'in ekstraksiyonu üzerinde çalışmışlardır. Besleme çözeltisinin hazırlanmasında sülfürik asit, sıyırma fazında ise sodyum sülfat, emülgatör olarak span 80 ve taşıyıcı olarak parafinde çözünmüş Cyanex 921 kullanmışlardır. Arseniğin nicel analizinde atomik absorpsiyon spektrofotometresinden yararlanmışlar, karıştırma hızı: 500 rpm, 1.50 M sülfürik asit, 1.50 M sodyum sülfat ve 0.10 M Cyanex 921'in 3.00 mL kerozende çözünmüş hali kullanılarak en iyi sonuçları elde etmişlerdir.

Singh ve diğ., (2011), BLM sistemi ile  $\text{Cu}(\text{II})$ ,  $\text{Ni}(\text{II})$  ve  $\text{Zn}(\text{II})$  iyonlarının taşınımında taşıyıcı ligant olarak  $\text{D}_2\text{EHPA}$  kullanarak, eş zamanlı olarak ekstraksiyon çalışmalarını yapmışlardır. Yaptıkları çalışmalar sonucunda  $\text{D}_2\text{EHPA}$ 'nın  $\text{Cu}(\text{II})$ ,  $\text{Ni}(\text{II})$  ve  $\text{Zn}(\text{II})$  iyonlarını taşımak için iyi bir organik ligant olduğunu, bu üç metal iyonlarının geri alım verimlerinin ise sırasıyla 95.80, 95.00 ve %98.80 olarak bulmuşlardır.

Ahmad ve ark., (2012), bu çalışmada Cd(II) iyonlarının emülsiyon sıvı membran kullanılarak taşınması üzerinde durmuşlardır. Membran fazında organik çözücü olarak kerosen ve taşıyıcı olarak TOA, besleme çözeltisinde kadmiyum klorür çözeltisi ve pH ayarlamaları için HCl ve NaOH, sıyırma fazında amonyak, yüzey aktif madde olarak Span 80 kullanmışlardır. Emülsiyon zamanı, yüzey aktif madde konsantrasyonu, taşıyıcı konsantrasyonu, membranın iç faza hacimsel oranı gibi parametreler üzerinde çalışmışlardır. Ayrıca geçirgenlik prosesinde emülsiyon çapının uzunluğu üzerinde durmuşlar ve çalışmalar sonucunda emülsiyon çapı (0.878-2.46)  $\mu\text{m}$  aralığında olduğu tespit edilmiştir. En yüksek oranda taşıma 0.493 mg Cd/mL kullanılarak elde edilmiştir.

Khaoya ve Pancharoen, (2012), Batarya sanayisinde kullanılan atık sulardan Pb(II) iyonlarının giderimi için HFSLM sistemini kullanmışlardır. Çalışmada HFSLM sisteminde organik ligant olarak, 0.12 M D<sub>2</sub>EHPA, donör fazda pH'sı H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile 3.00'e ayarlanmış atık kurşun çözeltisi, akseptör fazda ise 0.25 M HNO<sub>3</sub> çözeltisini kullanarak, Pb(II) iyonlarını %99.40 oranında ekstrakte etmişlerdir.

Rehmana ve ark., (2012), Ag(I) iyonlarını besleme çözeltisinden sıyırma fazına TDDA ile hazırlanmış destekli sıvı membranla taşımışlardır. Membran hazırlanırken TDDA'yı sikloheksanda çözmüşler, besleme çözeltisinde gümüş nitrat ve nitrik asit, sıyırma fazında ise amonyak çözeltisi kullanmışlardır. Deneyler besleme çözeltisindeki H<sup>+</sup> derişimi, farklı TDDA konsantrasyonları, membran kalınlığı ve sıyırma fazı kompozisyonu gibi parametreler göz önüne alarak gerçekleştirmişlerdir. En iyi sonuçları besleme çözeltisinde 0.75 M HNO<sub>3</sub>, membran fazında 0.78 M TDDA (sikloheksanda çözünmüş) ve akseptör fazda 1.00 M NH<sub>3</sub> kullanıldığında elde etmişlerdir.

Suren ve ark., (2012), düşük seviyeli sentetik çözeltilerden Pb(II)'nin ayrılması için deneysel bir araştırma ve matematiksel modelleme yapmışlardır. Transport için delikli lif destekli sıvı membran sistemi, taşıyıcı olarak ise toluende çözülmüş D<sub>2</sub>EHPA kullanmışlardır. Deneyleri D<sub>2</sub>EHPA konsantrasyonu, çeşitli sıyırma fazları (distile su, HNO<sub>3</sub>, HCl ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), sıyırma fazı konsantrasyonları, sıyırma ve besleme çözeltilerinin akış hızları, kurşun içeren çeşitli çözeltiler (Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ve PbCl<sub>2</sub>) gibi birçok değişkenler kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Çalışmalar sonucunda bu membran sisteminin besleme çözeltisindeki Pb(II)

derişimini 0.20 mg/L'in altına indirdiğini tespit etmişlerdir. En iyi sonuçları ise  $3.00 \times 10^{-2}$  M D<sub>2</sub>EDPA ve 0.90 M HCl kullanarak elde etmişlerdir.

Ağır metallerin çevreye ve insan sağlığına vermiş olduğu zararlar nedeniyle seçimli olarak ayrılması ve arıtılması işlemleri endüstride çok önemlidir. Metal madenciliğinden kaynaklanan ağır metalleri içeren atıkların çevremize olumsuz etkileri göz önüne alındığında, sıvı membran tekniği ile sulu çözeltilerden ağır metal iyonlarının ayrılmasına ve geri kazanılmasına yönelik tekrarlanabilir, hızlı ve yüksek verimli çalışmaların yapılması endüstride önem taşımaktadır.

Literatürdeki mevcut bilgiler ışığı altında bu doktora tez çalışmasında; ayırma ve saflaştırma tekniklerinden biri olan MDLM tekniği ile;

- Sulu çözeltilerden Mo(VI), Pb(II), Cu(II) ve Fe(III) iyonlarının taşıyıcı ligandlar kullanarak geri kazanılması,
- Kullanılan sistemimizde yukarıda verilen metal iyonlarının taşıyıcı ligandlarla taşınım mekanizmasının aydınlatılması,
- MDLM sisteminde donör, organik ve akseptör fazlardaki metal iyonlarının taşınımında kompleks oluşum türlerinin belirlenmesi,
- Metal iyonlarının taşınımında etkili olan parametrelerin ve optimum şartların belirlenmesi, ayrıca kullanılan diğer sıvı membran sistemleriyle (BLM, ELM, SLM) karşılaştırılması,
- Mo(VI), Pb(II), Cu(II) ve Fe(III) iyonlarının taşınımında belirlenen optimum şartlardaki çalışılan metal iyonlarının ayrı ayrı diğer ağır metal iyonlarının yanısıra alkali ve toprak alkali metallerin varlığında taşınım mekanizmasındaki etkilerinin nasıl olduğunun belirlenmesi, amaçlanmıştır.

## 2. GENEL BİLGİLER

### 2.1 Ağır Metaller

#### 2.1.1 Molibden

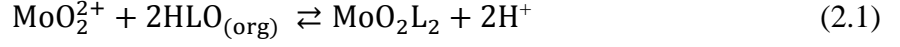
Molibden endüstride çok önemli bir elementtir. Modern teknolojiye birçok uygulaması olduğundan dolayı, en önemli metaller arasındadır (Mahmoud ve diğ., 1997). Örneğin, korozyona ve ısıya dayanıklı alaşımların üretiminde molibden önemli rol oynamaktadır. Diğer taraftan, hafriyat makinelerinin önemli bir bileşeni ve ham petrolün rafinerasyonunda kullanılan hidrosülfürleştirme katalizörünün temel bileşenidir. Molibden bileşikleri pigment ve duman bastırıcı olarak kullanılırken, elementin kendisi ise bitkilere önemli bir mikrobesein olarak verilir ve toprağa yapay olarak eklenir (Ojo ve Ajayi, 2013). Molibdenin en önemli kaynağı bakır madenciliğinin en değerli yan ürünü olan molibdenittir ( $\text{MoS}_2$ ) (Basualto ve diğ., 2003)

Molibden yatakları Mısır'daki batı çöllerinin kuzey kısmındaki başlıca dört yerde bulunurlar (Gebel Qattar, Ebu Merve, Ebu Harba ve Ümmü Disi) ve son olarak da Mısır'da güneydoğu çöllerindeki Wadi Sikait'te metamorfik kumtaşı benzeri uranyum depozitlerinde molibdenit bulunmuştur (Lasheen ve diğ., 2014).

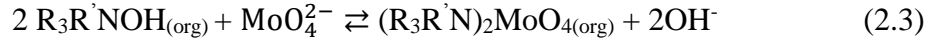
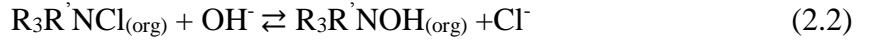
Hidroksilasyon reaksiyonlarındaki enzimler gibi birçok enzimdeki rollerinden dolayı, molibden gerekli elementlerden kabul edilir. Eksikliğinde ne gibi sorunlar olabileceği tam olarak anlaşılamamasına rağmen, molibden toksisitesi fizyolojik bakır eksikliğine neden olur ve dumanının solunması ile solunum semptomları oluşabilir (Agreda ve diğ., 2011).

$\text{Mo(VI)}$  iyonları sulu çözeltide farklı formlarda yer alırlar. Mono katyonik formu olan  $\text{MoO}_2^{2+}$  asidik ortamda, bazı anyonlarla kompleks türleri ise daha yüksek asidik ortamlarda bulunurlar. Polimolibdat iyonları ise zayıf asidik ortamda yer

alırken, Mo(VI) iyonları alkali ortamda  $\text{MoO}_4^{2-}$  formunda bulunur. Mo(VI) iyonları LIX 63 ile asidik ortamda aşağıdaki denge reaksiyonunu verir:



TOMAC anyon-değişim karakteristiğine sahiptir ve Mo(VI)'nın anyonik formlarının ekstraksiyonunda önemli rol oynamaktadır.  $\text{MoO}_4^{2-}$  iyonları seyreltik NaOH çözeltili ortamda TOMAC ligantı tarafından ekstraksiyonunun yüzdesi çok yüksektir fakat derişik NaOH ortamında ekstraksiyon yüzdesi oldukça düşüktür. Mo(VI) iyonlarının TOMAC tarafından alınması anyonik-değişim reaksiyonları aşağıdaki gibidir;

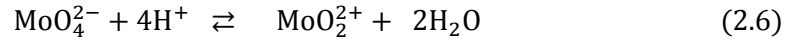
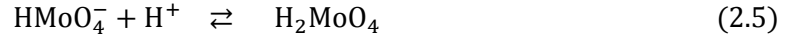


Burada  $\text{R}_3\text{R}'\text{NCl}$ , TOMAC'tır (Mahmoud ve diğ., 1997).

Mo(VI) iyonlarının taşınma verimliliği donör faz çözeltisinin pH'na bağlıdır. Donör fazın pH'ı azaldıkça Mo(VI) iyonlarının taşınma verimliliği de artar. Bu durumun sebebi Mo(VI) iyonlarının sulu çözeltinin asitliğinin artmasıyla  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{HMoO}_4^-$ ,  $\text{H}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{MoO}_2^{2+}$  sırasıyla aldığı formlardır (Marchese ve diğ., 2004).

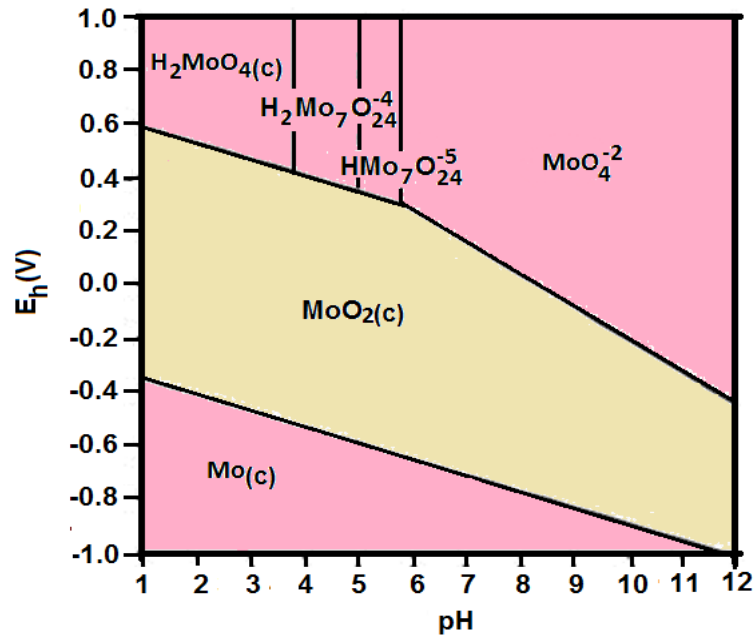
Molibden metalinin sulu çözeltisinde birçok yükseltgenme basamağı olduğundan dolayı, molibdenin kimyasının anlaşılması biraz zordur. Molibdenin en kararlı hali hekzavalent (+6 değerlikli) halidir ve bu yüzden Mo(VI) hidrolize olabilmesi için poliheteroasit oluşturma eğilimindedir. Sulu çözeltisinde birçok tür olduğundan, hepsini teşhis etmek kolay değildir. Sulu çözeltideki molibden iyonlarının üstünlüğü çözeltinin pH'na, iyonik güce, metal konsantrasyonuna ve diğer faktörlere bağlıdır. Örneğin, düşük pH'ta molibden sadece pozitif iyonlar oluştururken, polimolibdat anyonları pH'sı 3.00'den büyük olduğunda oluşurlar. Şekil 2.1'deki, molibden türlerinin pH aralıkları  $1.00 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  metal konsantrasyonuna sahiptir (Sakai ve diğ., 1959; Sato ve diğ., 1987; Basualto ve diğ., 2003). Şekil 2.1'de görüldüğü gibi, molibden bazik sulu çözeltide  $\text{MoO}_4^{2-}$  halinde

bulunurken, çözeltinin asitliği arttıkça  $\text{HMoO}_4^-$ ,  $\text{H}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{MoO}_4^{2+}$  iyonları halinde bulunur. pH:4.00'ten küçük olduğu aralıklarda literatüre göre aşağıdaki reaksiyonlar elde edilir (Basualto ve diğ., 2003);



$\text{MoO}_2^{2+}$  iyonu sulu çözeltide  $\text{H}_4\text{MoO}_4^{2+}$  halinde bulunur (Basualto ve diğ., 2003). Bununla birlikte Mo(VI) türleri bu metalin sudaki karakteristiğine göre polimerleşebilir. Spesifik olarak Şekil 2.1'de görüldüğü gibi,  $\text{MoO}_4^{2-}$  iyonlarının düşük pH'larda  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ ,  $\text{HMo}_7\text{O}_{24}^{5-}$ ,  $\text{H}_2\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{4-}$ ,  $\text{MoO}_2^{2+}$  iyonlarını oluşturma eğilimi varken,  $\text{Mo}_2\text{O}_5^{2+}$  ve  $\text{Mo}_3\text{O}_6^{2+}$  türlerine polimerleşebilir (Basualto ve diğ., 2003).

Farklı pH aralıklarında molibden iyonlarının türleri değiştiğinden çalışığımız sıvı membran sisteminde tüm çalışmalarımızda donör fazın pH değeri 2.00'de tutulmuştur (Şekil 2.1).



Şekil 2.1: Çözelti içinde değişen pH'larda molibden iyonların türleri,

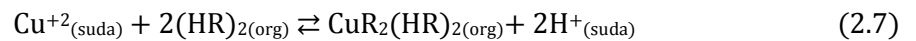
### 2.1.2 Bakır

Madencilik, elektrokaplama, baskılı devre kartı imalatı, metal işleme, hidrometalurji, elektrik endüstrisi gibi endüstriyel atıklardan kaynaklanan Cu(II) iyonları toksikliğinden dolayı çevreyi tehdit etmektedir (Chang ve diğ., 2011; Alguacil ve diğ., 2012).

Proteinlerle kompleks oluşturabilmesinden dolayı, yapısal veya katalitik proseslerde metal iyonlarıyla yer değiştirme yoluyla protein, enzim ve koenzimlerin biyomedikal reaksiyonları için bakır elementi temel elementtir (Agréda ve diğ., 2011; Sadeghi ve diğ., 2011). Bakır eksikliği gibi hematolojik eksiklikler, anemi, nötropeni, trombositopeni, deri pigmentasyonu gibi insanlarda birçok hastalığa yol açabilir. Diğer taraftan, yüksek seviyede bakır depozitleri ya da tüketimi böbrekte hasara, bağırsak sıkıntısı ve anemiye sebebiyet verir. Buna ek olarak büyük miktarda bakır sülfatın yenmesi ölüme bile sebep olabilir (Agréda ve diğ., 2011).

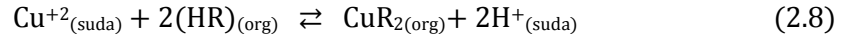
Bakır iyonlarının sulu çözeltilerden gideriminde sıvı membran teknikleri çok etkilidirler. Emülsiyon Sıvı Membran tekniği (ELM) bakır gibi ağır metaller, zayıf asitler/bazlar, inorganik türler, organik çözücülerden kaynaklanan hidrokarbonlar gibi atıkların ayrılmasında çok etkilidir. Fakat özellikle ağır metallerin gideriminde membran kaçağı, emülsiyon birleşmesi ve şişmesi gibi emülsiyon kararsızlığı gibi sorunları sebebiyle kullanımı sınırlıdır (Ahmad ve diğ., 2011).

Bakır iyonlarının gideriminde organik taşıyıcı olarak D<sub>2</sub>EHPA kullanılır. Bu çözücü apolar çözücülerde çözüldüğünde dimerik formda bulunur. Bitkisel yapıları apolar çözücüler olduklarından soya fasülyesi yağında D<sub>2</sub>EHPA dimer yapıda bulunur. Cu(II) iyonlarının ekstraksiyonunda donör fazda Cu(II)-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sulu çözeltileri ve organik fazda soya fasülyesinde çözülmüş olan D<sub>2</sub>EHPA bulunurken, donör faz-organik faz ara yüzeyinde aşağıdaki reaksiyon gerçekleşir (Chang ve diğ., 2011).

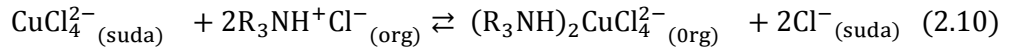


Cu(II) iyonlarının Pseudo-emülsiyon membran tekniği ile taşınımında organik fazda Acorga M5640 ve akseptör fazda H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kullanılarak ekstraksiyon

yapıldığında aşağıdaki reaksiyonla Cu(II) iyonları organik faz tarafından alınmıştır (Alguacil ve diğ., 2012):



Cu(II) iyonları organik taşıyıcı olarak TOA ve organik fazda 1.00 M NaOH kullanılarak aşağıda verildiği gibi ara yüzey anyon-değiştirme mekanizmasına göre ekstrakte edilmiştir:



Burada org: organik faz anlamına gelmektedir. Aminler öncelikle amin tuzlarını (Eşitlik 2.9) oluştururlar ve Cu(II) iyonları difüzyon yoluyla taşıyıcı ile kompleks oluşturmak üzere donör ile organik fazın ara yüzeyine taşınırlar. Kompleks polar olan organik taşıyıcıda kısmen ayrışır. Ara yüzeyde oluşan bileşik sıvı membrana taşınır ve daha sonra organik faz/akseptör faz ara yüzeyinde ayrışır. Taşıyıcı ligant, TOA, sonra tekrar donör faz/organik faz ara yüzeyine döner ve klorür iyonları da Cu(II) iyonları ile aynı yönde membrandan geçerler (Pośpiech ve Walkowiak, 2007).

### 2.1.3 Kurşun

Kurşun en toksik metal katyonlarından birisidir. Çevrede çok yaygındır ve insan sağlığı için özellikle çocuklarda anemi, hafıza kaybı, mental bozukluk, kas felci, sinirlilik gibi birçok zararları vardır (Bahadır ve diğ., 2007). WHO'ya göre içme sularında izin verilen kurşun limiti 10 mg L<sup>-1</sup> şeklindedir (Carson ve diğ., 1987).

Birçok araştırma grubu ağır metallerin özellikle kurşun gibi toksik ve insanlar üzerine zararlı etkilerinin belirlenmesi üzerine birçok araştırma yapmaya yoğunlaşmışlardır (Akl, 2006; Khaoya ve Pancharoen, 2012). Korozyona karşı gösterdiği direnç, iletkenlik ve kurşun oksit ile sülfürik asit arasındaki bazı tersinir



reaksiyonlar gibi özellikleri kurşunu hammadde yapmaktadır ve akümülatör, kablo kılıfları, lehim, radyasyon kalkanı, boya pigmentlerinde kullanılmaktadır (Khaoya ve Pancharoen, 2012). Bu alanlar kurşunun endüstrideki tek kullanım alanları değildir. Diğer alanlar şunlardır: kağıt hamuru, kağıt, petrokimyasallar, rafineriler, baskı, fotoğraf malzemeleri, patlayıcı imalatı, seramik, cam, petrol, metal, fosfat gübreler, elektronik eşyalar, ahşap imalatı, fosil yakıtların yakılması, orman yangınları, madencilik faaliyetleri, kanalizasyon atık suları, otomotiv, kaplamacılık, havacılık, alaşımlar ve çelik endüstrileri (Carson ve diğ., 1987; Gupta ve diğ., 2001; Jalali ve diğ., 2002; Bahadır ve diğ.,2007; Conrad ve Hansen, 2007; Khaoya ve Pancharoen, 2012). Kurşun metali yoğun olarak galen, anglezit ve serrosit cevherlerinde bulunur (Akl, 2006; Carson ve diğ., 1987).

Kurşunun toksisitesi düşük konsantrasyonlarda bile yüksek olduğu için zararlı etkilerinden dolayı kümülatif zehir olarak adlandırılır ve insanlar bundan hava, su ya da besinler yoluyla zarar görürler (De, 1996; Wong ve diğ.,2003; Akl, 2006; Sales ve diğ., 2006).

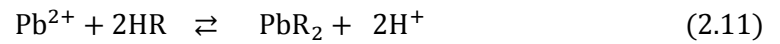
Çok düşük miktarlarda maruz kalınsa bile kurşunun insan vücuduna büyük zararları vardır. Protein veya enzimlerde –SH grubuna bağlanarak, Pb(II) iyonları enzim inhibitörü olarak davranırlar. Kurşun kemikteki kalsiyum metabolizması ve kalıntılarına girer. Önemli olarak, vücuttaki deri ve mukus membranları tarafından absorbe edilir. Aynı zamanda tetrametil kurşun gibi organik kurşun bileşikleri çok zehirlidirler (Akl, 2006). Bununla birlikte, kurşun zehirlenmesi böbrek, karaciğer, beyin, üreme sistemi, merkezi sinir sistemi, anemi, ensefalopati, hepatit, nefrotik sendrom gibi birçok ciddi rahatsızlığa sebebiyet verir (Akl, 2006; Sales ve diğ., 2006; Agreda ve diğ., 2011; Khaoya ve Pancharoen, 2012). Özellikle çocuklarda kurşun, işitme eşiğinin yükselmesine, IQ seviyesinin düşmesine, hafıza kaybına, düşük seviyede ensefalopatiye sebebiyet verebilir, hatta kanda yüksek seviyede kurşun ölüme neden olabilir (WHO-CEHA, 2000; Sales ve diğ., 2006).

Bu bilgiler ışığında, çok düşük miktarlarda bile olsa besinlerdeki, havadaki ve sudaki kurşunun belirlenmesi ve uzaklaştırılması kaçınılmazdır. Kurşunun ciddi toksik etkilerinden dolayı, çevreden en güvenli şekilde uzaklaştırılmalıdır. Birçok araştırmacı kurşunun uzaklaştırılması için iyon değişimi (Inglezakis ve Grigoropoulau, 2003), çözücü ekstraksiyonu (Menoyo ve diğ., 2001; Shilimkar ve

Anuse, 2002; Kavallieratos ve diğ., 2005), bulanıklaşma noktası metodolojisi (Ghaedi ve diğ.,2007; Manzoori ve Zadeh, 2007) ve sorpsiyon (Lamb ve Nazarenko, 1997; Ghaedi ve diğ., 2009; Burham, 2009) yöntemlerini kullanmışlardır. Bununla birlikte, bu proseslerin tam olarak gerçekleşmeyen metal iyonu giderimi, pahalı donanımlardan kaynaklanan artan maliyetler, çözücüler ve toksik kalıntı oluşumu gibi eksiklikleri vardır (Gyves ve Miguel, 1999; Kislik, 2010).

Bu tekniklerden ayrı olarak, sıvı membran(LM) ayırma prosesi metal iyonları için önemli bir teknik olarak karşımıza çıkmaktadır (Singh ve diğ., 2010; Tang ve diğ., 2010). Kurşun iyonlarını sulu çözeltiden uzaklaştırmak için birçok yöntem vardır. Bunlar; kimyasal çöktürme, elektrokimyasal indirgeme, iyon değişimi, aktif karbon, adsorpsiyon, biyosorpsiyon, sıvı membran sistemleri (Swiderska-Broz, 1987; Husein ve diğ., 1998; Lin ve Navarro.1999; Petruzzelli ve diğ.,1999; Acharya ve diğ.,2004; Dabrowski ve diğ., 2004; Saeed ve diğ., 2005; Doyurum ve Celik, 2006; Gunay ve diğ., 2007; Singh ve diğ., 2011; Khaoya ve Pancharoen, 2012). Çok düşük konsantrasyonlarda (örneğin mg/L veya ppb seviyesinde) metallerin geri alımlarında geleneksel metotlar çok etkili olmadığından dolayı, bu ayırma tekniklerinden sıvı membran tekniği öne çıkmaktadır (Suren ve diğ., 2012) .

Pb(II) iyonlarının donör fazda  $Pb(NO_3)_2$ , organik fazda toluende çözülmüş  $D_2EHPA$  ve akseptör fazda 0.90 M HCl kullanılarak, taşınma mekanizması aşağıda verilen denge reaksiyonlarını içermektedir:

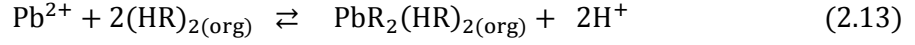


Donör ve organik fazın ara yüzeyinde yukarıda verilen reaksiyon meydana gelir. Burada HR, kerozende çözülmüş  $D_2EHPA$  ve  $PbR_2$  metal-ligant kompleksini ifade eder. Metal-ligant kompleksi,  $PbR_2$ , Pb(II) iyonlarını akseptör faza taşır.

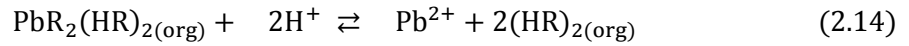


Organik faz ile akseptör fazın ara yüzeyinde Eşitlik 2.12 reaksiyonu meydana gelir. Organik faz-akseptör faz ara yüzeyinde metal kompleksi hidronyum iyonları ile birleşir ve  $Pb^{2+}$  iyonları akseptör fazdaki HCl tarafından alınır. Sonra da taşıyıcı ligant,  $D_2EHPA$ , tekrar donör-organik faz ara yüzeyine döner (Suren ve diğ., 2012).

HFSLM metodu ile Pb(II) iyonlarının ekstraksiyonunda en iyi sonuçlar donör fazın pH: 3.00, organik fazda 0.12 M D<sub>2</sub>EHPA (kerosende çözülmüş) ve akseptör fazda 0.23 M HNO<sub>3</sub> kullanıldığında elde edilmiştir. Burada donör-akseptör faz ara yüzeyinde pH: 3.00'te :



Reaksiyonu oluşurken; akseptör-organik faz ara yüzeyinde ise:



eşitliği meydana gelir (Khaoya ve diğ., 2012).

#### 2.1.4 Demir

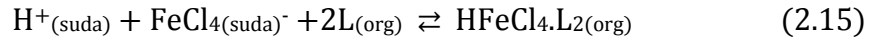
Demir elementi değişik kaya ve topraklarda Fe(II) ve Fe(III) halinde bulunur ve yer kabuğunda en fazla bulunan dördüncü elementtir. Demir fotosentezde önemli rol oynar ve açık okyanustaki fitoplanktonların yetişmesi için önemli besin kaynağıdır. Doğal su sistemlerindeki çözünen demir miktarı okyanus ortasındaki yüzeyde  $2.00 \times 10^{-10}$  mol/L'den, kirli havadaki bulutlarda  $4.00 \times 10^{-4}$  mol/L'e kadar çıkmaktadır (Bagheri ve diğ., 2000).

Demir insan vücudu için en gerekli elementlerden birisidir. Birçok enzim ve proteinin yapısında yer alır ve hücre metabolizması reaksiyonlarında kofaktör olarak görev yapar. Aynı zamanda hemoglobini oluşturarak oksijenin diğer dokulara taşınmasına yardım eder ve eksikliği ya da fazlalığı patolojik bozukluklara sebep olur (Kamlakar ve diğ., 2011).

Yıllık 18 milyon ton atık demir elde edilmektedir ve değişik prosesler kullanılarak, bunların bertaraf edilmesi gerekmektedir. Bu proseslerden membran prosesleri özellikle de sıvı membran sistemleri öne çıkmaktadır (Alguacil ve Alonso, 2000).

Fe(III) iyonlarının sulu çözültiden geri alımı için jarosit, goetit veya hematit halinde çöktürme yöntemi genel bir metot olup, çözücü ekstraksiyonu yöntemi de aynı amaç için kullanılabilir (Pospiech ve diğ., 2005).

Alguacil ve ark., tarafından yapılan çalışmada Fe(III) iyonlarının ekstraksiyonu için akseptör fazda farklı derişimlerdeki (0.20, 0.80 ve 2.00 M) HCl çözültisi kullanılmış ve derişimi arttıkça geri alımının daha hızlı olduğu (en yüksek ekstraksiyonun 2.00 M HCl'de) olduğu görölmektedir. Organik taşıyıcı olarak Cyanex 921'in kullanıldığı çalışmada donör faz ile organik faz arasındaki ara yüzeyde;



reaksiyonu gerçekleşmiştir (Alguacil ve diğ., 2000).

## 2.2 Sıvı Membran Tekniği

### 2.2.1 Sıvı Membranlar

Membran iki faz arasındaki yarıgeçirgen bariyerdir. Karışımındaki bileşenlerden birisi diğesine göre daha hızlı hareket ederse ayırma işlemi gerçekleşmiş olur. Membran proseslerinin temel özellikleri; uygulama ve kavram olarak basit olmaları, modüler ve ölçümlerin kolay olması, enerji tüketimi düşük ve çevreye etkileri çok fazla olmamasıdır (Kislik, 2010).

Polimerik ve inorganik membranlar ticari olarak gaz ayırmalar, su saflaştırma, parçacık filtrasyonu ve makromoleküllerin ayrılmaları için kullanılırlar (Ho ve Sirka, 1992; Mulder, 1992; Osada ve Makagawa, 1992; Noble ve Stem, 1995).

Eğer membranlar yarıgeçirgen faz ayıraçları olarak görülüyorsa, polimer filmler için kullanılan geleneksel membran kavramı sıvıları da içine alacak şekilde yaygınlaştırılmalıdır. Bunlar sıvı membranlar (LM) olarak tanımlanırlar. Sıvı membran sistemleri besleme(donör) ve alıcı(akseptör) fazlar olmak üzere birbiri

içinde çözünmeyen iki sıvı fazdan oluşurlar (Noble ve Way, 1987; Araki ve Tsukube, 1990; Bartsch ve Way, 1996).

Son yıllarda ağır metallerin sulu çözeltilerden ekstraksiyonu ve geri alımları için geleneksel ayırma yöntemlerine ve katı membran tekniklerine göre düşük yatırım ve işletme maliyetleri, düşük enerji tüketimi, yüksek konsantrasyon faktörleri ve yüksek akı yönleriyle avantajlı olan sıvı membran sistemleri araştırmacılar tarafından kullanılmaktadır (Ren ve diğ., 2007; Chang ve diğ., 2011;).

Sıvı membran sistemleri yaygın olarak analitik, inorganik ve organik kimya; kimya mühendisliği, biyoteknoloji ve biyomedikal mühendisliği; atık su arıtımı gibi alanlarda çalışan araştırmacılar tarafından yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu disiplin içinde yapılan araştırma ve keşif aktiviteleri sıvı membran teknolojisinin gaz ayırma, değerli ya da toksik metallerin giderimi, organik bileşiklerin ayrılması, duyarlı araçların keşfi, fermantasyon ürünlerinin giderimi ve bazı diğer biyolojik sistemler gibi farklı uygulamaları da içerir (Kislik, 2010).

Kısacası endüstride membran ayırma prosesleri birçok alanda uygulanabilir (Drioli ve Romano, 2001). Endüstriyel membran teknolojisinin en ilginç keşfi aynı endüstriyel döngü içerisinde santral birlikteliğini ve ürün kalitesini düşürmeden farklı membran proseslerinin birleştirilmesidir (Kislik, 2010).

### **2.2.2 Sıvı Membran Sistemlerinin Genel Tanımı**

Sıvı membran taşıma terimi sıvı ekstraksiyonu birleştiren prosesleri ve bir sürekli işletim cihazındaki membran ayırmaları içerir. Bir ekstraksiyon reaktifi çözeltisi kullanılmaktadır ki; suda çözünmez, iki sulu (ya da gaz) çözelti arasında akar, kaynak veya besleme ve alıcı veya sıyırıcı faz içerir. Birçok durumda besleme ve alıcı(sıyırıcı) faz sulu çözelti, membran faz ise organiktir, fakat tersi de olabilir. Polimerik veya inorganik mikrogözenekli destek(membran) taşıyıcı veya bariyer olarak kullanılabilir ya da ELM' de olduğu gibi kullanılmaz (SLM ve BLM teknolojilerinde) veya BLM'de tabakalaştırılır. LM'de çözünenin taşınımı için kabul edilen mekanizma çözelti difüzyonudur. Çözünen türler sıvı membranda çözünenler ve uygulanan konsantrasyon gradyanından dolayı membrana doğru difüze olurlar.

LM'de çözünenlerin farklı çözünürlükleri ve difüzyon katsayıları vardır. Sıvı membran sisteminde taşınım verimi ve seçiciliğini arttırmak için hareketli kompleksleştirici taşıyıcı kullanılabilir. Membran fazda taşıyıcı çok hızlı ve tersinir olarak çözünenle kompleks oluşturmak üzere reaksiyona girer. Bu proses kolaylaştırılmış veya taşıyıcı aracılı sıvı membran ayırma olarak bilinir. LM taşınımındaki birçok durumda, kolaylaştırılmış taşınım farklı iyonların karşılıklı taşınım veya birlikte taşınımı ile birleştirilir (Kislik,2010).

Birleştirme etkisi çözünenin yukarıya doğru hızlı taşınımı için gerekli enerjiyi sağlar. Sıvı membran sistemlerinin genel özellikleri yaygın teorik ve deneysel çalışmaların konusu olmuştur. LM sisteminin genel özellikler şunlardır (Noble ve Way,1987):

1. Sıvı membran ayırması hız prosesidir ve fazlar arasındaki dengeden değil kimyasal potansiyel gradyanından dolayı ayırma işlemi gerçekleşir.

2. LM prosesi, üretimde kullanılan materyaller üzerine değil fonksiyonları üzerine tanımlanır.

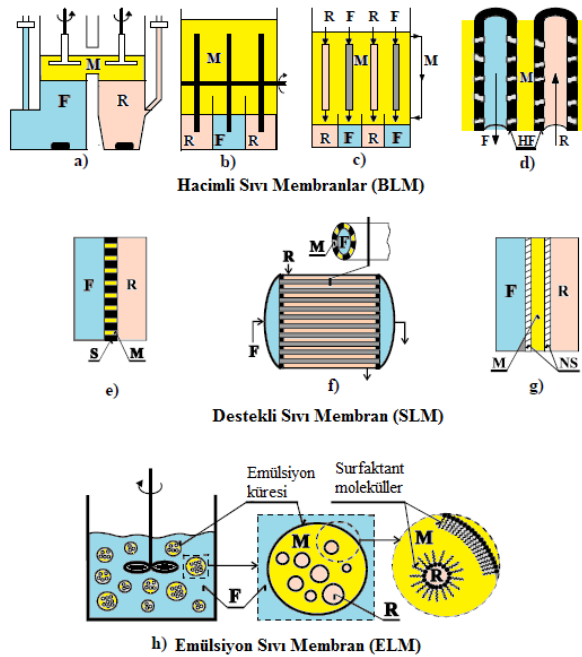
Ekstraksiyon ve geri ekstraksiyonun eş zamanlı yapılmasından dolayı, sıvı membran sistemleri sıvı-sıvı ekstraksiyonu ile tarım ürünlerindeki, gıdadaki, endüstriyel atıklardaki, tekstil atıklarındaki, hidrometalurjideki, tıptaki, çevresel ve biyomedikal analizlerdeki ağır metal tayinleri için önemli bir alternatiftir (Kaminski ve Kwapinski, 2000; Hassaine-Sadi ve Sadoun, 2005; Chimuka ve diğ., 2006; Lee ve diğ., 2008; Kaur ve Vohra, 2010; Benomar ve diğ., 2011). Sıvı membran sistemleri analizlerde örneklerin miktarının azaltılarak daha sağlıklı analitik metotlara olanak sağlar (Mendiguchia ve diğ., 2002; Aouarram ve diğ., 2007; Armenta ve diğ., 2008; Benomar ve diğ., 2011).

Sıvı membranlar yüksek ayırma seçiciliği, düşük proses maliyetleri, ucuz ön işlemler, kolaylaştırılmış taşıma mekanizması ve taşıyıcılarla hızlı kütle transferinden dolayı yüksek konsantrasyonlu ürünlerden dolayı önemlidir (Khaoya ve Pancharoen, 2012).

### 2.2.3 Sıvı Membranların Modüllerinin Konfigürasyonlarına Göre Sınıflandırılmaları

Konfigürasyon tanımına göre sıvı membranlar üçe ayrılırlar: hacimli (BLM), destekli veya hareketsiz (SLM) ve emülsiyon (ELM) sıvı membranlar. Bazı araştırmacılar bunlara polimer içerikli membranlar, jel membranlar ve iki delikli lif destekli sıvı membranları da eklerler ama Kislik'e göre polimer içerikli membranlar ve jel membranlar SLM'nin modifikasyonları, iki delikli lif destekli sıvı membranları ise BLM'nin modifikasyonudur (Kislik, 2010).

Sıvı membranlar belli bir prosedürü olanlar veya faz dağılımlı olmayanlar olmak üzere ikiye ayrılırlar. Birincisi emülsiyon sıvı membranlar, ikincisi ise hacimli sıvı membranlar ve sıvı filmlili taşıma yöntemleridir (Alguacil ve Alonso, 2000). Başka bir literatüre göre de, sıvı membran sistemleri destekli ve desteksiz sıvı membran sistemleri şeklinde iki gruba ayrılır (Ageda ve diğ., 2011). Şekil 2.2'de sıklıkla kullanılan sıvı membran sistemleri verilmiştir.



Şekil 2.2: Sıvı membran çeşitleri (LM); a)Tabakalı BLM, b)Dönen disk kontaktöründeki BLM, c) Sarmal film kontaktöründeki BLM, d)Delikli lifdeki arayüzdeki hareketsiz BLM, e) Destekli BLM, f)Delikli lif kontaktörün mikrogözenekli duvarlarındaki destekli sıvı membran, g) İki gözeneksiz film arasındaki destekli sıvı membran, h) Emülsiyon sıvı membran, F: besleme çözeltisi, HF: delikli mikrogözenekli lif, M: membran faz, R: sıyrıcı faz, S: mikrogözenekli duvar (Schlosser ve Marták, 2009).

### 2.2.3.1 Hacimli Sıvı Membranlar (BLM)

Hacimli sıvı membranlar (BLM), hacimli sulu bir besleme(kaynak) ve su ile karışmayan sıvı organik faz ile ayrılan sıyrıcı fazlardan oluşur. Fazlar besleme ve sıyrıcı fazları ayıran mikrogözenekli desteklerle birbirinden ayrılmıştır (Kislik, 2010).

Hacimli sıvı membranla taşımada üç sıvı faz vardır. Son yıllarda BLM tekniği metal katyonlarının seçici çalışmalarında kullanılmaktadır (Nezhadali ve Rabani, 2011).

BLM tekniği diğerlerine göre çok daha basit bir yöntemdir. Bugüne kadar, BLM'deki membran faz için uçucu, toksik olmayan, yanıcı, biyolojik olarak bozunmayan kerosen, hekzan, kloroform bazlı organik çözücüler gibi petrol türevleri çözücüler kullanılmıştır (Chang ve diğ., 2011).

Desteksiz sıvı membranlardan hacimli sıvı membranlar çok büyük öneme sahiptirler fakat prosesler sırasındaki birçok problemler dolayısıyla uygulamada sıkıntılar yaşanmaktadır (Agreda ve diğ., 2011).

Bu sebeple son yıllarda geliştirilen ve test edilen birçok teknoloji, BLM gruplarını da içine almaktadır (Kislik and Eyal, 1996). Bunlar; hibrid sıvı membran (HLM) (Kislik ve Eyal, 1996), hollow-fiber sıvı membran (HFCLM) (Majumdar ve Sirkar,1992), HFLM(Schlosser S, Sabolova, 2002), pertraksiyon (Schlosser,1999; Wodzki ve diğ., 2004; Zhivkova ve diğ., 2004), akışkan sıvı membranlar (Teramoto ve diğ., 2002), membran-temelli ekstraksiyon ve sıyırma (Eyal ve Bressler, 1993; Kedem ve Bromberg, 1993; Kubisova ve diğ., 2004), çoklu membran hibrid sistemleri (MHS) (Wodzki ve Nowaczyk, 2002) ve membran iletken sistemler (Drioli ve Romano, 2001; Peterson ve diğ., 2002) gibi BLM sistemlerine benzerdir (Kislik, 2010).

Hacimli sıvı membran proseslerine benzer birçok membran sistemler araştırmacılar tarafından karıştırılmaktadır. Kullanılan membranın türüne veya modülün dizaynına göre (delikli lifli, düz nötral, iyon değiştirme tabakaları) terimler değişmektedir. Örneğin, membran bazlı çözücü ekstraksiyonu diye adlandırılan



sistem, dinamik LM prosesidir ki denge bazlı çözücü ekstraksiyonu birbiri içinde çözünmeyen ara yüzde meydana gelir.”pertraction” (Ho ve Sirka, 1992) terimi ise kesin olmasa da kararlı hal prosesi olduğundan destekli ve emülsiyon LM üzerine çalışmalarla ilgili kullanılmaktadır.”Contactor” terimi ise prosesler için değil membran araçları (delikli lif) için kullanılır.”Contactor”daki membran iki birbiri içinde karışmayan sıvının temas halinde olup birbiri içinde dağılmadığı pasif bariyer gibi davranır.

Faz arayüzeyi membran sıvı fazlardan birisiyle doldurulmuş gözenek yüzeyinde hareketsizdir. “contactor” araçları yapısal birim olarak birçok membran sisteminde (HLM, HFCLM, HFLM, FLM, pertraksiyon, membran bazlı ekstraksiyon, MHS) kullanılmaktadır. Bu yüzden yukarıda bahsedilen suda çözünmeyen tüm hacimli sıvı membran sistemleri Hacimli Organik Hibrid Sıvı Membran sistemleri adı altında toplanmalıdır. Suda çözünebilir (Eyal ve Kislik, 1999) hacimli sıvı membran sistemleri ise Hacimli Sulu Hibrit Sıvı Membran sistemleri olarak adlandırılırlar. Bu yeni teknolojiler potansiyel olarak ticari uygulamaları olabilmesi için gerekli taşıma ve seçicilik karakterlerine sahip olmaları gerekmektedir (Kislik, 2010).

### **2.2.3.2 Destekli Sıvı Membranlar (SLM)**

İnce mikrogözeneklerinde sıvı içeren (veya hareketsiz) katı destekler destekli sıvı membran( SLM veya ILM) olarak adlandırılırlar. SLM farklı geometrielerde imal edilebilir. Düz levha şeklindeki SLM araştırmalar için yararlıdır fakat endüstriyel uygulamaları için yüzey alanının hacme oranı çok düşüktür. Spiral sarmalı ve delikli lifli (sırasıyla, 103 ve 104 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>) SLM'nin diğer LM modüllerine göre yüzey alanı daha büyüktür (Kislik, 2010).

Destekli sıvı membranlar sıvı-sıvı ve katı-katı ekstraksiyona önemli bir alternatif olup, ekstraksiyon ve sıyırma işlemlerini tek bir üniteye toplar. SLM'nin avantajları basitliği ve operasyon kolaylığıdır. SLM hazırlamak için birçok farklı membran desteği kullanılır. Bunlar: polipropilen (PP), polivilinidin diflorür (PVDF), politetrafloroetilen (PTFE), silikonlar. İyi bir polimerik desteğin gereklilikleri yüksek

gözeneklilik, küçük gözenek boyutu, iyi mekanik kuvvetlilik, kimyasal direnç, kalınlık, hidrofobilitik ve düşük maliyettir (Kadous ve diğ., 2009).

SLM teknolojisinin temel problemi kararlılıktır: taşıyıcının kimyasal kararlılığı, gözenekli desteğin mekanik kararlılığı vs. (Kislik, 2010).

Günümüzde uzun süreli proseslerde SLM'nin kararlılığını arttırmak için birtakım büyük çaplı çalışmalar yapılmaktadır. Gerçekte, kararlılıktaki azalmanın sebebi membran gözeneklerini dolduran organik fazın bitmesinden kaynaklanır. Bunun yanı sıra, katı membran desteği ve organik çözeltilerin karakteristiği gibi başka problemler de olabilir. Bozulmanın ana sebepleri şu şekilde özetlenebilir:

- Membran üzerindeki basınç farklılığı
- Besleme, sıyrıcı ve organik fazdaki türlerin çözünürlükleri
- Gözeneklerdeki metal-komplekslerinin çökmelerinden kaynaklanan membran gözeneklerdeki tıkanmalar
- Membran gözeneklerindeki organik fazın yer değiştirmesine sebebiyet veren membran desteğindeki gözeneklerin ıslanması
- Organik fazdaki emisyon oluşumu

Diğerlerinin yanı sıra, membran geçirgenlik katsayısının veya membran akışının azalması da membran kararlılığının kaybolmasına sebep olur. İstenmeyen bu durumdan kaçınmak için şunlar önerilmektedir:

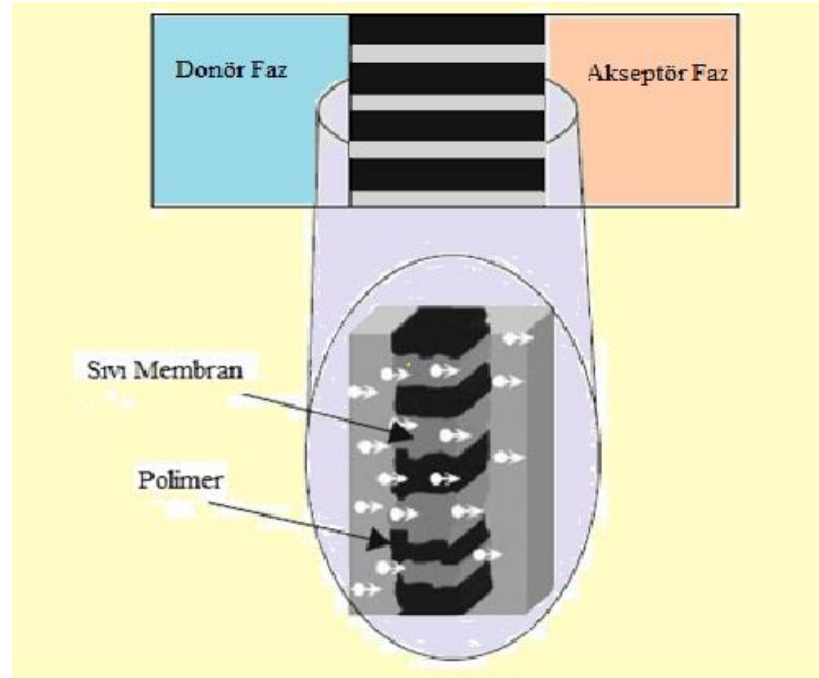
- Destekli sıvı membran özelliklerini kaybederken tekrar organik çözeltilerin doldurulması için cihazların keşfi
- İki veya daha fazla desteğin arasına organik çözeltilerin yerleştirildiği sandviç tipi membranlar
- Jelleşmiş membrandan organik fazın uzaklaşmasını engellemek için Jelleşme SLM
- Taşıyıcı fazla beraber oluşturulan katı destekli polimer içerikli membran
- Plazma polimerleşmesi yüzey kaplamayla katı desteğin stabilizasyonu

- Diğer Akıllı destekli sıvı membran teknolojilerinde, sulu fazı organik fazdan ayırmak için katı mikrogözenekli bariyer vardır.

Bunlar: Dağıtıcı Olmayan Çözücü Ekstraksiyonu (NDSX), Yalancı-Emülsiyon Delikli Lif Sıyırıcı Dağıtıcı(PEHFSD) ve Delikli Lifli Yenilenebilir Sıvı Membran (HFRLM)teknolojileridir (Agréda ve diğ., 2011).

SLM sistemlerinin kararlılıklarını arttırmak için SLM'nin modifikasyonları şeklinde çeşitli LM teknolojileri geliştirilmiştir. Bunlar: jel LM (Kesting, 1985; Tang ve diğ., 2003), iyon-değişim membranları (Kislik ve Eyal, 1996), şişmiş polimer membranlar (Matson ve diğ.1988), polimer içeren membranlar (Sugiura, 1992; Kislik, 2010).

Destekli sıvı membranlar (Şekil 2.3) taşıyıcı ve çözücüyü destekleyen gözenekli katı membrandan oluşurlarken; sıvı filmi taşıma yönteminde ise kaynak ve alıcı çözeltiler olmak üzere üç dikey konumda akan çözeltiler oluşurlar (Alguacil ve Alonso, 2000).



Şekil 2.3: Destekli sıvı membranın şeması.

### 2.2.3.3 Emülsiyon Sıvı Membranlar (ELM)

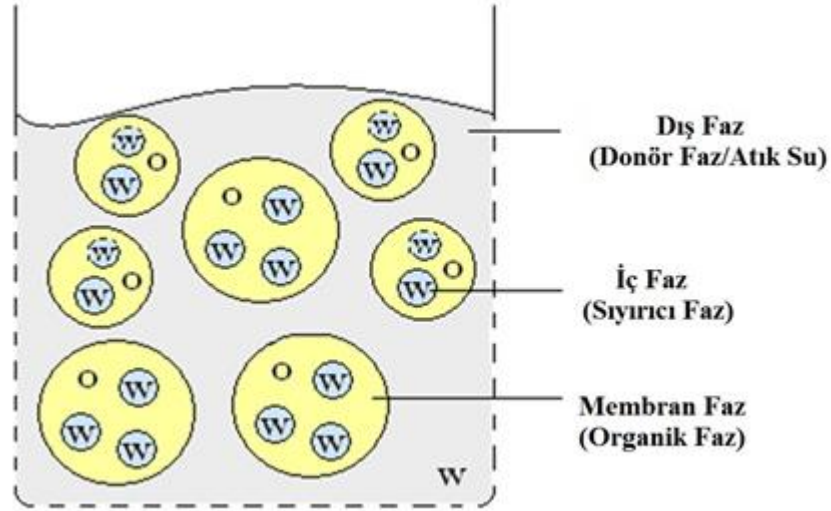
Emülsiyon sıvı membranlar (ELM) 1968 yılında Li tarafından bulunmuştur (Li, 1968; Björkegren ve diğ., 2015). Akseptör faz karışmayan sıvı membranda emülsiyon haline getirilir. Daha sonra emülsiyon besleme çözeltisi içinde dağılır ve kütle transferi içteki alıcı faza doğru gerçekleşir. Çoğu yağdaki su emülsiyonları şeklinde olmasına rağmen sulu çözelti veya organik çözelti olabilirler. ELM sistemiyle ilgili ana problem bir tarafta emülsiyon kararlılığı diğer tarafta ise içteki fazın gideriminden dolayı kırılma olmasıdır. Birbiriyle çelişen bu iki faktör dikkatli bir şekilde dengelenmesi gerekmektedir (Kislik, 2010).

ELM sıyırıcı ve ekstraksiyon proseslerini tek bir basamakta birleştirir ve çözücü ekstraksiyonunun ayrıntılı hazırlanmış formudur. ELM prosesinin avantajlarından bir tanesi diğer basınç-sürümlü proseslere göre daha düşük enerji gereksinimidir (Bart ve Stevens, 2004).

ELM sisteminde temel prensip dışardaki besleme çözeltisi ile içteki sıyırıcı faz arasındaki kimyasal potansiyel farkından kaynaklanan sürücü güçtür. ELM sistemleri yağ-su-yağ (O/W/O) şeklinde olabileceği gibi su-yağ-su (W/O/W) şeklinde de konfigüre edilebilir. ELM teknoloji geleneksel polimerik membranlara göre kütle transferi için kullanılacak büyük yüzey alanından dolayı yüksek transport verimliliği, düşük enerji tüketimi dolayısıyla ekonomiklik, yüksek seçicilik gibi avantajlar sağlar (Malik ve diğ., 2012).

Bunlara ek olarak, ELM basit materyaller ve araçlarla hazırlanabilir. ELM'de kullanılan çözücünün önemli bir fonksiyonu vardır çünkü membran fazının temel bileşenidir ve etkili metal taşınımıyla ilgili membranın kararlılığı için kritik görevi vardır. Viskoz yağlar genellikle kararlılığı artırırlar fakat kütle transferini yavaşlatma gibi dezavantajları vardır. Dış faz ile ELM fazı arasındaki yüksek yoğunluk farkı ekstraksiyondan sonra daha iyi bir faz ayırımı için kazançken, emülsiyonun bozunmasına sebep olan suyla etkileşimden kaçınmak için sudaki düşük çözünürlük gerekli bir özelliktir. Sonuç olarak, ELM sisteminde en çok kullanılan uçucu organik çözücülerden olan kerozen kromun gideriminde kullanılmış

ve başarılı olmuştur (Kumbasar, 2010; Zhao ve diğ., 2010; Goyal ve diğ., 2011; Björkegren ve diğ., 2015). Şekil 2.4’de örnek bir emülsiyon membran görülmektedir (Björkegren ve diğ., 2015).



Şekil 2.4: Su-yağ-su (w/o/w) fazlarından oluşan emülsiyon (Gri alan dış faz ve açık mavi kısım ise iç faz).

Emülsiyon Sıvı Membran tekniği (ELM) ağır metaller, zayıf asitler/bazlar, inorganik türler, organik çözücülerden kaynaklanan hidrokarbonlar gibi atıkların ayrılmasında çok etkili olmasına rağmen, özellikle ağır metallerin gideriminde membran kaçağı, emülsiyon birleşmesi ve şişmesi gibi emülsiyon kararsızlığı gibi sorunları sebebiyle kullanımı sınırlıdır (Ahmad ve diğ., 2011).

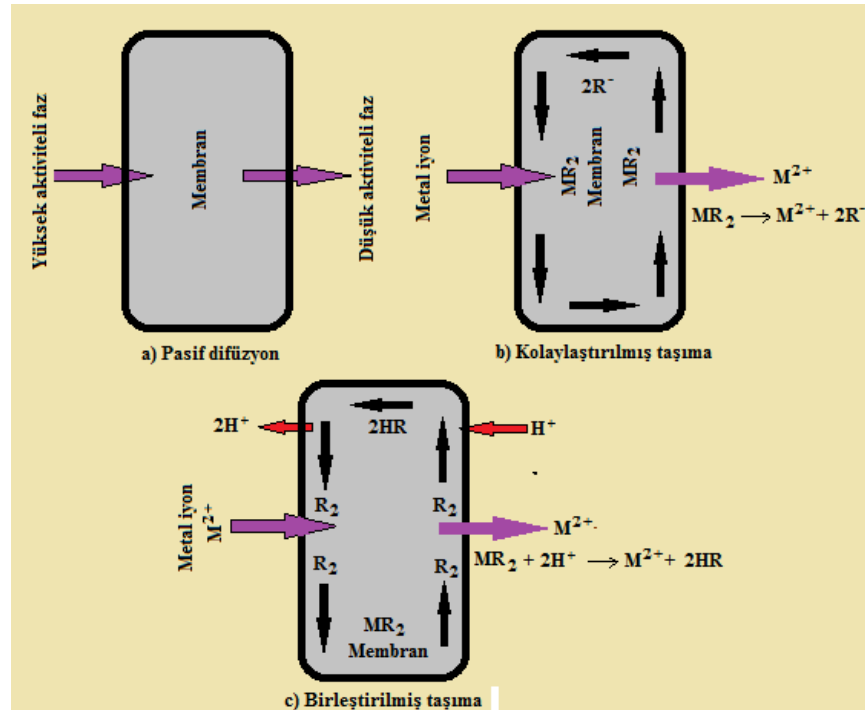
Sıvı membran sistemlerinde organik çözücü olarak, kerosen, hekzan, kloroform, benzen, dinitril ve klorlu organik çözücüler kullanılmaktadır (Alizadeh ve Ashtari, 2005; Atanassova ve Dukov, 2006; Mellah ve Benachour, 2006; Ren ve diğ., 2007; Ak ve diğ., 2008; Alaguraj ve diğ., 2009; Muthuraman ve diğ., 2009; Singh ve Jang, 2009; Chang ve diğ., 2011; Donat ve diğ., 2015). ELM prosesinde yukarıda belirtilen petrol ürünlerine alternatif olabilecek olan doğal bitkisel yağlar çok sınırlı kullanılmıştır. Bununla birlikte soya fasulyesi yağı, palm yağı, kolza yağı, ayçiçek yağı gibi bitkisel yağlar diğer sıvı membran sistemlerinde fenol (Venkateswaran ve Palanivelu, 2006; Ehtash ve diğ., 2014), Cu(II) ekstraksiyonu (Chang ve diğ., 2010), rodamin B'nin giderimi (Muthuraman ve Teng, 2009) ve tekstil boyalarının (Muthuraman ve Teng, 2009) giderimi gibi işlemler için kullanılmışlardır. Bu

çalışmalar göstermiştir ki çevresel faktörlerin bir gereksinimi olarak kimyasal proseslerde bitkisel yağların kullanımı büyük bir potansiyel oluşturmaktadır (Björkegren ve diğ., 2015).

ELM tekniği metal iyonlarının, kimyasalların, organik asitlerin ayrılması gibi pek çok çalışmada kullanılmıştır. Ekstraksiyon ve sıyırma işlemlerinin tek bir adımda yapılabilmesi ve çalışma sistemlerindeki kolaylık, düşük enerji tüketimi ile kurulumdaki kolaylığından ELM teknolojisi atık su muamelelerinde diğer teknolojilere göre daha çok tercih edilir (Durmaz, 2011).

## 2.2.4 Sıvı Membran Sistemlerinin Transport Mekanizmalarına Göre Sınıflandırılması

Sıvı membran sistemlerde üç çeşit difüzyon meydana gelir: pasif difüzyon, kolaylaştırılmış taşıma, birleştirilmiş (karşılıklı) taşıma (Şekil 2.5’de verilmiştir).



Şekil 2.5: Sıvı membran difüzyon sistemi

Şekil 2.5’de R metalin taşınmasında kullanılan taşıyıcıyı, M ise taşınacak metal iyonunu gösterir. Şekil 2.5a’da pasif taşıma, Şekil 2.5b’de kolaylaştırılmış

taşıma ve Şekil 2.5c'de ise birleştirilmiş taşıma prosesi gösterilmiştir (Singh ve diğ., 2011).

Yukarıda belirtilen sınıflamaya karşılık olarak, literatürde transport mekanizmalarına göre sıvı membran sistemleri altıya ayrılmıştır (Kislik, 2010).

- i) Pasif transport
- ii) Basit transport
- iii) Aktif transport
- iv) Tek maddeli transport
- v) Ortak transport-İyon çiftlerinin kolaylaştırılmış difüzyonu
- vi) Karşılıklı (birleştirilmiş) transport

#### 2.2.4.1 Pasif Transport

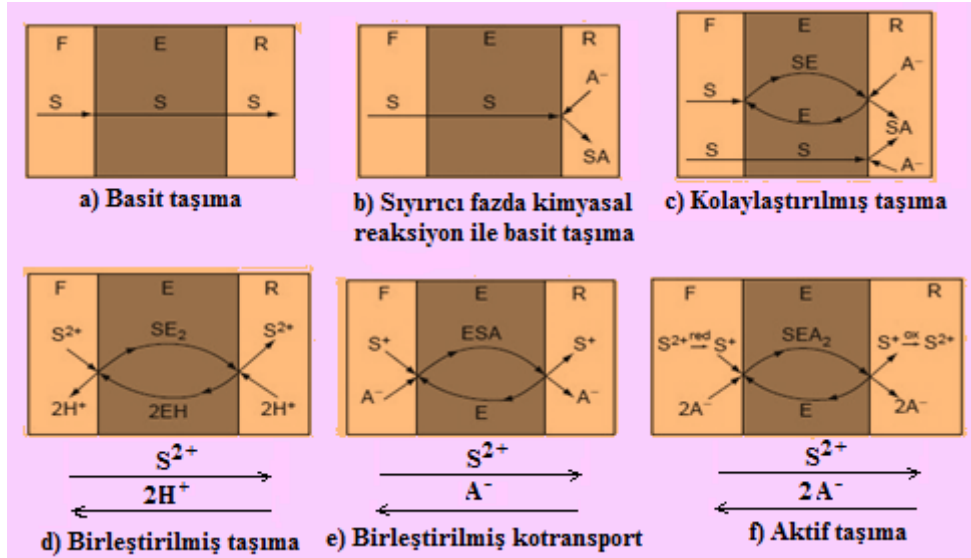
Pasif transport proseleri enerji kaynağına ve herhangi bir metabolizma ile bağlantılı ihtiyaç olmaksızın sadece konsantrasyon gradyanı ile yürütülen proseslerdir. Şekerlerin hareketi pasif transport sistemine verilebilecek en iyi örneklerden birisidir. Pasif taşıma prosesi, hücre metabolizmasının ihtiyaçlarını karşılamak için geliştirilen katalitik prosesler ile hızlandırılarak meydana gelir. Bunun için, bir enzim ile kompleksleşerek, gerçekleşen Michaelis-Menten reaksiyonlarına bağlı olarak Eşitlik 2.16 yazılabilir (Koyuncu, 2005; Erden, 2013)

$$J=V_{\max}C_i/(K_M+C_i) \quad (2.16)$$

Bu denklemde, J; akış hızını,  $C_i$ ; iç (donör) faz konsantrasyonunu (başlangıçta  $C_o:0$  olarak kabul edilmektedir),  $V_{\max}$ ; limit akış hızını ifade ederken,  $K_M$  ise Michaelis sabitidir. Literatürde  $K_M$  değerleri, transport sistemleri için genellikle  $10^{-2}$  M ile  $10^{-8}$  M konsantrasyon aralığında bulunan substratlar için değerlendirilmiştir (Koyuncu, 2005; Erden, 2013).

Pasif difüzyonda (Şekil 2.6.a) sıvı membran sisteminde çözünen partiküller kendi çözünürlüklerinden dolayı doğrudan geçerler. Sistem dengeye ulaştığında geçişler sona erer. Çözünenler kimyasal olarak sıvı membranla reaksiyona girmez ve besleme (F), sıvı membran (E) ve alıcı (R) fazda aynı formda bulunurlar. Örnek

olarak bazı karboksilik ve amino asitlerin (Schlosser ve Sabolova, 1999; Wodzki ve Nowaczyk, 2002), fenolün (Schlosser ve diğ., 1993) ksilen, dekanolle taşınmaları verilebilir (Kislik, 2010).



Şekil 2.6: Sıvı membranlarla çözünen taşımının şematik mekanizması. Burada S ayrılacak olan çözünen; A beraber taşınan anyon; E sıvı membran; F donör (besleme) çözeltisi; R sıyırıcı (akseptör) çözeltisi; “red” indirgenme; “ox” yükseltgenme (Schlosser, 2000).

#### 2.2.4.2 Basit Transport

Basit transport (Şekil 2.6b) ve seçicilik çözünen moleküllerin alıcı fazdaki bileşenlerle tepkimeye girmesiyle gerçekleşir. Bazı yazarlara göre bu teknik kolaylaştırılmış transporta girmektedir (Chakraborty ve diğ., 2004; Kislik, 2010).

I. Fick yasası'na göre; birim zamanda birim alandan geçen partiküllerin molar miktarı olarak tanımlanabilen akı için aşağıdaki eşitlik yazılabilir;

$$J = - \frac{DdC}{dx} \quad (2.17)$$

Eşitlikteki (-) işareti, x ile C'nin ters yönde değişmesinden kaynaklanır. D ise, difüzyon katsayısı olarak tanımlanırken, (dC/dx) ifadesi ise konsantrasyon gradyanı olarak ifade edilir (Sarıkaya, 1997; Koyuncu, 2005; Erden, 2013).



Potansiyel uygulanan bir sistem için Fick kanunları akış hızını hesaplamak için kullanılamaz. Bu tür durumlarda aşağıda verilen Nernst-Planck eşitliği kullanılır:

$$J = uCX = \frac{zFuC\varphi}{dx} - \frac{uRTdC}{dx} \quad (2.18)$$

Eşitlikte  $z$  iyonların yükünü,  $F$  Faraday sabitini,  $u$  orantı katsayısı iyon hareketliliğini,  $\varphi$  elektriksel potansiyeli,  $R$  ideal gaz sabitini,  $T$  sıcaklığı ifade eder.

Elektrokimyasal potansiyel olmayan sistemlerde ise, difüzyonu hesaplamak için Einstein eşitliği kullanılır:

$$D = uRT \quad (2.19)$$

*Sabit Konsantrasyon Gradyanı:* Nernst-Planck eşitliği tamamen difüze edilen bölgede sabit bir konsantrasyon gradienti ( $dC/dx$ ) varolduğunda uzaklığın ( $x$ ) bir fonksiyonu olarak ( $dC/dx$ ) teriminin integrali alınarak aşağıdaki gibi tekrar yazılır:

$$J_i = - \frac{z_i F u_i \left( C_{i,0} + \frac{\Delta C_i x}{l} \right) d\varphi}{dx} - \frac{u_i RT \Delta C_i}{l} \quad (2.20)$$

Eşitlikte elektrokimyasal potansiyel enerji sıfıra doğru yaklaştığında, Fick'in II. Kanunu olarak bilinen (2.21) eşitliği elde edilir (Koyuncu, 2005; Erden, 2013).

$$J_i = \frac{u_i RT \Delta C_i}{l} \quad (2.21)$$

### 2.2.4.3 Aktif Transport

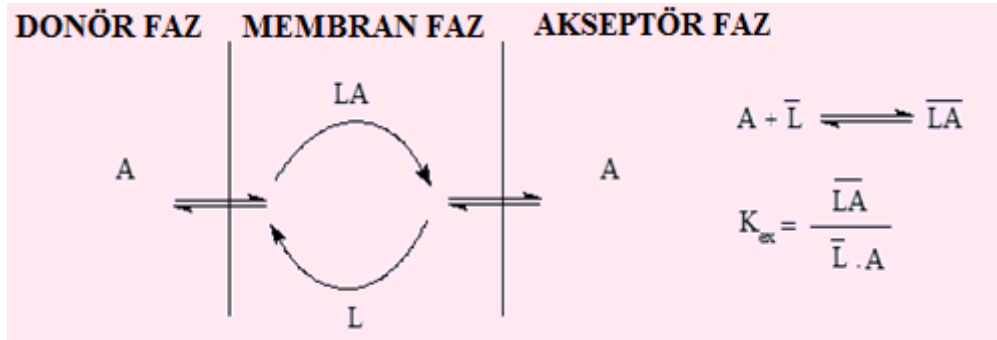
Bir konsantrasyon gradyanına karşı taşıyıcı vasıtasıyla gerçekleştirilen transporta aktif transport denir (Koyuncu, 2005; Erden, 2013). Aktif transport (Şekil 2.6f) membran ara yüzeyindeki indirgenme-yükseltgenme, biyokimyasal dönüşümler, katalitik reaksiyonların sürücü etkisiyle meydana gelir. Kural olarak, seçiciliği çok yüksektir. Bu yüzden bu taşıma prosesiyle diğer türler taşınmazlar.

Birçok durumda, sıvı membran sistemlerde kimyasal reaksiyonlar aktif transportta tek yönlüdür. Örnek olarak, bakırın tiyoeter ile taşınımı (Ohki ve diğ., 1983) ve pikrat anyonlarının ferrosin tarafından taşınımı gösterilebilir (Shinbo ve diğ., 1977; Shinbo ve diğ., 1981; Kislik, 2010).

Aktif transport sistemleri, temelde iyon basınçları üzerine dayanmakta olup metabolik enerjinin bazı formlarının çiftleştirilmesi olarakta bilinmektedir. Aktif transport mekanizmalarının iki farklı enerji kaynağı bulunmaktadır. Birincisi aynı iki iyon için iyon hareketi, iyonların elektrokimyasal gradientinden türemiş kimyasal veya elektriksel enerjilerinin direkt olarak çiftleştirilmesiyle sağlanmaktadır. İkincisi ise aktif transport sisteminde, kullanılan serbest enerji, bir konsantrasyon gradientine karşı aşağı ve yukarı hareket eden farklı iki iyonun iyon hareketleriyle sağlanır. Bu enerji kaynağı, normal olarak hayvan hücreleri içerisindeki  $\text{Na}^+$  iyonu ve bakteri hücreleri içerisindeki  $\text{H}^+$  iyonudur (Cox and Schneider, 1992; Koyuncu,2005; Erden,2013).

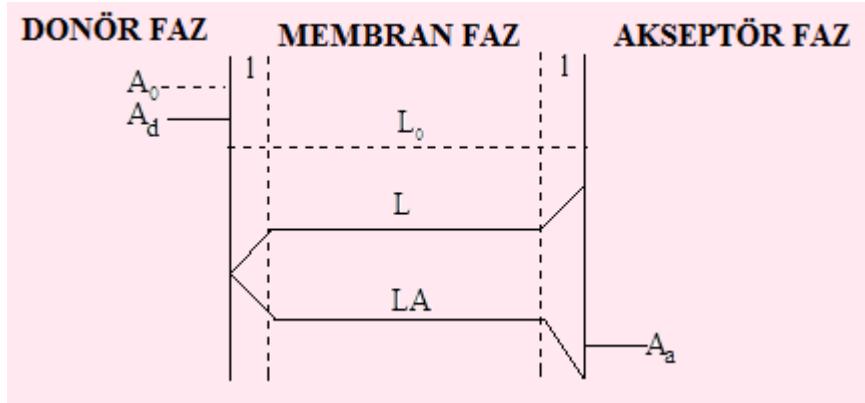
#### 2.2.4.4 Tek Maddeli Transport

Tek meaddeli transport Şekil 2.7’de de gösterildiği gibi, donör fazdaki A maddesi, membran fazdaki bir L taşıyıcısı ile donör faz-membran faz ara yüzeyinde önce LA kompleksi oluşturur ve oluşan kompleks membran boyunca difüzlenererek, akseptör fazda kompleks çözünerek A maddesinin akseptör faza taşınmasını sağlar. Bu proses, A maddesinin konsantrasyon değişimi ile yürütülmekte olup, oluşan kompleks donör ve akseptör fazlardan difüzyon yoluyla iki sınır tabakası halinde ayrılmıştır (Koyuncu, 2005).



Şekil 2.7: Tek bir A maddesinin bir L taşıyıcısı ile şematik taşınımı.

Ara yüzlerdeki farklı maddelerin konsantrasyonu ile toplam ekstraksiyon denge ( $K_{ex}$ ) sabiti arasında bir ilişki vardır. Çünkü kompleks oluşumu ve ayrışması hızlıdır (denge varsayımı). Kabul edilen varsayımlar simetrik bir yapı olduğundan tüm konsantrasyon değişimleri için kararlı hallerde eşit olmalıdır. Bu yüzden Şekil 2.8’de kararlı haldeki herhangi bir A maddesinin taşınımı işlemine ait konsantrasyon profili verilmiştir.



Şekil 2.8: Kararlı halde, bir A maddesinin taşınımı işlemine ait konsantrasyon profili.

Kararlı durumdaki A maddesinin akış hızı, Fick kanunlarına bağlı olarak;

$$J_A = \frac{D}{l} (LA_d - \overline{LA}) = \frac{D}{2l} (LA_d - LA_a) \quad (2.22)$$

şeklinde gösterilir (Morf, 1981). Burada D, difüzyon katsayısını, l ise sınır tabakası kalınlığını gösterirken,  $LA_d$  ve  $LA_a$  ise sırasıyla donör ve akseptör fazlardaki ara yüzelerde oluşan kompleksin konsantrasyonlarıdır.

Her noktada taşıyıcının toplam konsantrasyonu eşit olacağı için, denge varsayımının yanısıra bir kütle-denge eşitliğine gereksinim vardır. Sonuç olarak; Eşitlik (2.22)’deki konsantrasyon terimleri, gözlenen  $A_d$  ve  $A_a$  terimleri ile yer değiştirilir ve  $K_{ex}$ ,  $L_0$  ifadeleri de dahil edilerek Eşitlik (2.23) halinde yazılabilir (Behr ve diğ., 1985).

$$J_A = \frac{DL_0}{2l} K_{ex} \frac{A_d - A_a}{(1 + K_{ex} A_d)(1 + K_{ex} A_a)} \quad (2.23)$$

Eşitlikte  $L_0$ , kompleks oluşmadan önceki taşıyıcının başlangıç konsantrasyonudur.

Eşitlik (2.23)'de bazı sınır şartlarının daha anlamlı bir sonuç elde etmek için kabul edilmesi gerekir. Sınır şartları başlangıçta  $A_a: 0$  ve deney boyunca  $A_d \gg A_a$  varsayımı göz önüne alınarak;

**i)**  $K_{ex} \cdot A_d \ll 1$  ( ve  $K_{ex} \cdot A_a \ll 1$  ) olduğunda  $K_{ex}$  oldukça küçük olacak ve Eşitlik (2.23),

$A_a: 0$  ve deney boyunca  $A_d \gg A_a$  olduğundan

$$J_A \approx \frac{DL_0}{2l} K_{ex} A_d \quad (2.24)$$

şeklinde tekrar yazılabilir. Bu durumda  $L_0$  ve  $A_d$  terimleri birinci mertebeden hale dönüştürülerek eşitlik daha basit hale getirilmiştir. Bununla birlikte bir tarafta  $J$ ,  $K_{ex}$ 'in lineer bir fonksiyonu olmakla birlikte diğer tarafta akış hızı düşük olması sebebiyle  $K_{ex}$  oldukça küçük olacaktır.

**ii)** Eğer  $K_{ex}$  değeri artarsa,  $(1 + K_{ex} \cdot A_d)$  ifadesi ihmal edilemez. Bu yüzden Eşitlik (2.23),

$$J_A \approx \frac{DL_0}{2l} K_{ex} \frac{A_d}{(1 + K_{ex} A_d)} \quad (2.25)$$

şekline dönüşür. Eşitlik (2.25)'un, enzim kinetiği çalışmaları için türetilmiş Michealis-Menten eşitliğine oldukça benzemesi sebebiyle  $J_A$ , doyurulmuş bir proses gibi davranır (Neame ve Richards, 1972; Behr ve diğ., 1985).  $A_d$  değerinin artmasıyla, A maddesinin akış hızı ( $J_A$ ) bir maksimum değere ulaşmaktadır.

$$J_{max} = \frac{DL_0}{2l} \quad (2.26)$$

Taşıyıcı maksimum bir akış halindeyari doymuş halde olduğundan hız, madde konsantrasyonu ve  $K_{ex}$ 'den bağımsız olmaktadır.

**iii)** Bununla birlikte  $K_{ex}$  değeri arttığında ,  $(1 + K_{ex} \cdot A_d)$  değeri asla ihmal edilemez ve Eşitlik (2.25),

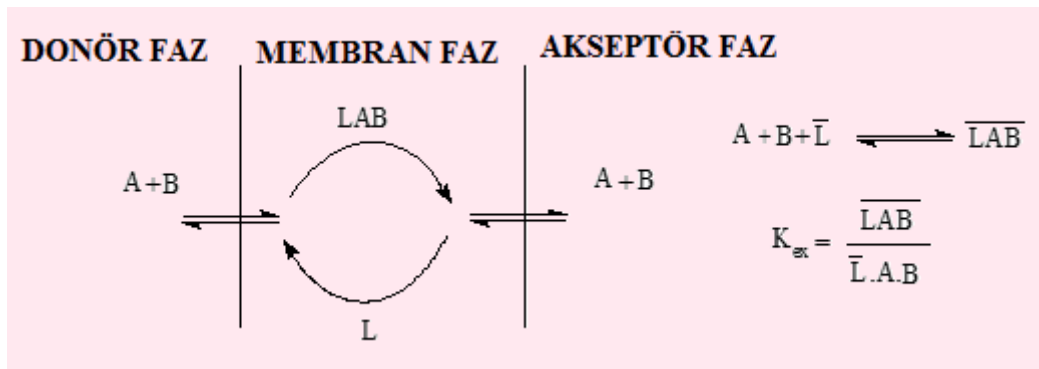
$$J_A \approx \frac{DL_0}{2l} K_{ex} \frac{A_d}{(1 + K_{ex} A_d)(1 + K_{ex} A_a)} \quad (2.27)$$

şeklini alır. Konsantrasyon profili bu durum için Şekil 2.8’de tanımlanmıştır. Taşıyıcının ara yüzeyde doyurulmuş olması ve  $K_{ex}$ ’deki artıştan dolayı,  $J_A$ ’daki azalmanın sonucu Michealis-Menton yaklaşımı geçersiz olmaktadır.

#### 2.2.4.5 Ortak Transport-İyon Çiftlerinin Kolaylaştırılmış Difüzyonu

Taşıyıcı vasıtası ile gerçekleştirilen sıvı membranlar supramoleküler kimyanın en önemli uygulama alanlarından bir tanesidir. Taşıma bir sonraki çözme, kompleksleşme ve difüzyon ile tanımlanabilir. Çözünen sıvı membranda çözünür ve besleme çözeltisi ile sıvı membran ara yüzeyinde taşıyıcı ile reaksiyona girerek kompleks oluşturur. Bu kompleks sıvı membran-sıyırıcı faz ara yüzeyinde parçalanarak çözüneni ters reaksiyonla sıyırıcı (alıcı) faza bırakır ve geri döner (Şekil 2.6c). Kolaylaştırılmış taşıma işlemi taşımayı hızlandırır. Örneğin trialkilfosfin sülfür fenolün taşınma hızını artırır (Schlosser ve diğ., 1993). Aynı zamanda, bu işlemler sırasında basit taşıma da yer alır. Nötral moleküller, anyonlar, katyonlar veya Zwitter iyonik türler seçici taşıma işlemleri için son yıllarda taşıyıcı olarak kullanılmaktadırlar (Kislik, 2010).

Taşıma mekanizması Şekil 2.9’da verilmiştir ve ekstraksiyon denge sabiti  $K_{ex}$  aşağıdaki gibi ifade edilir. Bu taşıma modelinde  $K_{ex}$ , tek maddeli transport modeline göre farklı şekilde hesaplanır.



Şekil 2.9: Ortak transport işleminin şematik mekanizması ve denge reaksiyonu.

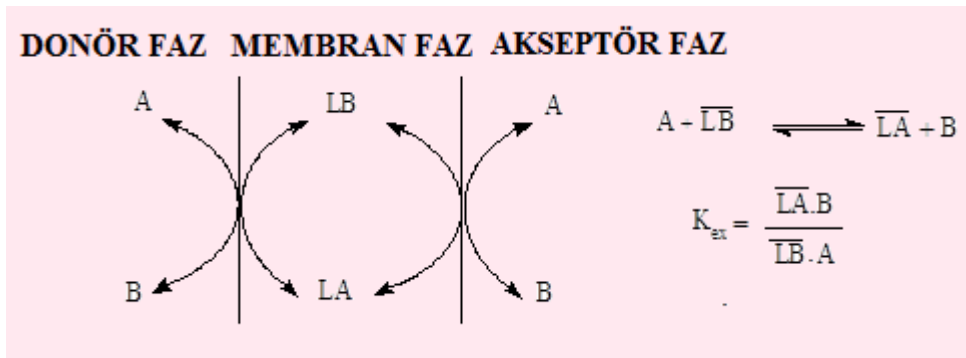
Şemadaki taşıma mekanizmasına göre, MX şeklindeki tek değerlikli bir katyon tuzu  $M^+X^- = A_0$  şeklinde yazılır ve bu ifade (2.23) eşitliğinde yerine konularak aşağıdaki eşitlikteki akış hızı ifadesi elde edilir (Behr ve diğ., 1985).

$$J_A = \frac{DL_0}{2l} K_{ex} \frac{A_d^2 - A_a^2}{(1 + K_{ex} A_d^2)(1 + K_{ex} A_a^2)} \quad (2.28)$$

(2.23) ve (2.28) eşitlikleri birbirine çok benzemelerine rağmen,  $A_d$  ve  $A_a$  terimleri farklıdır. Bu fark, katyon ve anyon konsantrasyonlarının çarpımından ileri gelir (Osa ve Atwood, 1991).

#### 2.2.4.6 Karşılıklı Transport

Karşılıklı taşıma modeli, taşıyıcı net bir yüke sahip olduğunda deprotonasyon işlemine bağlı olarak meydana gelir (Osa ve Atwood, 1991). Taşıma işlemi Şekil 2.10'da görüldüğü gibi, elektronötralite şartı gerektiren geri yönde, bir karşılıklı iyon sayesinde gerçekleşmektedir. Bu modelde, iki substrat için taşıyıcının bağlı ilgileri de Şekil 2.10'da gösterilirken, ekstraksiyon sabiti de yeniden belirlenmektedir. (Erden, 2013)



Şekil 2.10: Karşılıklı transport olayının şematik mekanizması ve denge eşitliği.

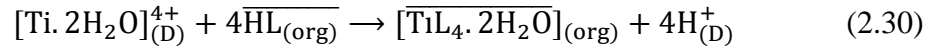
Başlangıçta donör fazda sadece A maddesi ve akseptör fazda ise sadece B maddesi bulunduğu kabul edilirse;  $t=0$ 'da  $A_d=B_a=A_0$  ve  $A_a=B_d=0$  olduğu kabul edilir. Şekil 2.10'daki transport mekanizmasına bağlı olarak,  $A_d=B_a$  ve  $A_a=B_d$  olur. Böylece,  $S_d=A_d=B_a$  ve  $S_a=A_a=B_d$  ( $t=0$ 'da  $S_0=S_d$  olursa) şeklinde yazmak doğru

olacaktır. Eşitlik (2.23) bu sınır şartlarına bağlı olarak, aşağıdaki gibi yeniden yazılabilir (Behr ve diğ., 1985).

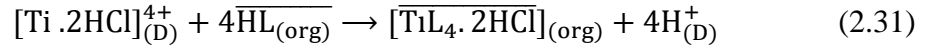
$$J = J_A = -J_B = \frac{DL_0}{2l} K_{ex} S_0 \frac{S_d - S_a}{(S_d + K_{ex} S_a)(S_a + K_{ex} S_d)} \quad (2.29)$$

Daha önceki varsayımlarda olduğu gibi akış hızı (J), maksimum akış hızına ( $J_{max}$ ) bağlı olarak,  $K_{ex}$  ve  $S_0$  ile artmaktadır.

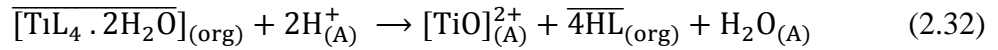
Karşılıklı (Şekil 2.9) ve karşılıklı birlikte (Şekil 2.10) taşımaya örnek olarak Ti(IV) iyonlarının sırasıyla düşük asidik (pH:1.00) ve yüksek asidik ( $[H^+]:7.00$  M) ortama sahip besleme çözeltilerinin HLM sistemi ile taşınması verilebilir (Kislik ve Eyal, 1996). Burada D<sub>2</sub>EHPA taşıyıcısı Ti(IV) iyonlarıyla düşük pH'lı ortamda besleme çözeltisi tarafında kompleks oluştururlar:



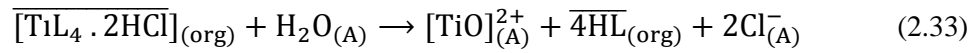
kuvvetli asidik ortamda (>7 mol/kg):



ve tersinir reaksiyon sınırlı faz tarafında düşük pH'ta meydana gelir:



Yüksek asitlikte:



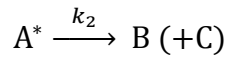
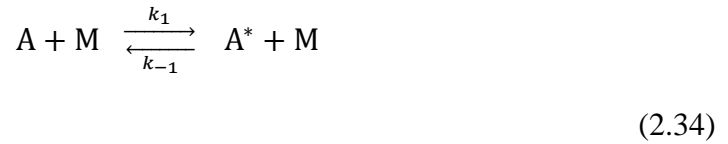
Titanyumun karşılıklı taşınması için gerekli enerji protona zıt taraftaki titanyumun taşınması (besleme fazdan sınırlı çözeltisine) ile elde edilir. Yüksek asitliğe sahip besleme çözeltisinde ise  $Cl^-$  anyonları Ti(IV) katyonlarıyla beraber aynı yönde taşınırlar. Her iki durumda da titanyum, proton ve klor iyonlarının akışları çiftleşmiştir. Kural olarak, karşılıklı taşıma kolaylaştırılmış taşıma ile birleşmiştir (Kislik, 2010).

## 2.3 Reaksiyon Türleri ve Teorileri

### 2.3.1 Unimoleküler Tepkimeler (Lindemann Teorisi)

En basit tepkimeler ya bimoleküler ( $A + B \rightarrow \text{ürünler}$ ) veya  $A \rightarrow \text{ürünler}$  şeklinde unimolekülerdir. Tek moleküllü reaksiyonlar izomerizasyonlardır, örneğin  $cis\text{-CHCl=CHCl} \rightarrow trans\text{-CHCl=CHCl}$  veya bozunmadır, örneğin,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{I} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{HI}$ . Bimoleküler basit reaksiyonun nasıl meydana geldiğini anlamak kolaydır: A ve B molekülleri çarpışır ve bunların bağlı kinetik enerjisi aktivasyon enerjisini aşarsa, çarpışma ile bağların kırılmasına ve yeni bağların oluşumuna yol açabilir. Bir A molekülün başka bir molekülle çarpışarak gerekli aktivasyon enerjisini kazanır. Ancak unimoleküler tepkimelerde gözlenen birinci kinetiğin aksine çarpışmaya bağlı bir aktifleşmede ikinci derece kinetiğin bulunduğu görülür.

Lindemann unimoleküler tepkime,  $A \rightarrow B (+C)$ 'yi açıklamak için aşağıdaki detaylı mekanizmayı ileri sürmüştür:



Bu tepkime düzeninde  $A^*$  bozunmak veya izomerleşmek için yeterli titreşim enerjisine sahip bir A molekülüdür (titreşim enerjisi,  $A \rightarrow \text{ürünler}$  reaksiyonu için gerekli olan aktivasyon enerjisini aşar).  $A^*$ , enerjetik molekül olarak adlandırılır [ $A^*$  türleri aktifleşmiş bir kompleks olmayıp yüksek titreşim enerji seviyesinde bulunan basit bir A molekülüdür]. Enerjetik  $A^*$  türleri A ve bir M molekülünün çarpışmasıyla (basamak 1) oluşturulur. Bu çarpışmada, M'nin kinetik enerjisi A'nın titreşim enerjisine aktarılır. Herhangi bir M molekülü, A'yı daha yüksek titreşim seviyesine çıkarılabilir. Böylece M, başka bir A molekül veya bir ürün molekülü, veya gaz veya çözelti içinde mevcut olan bir molekül olabilir, ancak genel olarak  $A \rightarrow \text{ürünler}$  ekinde olan toplam unimoleküler tepkimede görünmez.  $A^*$  oluşur oluşmaz (a)  $A^*$ 'nın titreşim enerjisinin M molekülünün kinetik enerjisine aktarıldığı (1. Basamak) bir çarpışmayla enerjisini kaybederek tekrar A'ya dönebilir veya (b)



bozunmaya veya izomerleşmeye (2. Basamak) neden olan uygun kimyasal bağ(lar)ı kırarak fazla titreşim enerjisine sahip olmak suretiyle B + C ürünlerine dönüşebilir..

Tepkime hızı  $r = d[B]/dt = k_2[A^*]$ 'dır. Tepkimeye yatkın A\* türlerine kararlı hal yaklaşımı uygulandığında:

$$d[A^*]/dt = 0 = k_1[A][M] - k_{-1}[A^*][M] - k_2[A^*] \quad (2.35)$$

$$[A^*] = \frac{k_1[A][M]}{k_{-1}[M] + k_2}$$

elde edilir.

Yukarıdaki bağıntıda  $[A^*]$ 'nın değeri reaksiyon hızı  $r = k_2[A^*]$  formülünde yerine konursa

$$r = \frac{k_1 k_2 [A][M]}{k_{-1}[M] + k_2} \quad (2.36)$$

elde edilir. Eşitlik (2.36)'nın kesin bir derecesi yoktur.

Eşitlik (2.36) için iki sınırlayıcı durum vardır.  $k_{-1}[M] \gg k_2$  ise paydadaki  $k_2$  ihmal edilir ve .

$$r = \left( \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} \right) [A] \quad k_{-1}[M] \gg k_2 \text{ için} \quad (2.37)$$

elde edilir.  $k_2 \gg k_{-1}[M]$  ise  $k_{-1}[M]$  terimi ihmal edilir ve

$$r = k_1[A][M] \quad k_2 \gg k_{-1}[M] \text{ için} \quad (2.38)$$

elde edilir.

Gaz fazı tepkimelerinde eşitlik (2.37) yüksek basınç sınırı olarak adlandırılır, çünkü yüksek basınçlarda,  $[M]$ 'in derişimi büyüktür ve  $k_{-1}[M]$  değeri  $k_2$ 'den çok daha büyüktür. Eşitlik (2.38) denklemi ise düşük basınç sınırıdır.

Yüksek basınç hız yasası (2.37) birinci derecedendir. Düşük basınçlı hız yasası (2.38) ikinci derecedendir ama çözümü görüldüğü kadar kolay değildir.  $[M]$  derişimi, mevcut olan bütün türlerin toplam derişimidir. Toplam tepkime bir

izomerleşme,  $A \rightarrow B$  ise, toplam  $[M]$  derişimi, tepkimr ilerledikçe sabit kalır ve psödo birinci dereceden kinetik gözlenir. Toplam tepkime bir bozunma tepkimesiyle yani  $A \rightarrow B + C$  ise o zaman tekime ilerledikçe  $[M]$  artar. Ancak bozunma ürünleri B ve C (yani daha küçük  $k_1$  değerine sahip olan) A'yı enerjetik yapmada genellikle A'dan daha az etkilidir ve yaklaşık olarak  $[M]$ 'deki artışı telafi eder. Dolayısıyla  $k_1[M]$  tepkime sırasında yaklaşık olarak sabit kalır ve tekrar psödo birinci dereceden kinetiği elde ederiz.

$k_{-1} [M] \gg k_2$  olan yüksek basınç sınırında  $A^* + M \rightarrow A + M$ , enerjinin kaybedilme tepkimesinde  $k_{-1}[A^*][M]$  hızı,  $A^* \rightarrow B + C$ 'nin  $k_2[A^*]$  hızından daha büyüktür ve 1. ve -1. basamaklar dengededir. Unimoleküler 2. Basamak, hızı kontrol eder ve biz birinci dereceden kinetik elde ederiz [Eşitlik (2.37)].  $k_{-1}[M] \ll k_2$  düşük basınç sınırında,  $A^* \rightarrow B + C$  tepkimesi, enerjinin kaybedilmesi tepkimesinden çok daha hızlıdır, hız sınırlayan basamak, bimoleküler enerji kazanma tepkimesi,  $A + M \rightarrow A^* + M$ 'dir ( $[M]$  ve  $[A]$ 'nın düşük değerlerinden dolayı nispeten yavaş) ve ikinci dereceden kinetik elde ederiz [Eşitlik (2.38)].

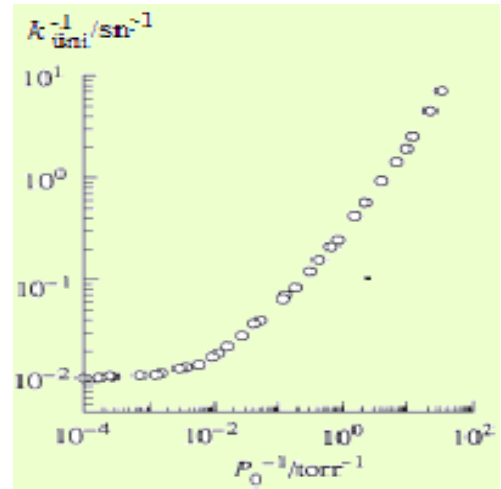
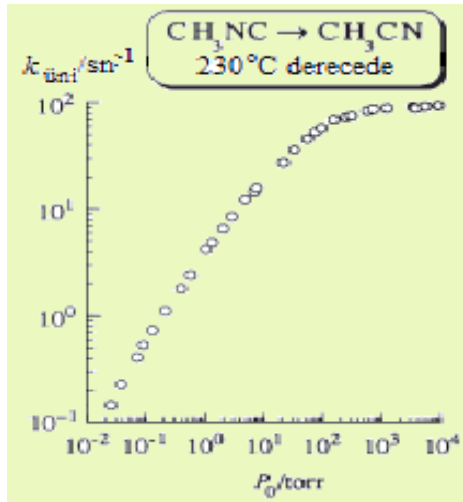
Lindemann mekanizmasında anahtar fikir, A'nın enerjetik  $A^*$ 'a dönüşmesi ve  $A^*$ 'ın ürünlere bozunması arasındaki zaman farkıdır. Bu zaman farkı  $A^*$ 'nın enerjisi kayberedek tekrar A'ya dönmesini sağlıyor olabilir ve 1. ve -1. basamakların dengeye yakın olmasıyla birinci dereceden kinetik verir.  $A^*$ 'nın sıfır ömür sınırında tepkime  $A + M \rightarrow B (+C)$  şeklinde olur ve ikinci derecedendir  $k_2 \rightarrow \infty$  sınırında Eşitlik (2.36)'nın ikinci dereceden kinetik verir. Titreşim olarak uyarılan  $A^*$  türlerinin, molekülde birkaç bağ olduğundan, sıfırdan farklı ömrü vardır ve titreşim enerjisinin  $A \rightarrow$  ürünler tepkimesinde kırılan belli bir bağa yoğunlaşması biraz zaman alır. Sadece tek bağ içeren bir molekül (örneğin,  $I_2$ ) unimoleküler bir tepkime ile bozunamaz.

Deneysel unimoleküler hız sabiti,  $k_{\text{üni}}$ ,  $r = k_{\text{üni}}[A]$  olarak tanımlanır ve burada  $r$ , gözlenen hızdır. Eşitlik (2.36) yeniden düzenlenirse:

$$k_{\text{üni}} = \frac{k_1 k_2 [M]}{k_{-1} [M] + k_2} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2 / [M]} \quad (2.39)$$

elde edilir.  $k_{\text{ün}}$ 'nin yüksek basınç sınırı,  $\lim_{P \rightarrow \infty} k_{\text{ün}} = k_{\text{ün}, P=\infty} = k_1 k_1 / k_{-1}$ 'e eşit olur. Bir deneyde başlangıç basıncı,  $P_0$  azaldığından  $[M]$ 'de azaldığı için  $k_{\text{ün}}$  değeri de azalır. Çok düşük başlangıç basınçlarında  $k_{\text{ün}}$ ,  $k_1[M]$ 'ye eşit olur ve  $k_{\text{ün}}$ ,  $P_0$ 'ın azalmasıyla doğrusal olarak azalır. Azalan  $P_0$  ve  $k_{\text{ün}}$ 'deki beklenen bu azalma, başlangıç gaz basıncı  $P_0$ 'ın bir fonksiyonu olarak başlangıç hızı hızının  $r_0$ 'ın ölçülmesiyle unimoleküler gaz fazı tepkimeleri için deneysel olarak doğrulanmıştır. Şekil 2.11'de tipik bir sonuç görülmektedir.  $k_{\text{ün}}$ 'nin yüksek basınç değerinden önemli oranda azalması genellikle 10-200 torr aralığında başlar.

Lindemann ifadesinden (Eşitlik 2.39)  $1/k_{\text{ün}} = k_{-1}/k_1 k_2 + 1/k_1[M]$  elde edilir, buradan  $1/P_0$  karşı çizilen  $1/k_{\text{ün}}$  grafiğinin doğrusal olması beklenir. Şekil 2.12'de, 230°C'de  $\text{CH}_3\text{NC} \rightarrow \text{CH}_3\text{CN}$  için  $1/P_0$  karşı çizilen  $1/k_{\text{ün}}$  grafiği verilmiştir. Grafikte önemli ölçüde sapmalar vardır. Bunun nedeni, Lindemann tepkime düzeninin, bütün  $A^*$  molekülleri için  $k_2$ 'yi sabit alarak parametreleri basite indirgemesidir. Halbuki gerçekte,  $A^*$ 'ın titreşim enerjisi ne kadar büyükse onun izomerleşme veya bozunma olasılığı o kadar yüksektir.



Şekil 2.11: Gaz fazı unimoleküler tepkime,  $\text{CH}_3\text{NC} \rightarrow \text{CH}_3\text{CN}$  için 230°C'de başlangıç basıncı,  $P_0$ 'ın bir fonksiyonu olarak, gözlenen hız sabiti. Ölçekler logaritmiktir.

Şekil 2.12: 230°C'de  $\text{CH}_3\text{NC} \rightarrow \text{CH}_3\text{CN}$  reaksiyonu için  $1/P_0$  karşı çizilen  $1/k_{\text{ün}}$  grafiği.

Lindemann mekanizması, sıvı çözelti tepkimelerine de uygulanır. Ancak çözeltilerde, çözücü varlığının  $[M]$ 'yi yüksek tutmasından dolayı  $k_{\text{ün}}$ 'de bir düşüş gözlemek mümkün değildir. Böylece çözelti için hız yasası Eşitlik (2.37) ile verilir.

Lindemann mekanizmasının (Eşitlik 2.35) 1. ve -1. basamakları, basit kimyasal tepkime olmayıp (yeni bileşikler oluşmadığından) enerji aktarımının olduğu basit fiziksel tepkimelerdir. Bu tür şekilde enerji aktarım prosesleri herhangi bir sistemde sürekli meydana gelir. 2. Basamakta ünimoleküler basit kimyasal tepkimeye ek olarak 1. ve -1. basamakların ele alınmasının nedenleri: (a) çarpışma ile aktiflenmenin nasıl birinci dereceden kinetik oluşturduğu açıklamak ve (b) gaz fazı ünimoleküler hız sabitlerinde düşük  $P$  azalmasını ele almaktır. Düşük  $P$  aralığında gaz fazında bir sistem ele alınmadıkça 1. ve -1. Basamakları detaylı düşünmeye gerek yoktur ve ünimoleküler tepkime basitçe  $A \rightarrow$  ürünler olarak yazılabilir.

### 2.3.2 Ard Arda (Birbirini İzleyen) Reaksiyonlar

#### 2.3.2.1 Ardışık Birinci Mertebeden Reaksiyonlar

Sıklıkla, bir tepkimenin ürünü olan bir türün, bir sonraki tepkimde tepken olduğu görülür. Ardı ardına gerçekleşen reaksiyonlarda bir reaksiyondaki ürünler bazen girenler şeklinde de olabilir. Bu durum, çok basamaklı tepkime mekanizmaları için doğrudur. Burada sadece basit bir şekilde birbirini izleyen tersinmez birinci dereceden iki tepkimeyi düşünelim: Hız sabiti  $k_1$  olan  $A \rightarrow B$ 'ye tepkimesi ve hız sabiti  $k_2$  olan  $B \rightarrow C$  tepkimesi:



Burada basit olması için stokiyometrik katsayıları bir varsayalım. Tepkimelerin birinci dereceden olduğu düşünüldüğünden, birinci ve ikinci tepkimelerin hızları sırasıyla  $r_1 = k_1[A]$  ve  $r_2 = k_2[B]$ 'dir.  $[B]$ 'nin birinci ve ikinci tepkime nedeniyle değişim hızı sırasıyla  $(d[B]/dt)_1 = k_1[A]$  ve  $(d[B]/dt)_2 = -k_2[B]$ 'dir Böylece aşağıdaki ifade elde edilir.

$$d[B]/dt = (d[B]/dt)_1 + (d[B]/dt)_2 = k_1[A] - k_2[B]$$

$$d[A]/dt = -k_1, \quad d[B]/dt = k_1[A] - k_2[B], \quad d[C]/dt = k_2[B] \quad (2.41)$$

$$[A]_0 \neq 0, \quad [B]_0 = 0, \quad [C]_0 = 0 \quad (2.42)$$

t = 0 anında sistemde sadece A olsun: Üç çift diferansiyel eşitliğimiz var. (2.41)'deki eşitlik düzenlenmesiyle;

$$[A] = [A]_0 e^{-k_1 t} \quad (2.43)$$

elde edilir.

Eşitlik (2.43) 'ün Eşitlik (2.41)'deki ikinci eşitlikte yerine konulmasıyla aşağıdaki bağıntı elde edilir.

$$d[B]/dt = k_1 [A]_0 e^{-k_1 t} - k_2 [B] \quad (2.44)$$

Eşitlik (2.44)'un integrasyonu sonucu aşağıda verilmiştir.

$$[B] = \frac{k_1 [A]_0}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \quad (2.45)$$

[C]'yi bulmak için kütle korunumu yasası kullanılır. Toplam mevcut mol sayısı zamana göre sabittir, böylece  $[A] + [B] + [C] = [A]_0$  olur. Eşitlik (2.43) ve Eşitlik (2.45) kullanılırsa:

$$[C] = [A]_0 \left( 1 - \frac{k_2}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t}) \right) \quad (2.46)$$

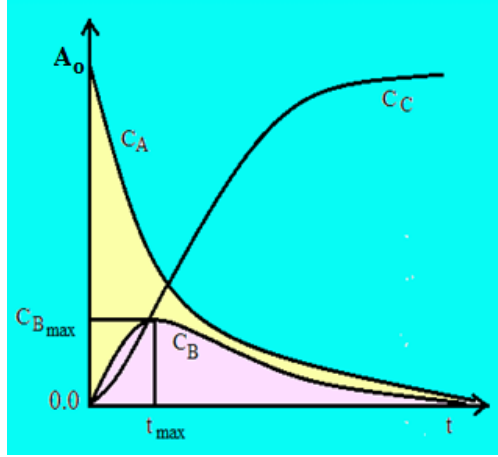
Eşitlik (2.46) elde edilir (Levine, 2015).

Yukarıda gördüğümüz ve her adımı birinci basamaktan olan ard arda reaksiyonlar pratikte en çok görülen kompleks reaksiyonlardır.

$k_1$  ile  $k_2$  ve A'nın başlangıç derişimi olan  $A_0$  biliniyorsa,  $C_A$ ,  $C_B$  ve  $C_C$  derişimleri değişik t zamanlarında bulunabilir demektir. Bu derişimler zamana karşı grafiğe geçirilirse Şekil 2.13'teki eğriler elde edilir.

Şekil 2.13'ten görüldüğü gibi  $C_A$  eğrisi sürekli olarak düşüyor. Çünkü A maddesi B ve C'ye bağlı olmaksızın üstel bir şekilde azalmaktadır. Aynı şekilde C'nin derişimi sürekli olarak artmakta ve sonunda A'nın başlangıç derişimine ulaşmaktadır. Ara ürün olan B maddesi ise önce şekilde görüldüğü gibi artıyor ve sonraları B arttıkça C'ye dönüşme hızı yavaş yavaş büyüyor. Dönüşme hızı oluşma

hızından daha büyük olduğu andan itibaren B azalmaya başlıyor ve sonunda sıfır oluyor.  $C_{Bmax}$  ve  $t_{max}$  değerlerini bulabilmek için aşağıdaki formüller kullanılmalıdır.



Şekil 2.13:  $A \rightarrow B \rightarrow C$  türünde ard arda reaksiyonlarda A, B ve C derişimlerinin zamanla değişimi.

$$t_{max} = \frac{\ln(k_1 / k_2)}{k_1 - k_2} \quad (2.47)$$

ve

$$C_{Bmax} = A_o \left( \frac{k_2}{k_1} \right)^{\frac{k_2}{k_1 - k_2}} \quad (2.48)$$

olarak bulunur. Bu son iki bağıntı bize, ara ürün olan B maddesinin ne zaman maksimum derişime ulaşacağını ve maksimum derişimin büyüklüğünü vermektedir.

Birbirini izleyen reaksiyonlarda reaksiyon hız sabiti  $k_2$  değerinin hesaplanmasına ilişkin formül, Erdoğan F. ve Şahmurat F. (2007) tarafından hesaplanmış ve 2.49 denkleminde verilmiştir (Erden, 2013).

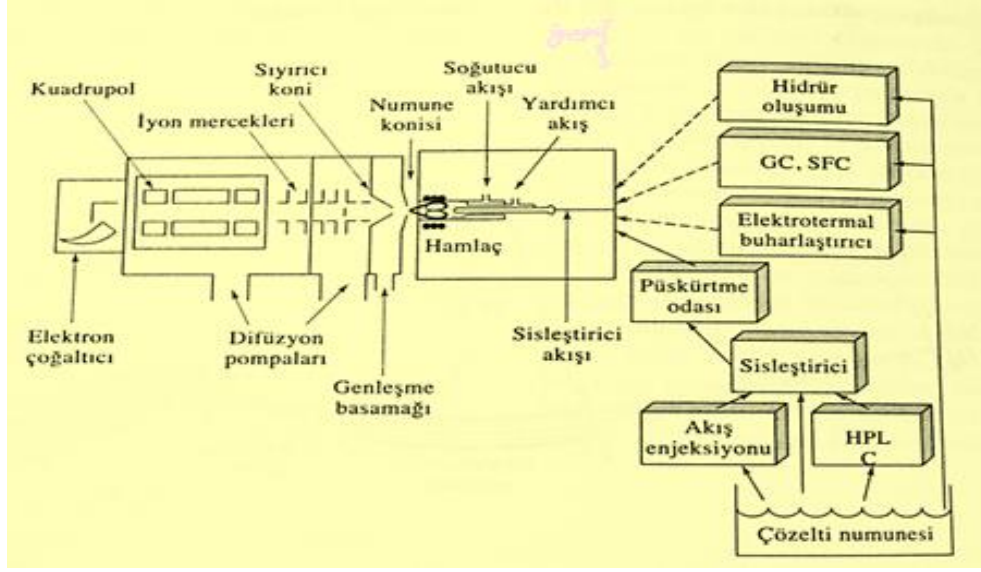
$$k_2 = \frac{-\ln\left(\frac{C_{Bmax}}{A_o}\right)}{t_{max}} \quad (2.49)$$

## 2.4 İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometri

ICPMS, birçok element için düşük gözlenebilme sınırları, yüksek seçiciliği, iyi doğruluk ve keskinliğiyle en önemli tekniklerden biri olarak gelişmektedir. Bu uygulamalarda bir ICP hamlacı atomlaştırıcı ve iyonlaştırıcı olarak iş görür. Çözeltiler için, numune klasik ya da ultrasonik bir sisleştirici ile verilir. Katılar için diğer bir numune verme tekniği uygulanır. Bu bir kıvılcım, lazer veya elektrik boşalımı olabilir. Bu cihazlarda pozitif metal iyonları klasik bir ICP hamlacında üretilir. Diferansiyel bir pompa yardımıyla, bir kuadrupol kütle spektrometreyle iletilir. Bu şekilde elde edilen spektrumlar, var olan bütün elementler için bir dizi izotop pikinden oluşur. Bu spektrumlar numunede bulunan elementlerin kalitatif ve kantitatif tayinlerinde kullanılırlar. Miktar tayini, analit için iyon sayımının bir iç standart için iyon sayımına oranı ile derişim arasında çizilen bir kalibrasyon eğrisi aracılığıyla yapılır. Analizler izotop seyreltme tekniğiyle yapılabilir.

### 2.4.1 ICPMS İçin Cihazlar

Şekil 2.14 ticari bir ICPMS sisteminin bileşenlerini şematik olarak göstermektedir. Cihazın en önemli parçası, ICP hamlacını cihaza bağlayan ara birimdir ve bu birim  $10^{-4}$  torr'dan daha düşük bir basınca gerek gösteren kütle spektrometre ile birlikte atmosfer basıncında çalışır. Bu bağıntı diferansiyel pompa ile vakuma alınan bir ara yüzey bağlantı birimi ile sağlanır. Bu birim, ortasında 1 mm'den küçük deliği olan ve suyla soğutulan, nikel bir numune verme konisinden oluşur. Sıcak plazma gazı, bu delikten basıncı bir mekanik pompa yardımıyla 1 torr civarında tutulan bir bölgeye geçer. Bu bölgede gaz hızla genişler ve soğur. Gazın bir kısmı küçük bir delikten sıyrıcı denilen ikinci bir koniye ve buradan da basıncı, kütle spektrometresinin basıncıyla aynı tutulan bir odacığa geçer. Burada pozitif iyonlar, elektronlardan ayrılır ve moleküler türler, negatif bir potansiyel yardımıyla hızlandırılarak, bir manyetik iyon merceği ile kuadrupol kütle analizörünün giriş deliğe odaklanır.



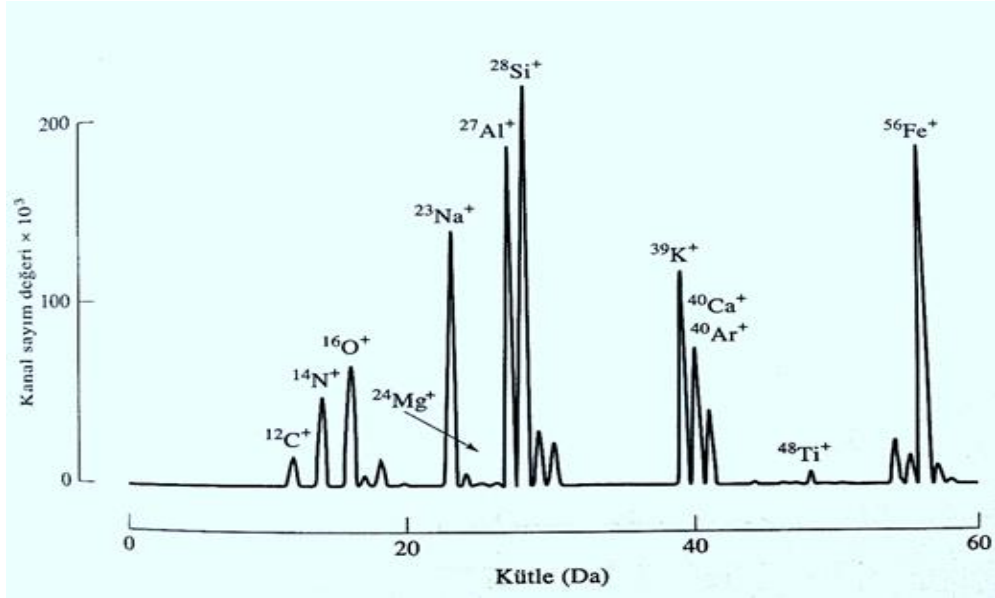
Şekil 2.14: Bir ICPMS sisteminin şematik görünüşü. Kesikli çizgiler gaz fazındaki numunelerin, kesiksiz çizgiler ise sıvı numunelerin sistemine girişini göstermektedir (Vela ve diğ., 1993).

ICPMS spektrometrenin performans özellikleri şöyledir: kütle aralığı 3-300, m/z değerleri bir birim fark ile iyonları ayırma yeteneği, dinamik aralığı ise 6 ondalık mertebesinde. Periyodik çizelgedeki elementlerin %90'ı bu cihazlarla tayin edilebilirler. Her element için ölçüm zamanı 10 saniye, birçok element için gözlenebilir sınıırı 0.1-10 mg/L'dir. Kalibrasyon eğrilerinin ortalarında bir derişim için standart sapması %2-4 civarındadır. Son zamanlarda en az iki üretici firma katı numuneler için, numune hazırlamaya en az gereksinmesi olan lazer sistemini kullanmaktadır. Bu cihazlar puslu lazer demetleri, katı numunenin üzerinde birkaç mikrometre kare bir alanda odaklanarak  $10^{12}$  W/cm<sup>2</sup> mertebesinde güç yoğunlukları elde edilebilir. Böyle yüksek şiddette ışın birçok malzemeyi, hatta bazı refrakterleri hızla buharlaştırır. Daha sonra, bir argon gazı buharlaşmış numuneyi, atomlaşma ve iyonlaşmanın olduğu bir ICP hamlacına taşır. Oluşan plazma kütle spektrometreye iletilir.

Bu tip cihazlar, jeolojik numuneler, alaşımlar, camlar, tarımsal ürünler, kentsel tozlar ve topraklar gibi bozunması ve çözünmesi çok güç olan birçok numunenin yarı-kantitatif analizlerinde başarıyla kullanılır. Şekil 2.15 bir kaya numunesinin lazer aşındırma/ICPMS ile elde edilen kütle spektrumunu göstermektedir. Bu spektrumunu elde etmek için kaya ince toz halinde öğütülmüş ve



basınç altında küçük diskler haline getirilmiştir. Lazer demeti ile uyarıldıktan sonra oluşan buhar, bir enjektör gaz akışı ile iyonlaşmanın gerçekleştiği ICP hamlacına verilmiştir. Daha sonra gaz halindeki iyonlar bir kuadrupol kütle analizöründe analiz edilmiştir.

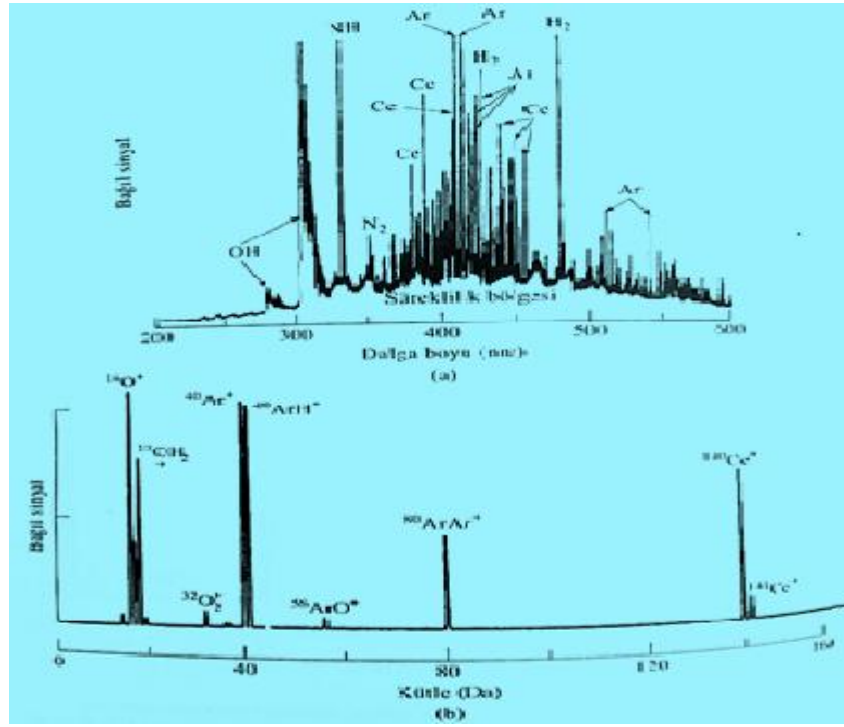


Şekil 2.15: Lazer aşındırma/ICPMS elde edilen standart bir kaya numunesinin spektrumu. Ana bileşenler (%): Na 5.2; Mg 0.21; Al 6.21; Si 26.3; K 5.3; Cu 1.4; Ti 0.18; Fe 4.6 (Adams ve diğ., 1988).

#### 2.4.2 Atomik Kütle Spektrumları ve Girişimler

Optik olarak belirleme yerine, ICP ile kütle spektrometrik belirleme kullanmanın avantajlarından biri, kütle spektrumlarının daha basit ve değerlendirmelerinin daha kolay olmasıdır. Şekil 2.16a, 100 mg/L seryum içeren bir çözeltinin optik emisyon spektrumunu göstermektedir. Şekil 2.16b ise 10 mg/L seryum içeren çözeltinin kütle spektrumunu göstermektedir. Optik spektrum bir düzine ya da daha fazla güçlü seryum çizgisi ve binlerce zayıf çizgi içermektedir. Bunların tümü karmaşık bir zemin spektrumu üzerine bindirilmiş durumdadır. Optik zemin NH, OH, N<sub>2</sub>, ve H<sub>2</sub> gibi atmosferik kirliliklerin moleküler bandlarından ve argon ile diğer iyonların elektronlarla yeniden birleştirilmesinden kaynaklanmaktadır. Bunun tersine, Şekil 2.16b'de görülen kütle spektrumu çok daha basittir. Bu spektrum <sup>140</sup>Ce<sup>+</sup> ve <sup>142</sup>Ce<sup>+</sup> izotoplarının piklerinden ve iki yüklü <sup>140</sup>Ce<sup>2+</sup>

izotopunun  $m/z = 70$ 'e yerleşen küçük pikinden oluşmuştur. Zemin spektrumu hepsi de  $m/z$  değerleri 40'tan küçük olan birkaç moleküler iyon tipinden ibarettir.



Şekil 2.16: (a) 100 mg/L seryum'un optik ICP spektrumu ile, (b) 10 mg/L seryum'un kütle ICP spektrumunun kıyaslanması.

ICPMS alanında ilk çalışanları Şekil 2.16b'deki gibi bir spektrum elde ettiklerinde, "girişimsiz bir yöntem" bulunduğu umuduna kapılmıştır. Fakat daha sonraki çalışmalarda ise girişimsiz bir spektrum gerçekleşmemiştir. Atomik kütle spektrometride de, optik atomik spektropide karşılaşılan ciddi girişim problemleri vardır. Atomik kütle spektroskopide girişim etkileri iki grupta toplanır. Spektroskopik girişimler ve spektroskopik olmayan girişimler. İkinci tür etkiler optik emisyon, absorpsiyon ve diğer yöntemlerde karşılaşılan matriks etkileriyle aynıdır.

#### 2.4.2.1 Spektroskopik Girişimler

Spektroskopik girişim, plazmadaki iyonik türle, analit iyonu aynı  $m/z$  değerine sahip olduğunda oluşur. Böyle girişimler, dört grupta incelenir: (1) izobarik iyonlar, (2) poliatomik iyonlar, (3) çift yüklü iyonlar ve (4) refrakter oksit iyonlar.

*İzobarik Girişimler:* İzobarik türler, aynı kütleyle sahip izotopları içeren elementlerdir. Kuadrupol kütle spektrometrenin kullanıldığı atomik kütle spektrometride izobarik türler, kütleleri bir birimden daha az farklı olan izotoplardır. Daha yüksek ayırma güçlü cihazlar daha küçük farkları tolere ederler.

Periyodik sistemdeki birçok element izobarik çakışma yapmayan bir, iki ve hatta üç izotopa sahiptir. İndiyum bir istisnadır. İndiyum'un  $^{113}\text{In}^+$  ve  $^{115}\text{In}^+$  olmak üzere iki kararlı izotopu vardır. Birincisi  $^{113}\text{Cd}^+$  ile, diğeri  $^{115}\text{Sn}^+$  ile çakışır. Bir izobarik girişim, bolluğu en fazla ve dolayısıyla en duyarlı izotopla oluşur. Örneğin  $^{40}\text{Ar}^+$ 'un büyük piki (Şekil 2.16b), bolluğu en fazla olan  $^{40}\text{Ca}^+$  izotopu ile (%97) üst üste gelir. Diğeri bir örnek  $^{58}\text{Ni}^+$ (doğal bolluğu en fazla nikel izotopu) izotopudur. Bu  $^{58}\text{Fe}^+$  ile çakışır. Bu girişim  $^{56}\text{Fe}^+$  piki ölçülerek düzeltilebilir.  $^{56}\text{Fe}^+$  ile  $^{58}\text{Fe}^+$  arasındaki doğal bolluk oranından, demirin m/z 58'deki pike katkısı hesaplanabilir ve düzeltme yapılır. İzobarik çakışmalar, bolluk çizelgelerinden kolaylıkla bulunabileceğinden, düzeltmeler uygun yazılımlarla yapılabilir. Bu cihazlar bu düzeltmeleri otomatik olarak yapabilecek yeteneklere sahiptir.

*Çok Atomlu İyon Girişimleri:* Plazma içindeki ve matriks ya da atmosferdeki türlerin etkileşmelerinden oluşan çok atomlu türlerin yarattığı problem izobarik girişimlerden çok daha ciddidir. Sonuçta çok sayıda moleküler iyon oluşabilir ve büyük olasılıkla girişim yapar. Bu türden bir girişim daha çok 82'den küçük m/z değerlerinde görülebilir. Şekil 2.16b'de bu türlerin varlığı görülmektedir. Başlıca  $^{40}\text{Ar}^{2+}$ ,  $^{40}\text{ArH}^+$ ,  $^{16}\text{O}_2^+$ ,  $\text{H}_2^{16}\text{O}^+$ ,  $^{16}\text{OH}^+$ ,  $^{14}\text{N}^+$  ve diğeri vardır. Bunların bazıları ciddi problemlere yol açar. Önemli çok atomlu girişimlere örnek olarak  $^{14}\text{N}_2^+$  ile  $^{28}\text{Si}$ ,  $\text{NOH}^+$  ile  $^{31}\text{P}^+$ ,  $^{16}\text{O}_2^+$  ile  $^{32}\text{S}^+$ ,  $^{40}\text{ArO}^+$  ile  $^{56}\text{Fe}^+$  ve  $^{40}\text{Ar}_2^+$  ile  $^{80}\text{Se}^+$  verilebilir. Bunların bazıları bir tanık ile düzeltilebilir. Diğeri için ise farklı bir analit izotopu kullanılmalıdır.

*Oksit ve Hidroksit Türlerinin Girişimi:* ICPMS'deki en ciddi girişimlerden biri, analitin kendisi, matriks bileşenleri, çözücü ve plazma gazlarının oluşturduğu oksit ve hidroksitlerin sebep olduğu girişimlerdir. Bu oksitlerin bazıları, Şekil 2.16b'de gösterilmektedir. En önemli girişim etkileri analit ve matriks bileşenlerinin oksit ve hidroksitlerinden kaynaklanmaktadır. Bu türlerden oluşan pikler, analit iyonlarının pikleri ile üst üste gelebilir. Bu türlerin hemen hemen hepsinde bir dereceye kadar  $\text{MO}^+$  ve  $\text{MOH}^+$  iyonları oluşturur. Burada M analit veya matriks elementlerini gösterir. Bu türlerin pikleri analit iyonlarından birinin piki ile çakışabilir. Örneğin,

beş ayrı doğal izotopu olan titanın tek yüklü oksitlerin kütleleri 62, 63, 64, 65 ve 66'dır. Bu oksitlerin pikleri  $^{62}\text{Ni}^+$ ,  $^{63}\text{Cu}^+$ ,  $^{64}\text{Zn}^+$ ,  $^{65}\text{Cu}^+$  ve  $^{66}\text{Zn}^+$  analitik pikleri ile girişim yaparlar. Başka bir örnek olarak, çeşitli metalik türlerin tayininde kalsiyum izotoplarının oksit ve hidroksitleri tarafından yaratılan ciddi problemler Tablo 2.1'de gösterilmektedir.

Tablo 2.1: Nikel tayini için kütle bölgesinde kalsiyum oksit, hidroksit türleri ve diğer girişimler.

m/z	Element <sup>a</sup>	Girişimler
56	Fe(91.66)	$^{40}\text{ArO}$ , $^{40}\text{CaO}$
57	Fe(2.19)	$^{40}\text{ArOH}$ , $^{40}\text{CaOH}$
58	Ni(67.77), Fe(0.33)	$^{42}\text{CaO}$ , NaCl
59	Co(100)	$^{43}\text{CaO}$ , $^{42}\text{CaOH}$
60	Ni(26.16)	$^{43}\text{CaOH}$ , $^{44}\text{CaO}$
61	Ni(1.25)	$^{44}\text{CaOH}$
62	Ni(3.66)	$^{46}\text{CaO}$ , $\text{Na}_2\text{O}$ , NaK
63	Cu(69.10)	$^{46}\text{CaOH}$ , $^{40}\text{ArNa}$
64	Ni(1.16), Zn(48.89)	$^{32}\text{SO}_2$ , $^{32}\text{S}_2$ , $^{48}\text{CaO}$
65	Cu(30.9)	$^{33}\text{S}^{32}\text{S}$ , $^{33}\text{SO}_2$ , $^{48}\text{CaOH}$

<sup>a</sup>Doğal bolluk yüzdesi parantez içinde verilmiştir (Vaughan ve Templeton, 1990).

Plazma içinde oksit ve hidroksitlerin oluşumunun azaltılması, çeşitli araştırmalara konu olmaktadır. Oksit oluşumu, enjektör akış hızı, radyofrekans gücü, numune sıyırıcı boşluğu, numunenin girdiği deliğin büyüklüğü, plazma gaz bileşimi, oksijen giderilmesi ve çözücü uzaklaştırma etkinliği gibi deneysel değişkenlere bağlıdır. Bütün bu değişkenleri ayarlayarak oksit ve hidroksit girişim problemleri ile başa çıkılabilir.

#### 2.4.2.2 Matriks Etkileri

ICPMS'de bozucu madde derişimleri 500-1000  $\mu\text{g/mL}$ 'den daha büyük olduğundan, matriks etkisi söz konusu olabilir. Bu etki, genellikle analit sinyalini zayıflatır. Belli deney şartlarında ise sinyallerde zenginleşme görülür. Matriks etkisi, daha seyreltik çözeltiler kullanılarak, numune verme işlemini değiştirerek ya da birbirini etkileyen türleri ayırarak en aza indirilebilir. Aynı zamanda uygun bir iç

standart kullanımı ile de matriks etkisi büyük ölçüde giderilebilir. Bu, analitle aynı kütle ve aynı iyonlaşma potansiyeline sahip bir iç standart elementi kullanılarak gerçekleştirilir.

### **2.4.3 ICPMS Uygulamaları**

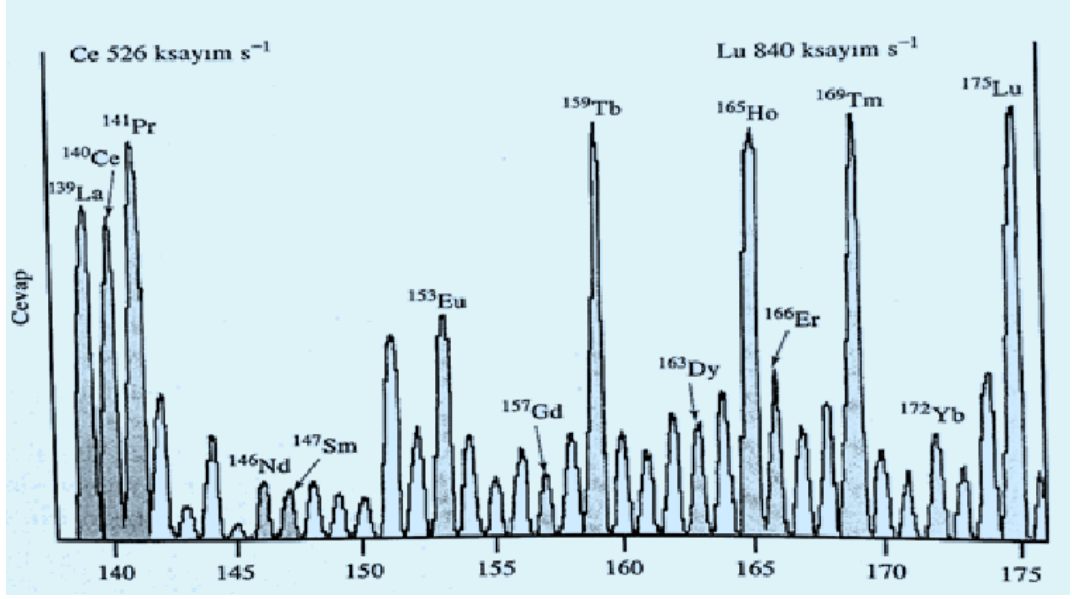
ICPMS numunelerde bir ya da daha fazla elementin, kalitatif, yarı-kantitatif ve kantitatif tayinlerde kullanılır.

#### **2.4.3.1 Kalitatif ve Yarı-Kantitatif Uygulamalar**

ICPMS çoklu element analizlerinde kolayca uyarlanabildiği için, çeşitli tipte doğal ya da sentetik karmaşık malzemelerin yarı-kantitatif analizine ve hızlı karakterizasyonuna olanak sağlar. Genel olarak gözlenebilme sınırları optik emisyon ICP'den daha iyi, elektrotermal atomik absorpsiyon spektroskopi ile yarışabilir niteliktedir.

Genellikle atomik kütle spektrumları, optik emisyon spektrumlarından daha basittir ve değerlendirmesi daha kolaydır. Bu özellik, nadir toprak elementleri ve demir gibi karmaşık emisyon spektrumu veren ağır elementler için önemlidir. Şekil 2.16b bu avantajı göstermektedir. Bu spektral basitlik Şekil 2.17'de görülmektedir. Burada, atom kütleleri 139-175 arasında olan 14 nadir toprak elementinin bir karışımının atomik kütle spektrumu yer almaktadır. Böyle bir karışımın optik emisyon spektrumu o kadar karmaşıktır ki, değerlendirilmesi sıkıcı, zaman alıcı ve olanaksız olabilmektedir.

Şekil 2.17'deki gibi bir karışımın içindeki bir ya da daha fazla bileşenin yarı-kantitatif analizi, pikin iyon akımını veya aranan elementin bilinen bir derişimde çözeltisi için pik şiddetini ölçerek yapılır. İyon akımının, derişimle orantılı olduğunu varsayılarak, analit derişimi hesaplanır. Bu kaba fakat basit yöntemle hesaplanan derişimler genellikle yaklaşık %100 bağıl bir doğruluğa sahiptir.



Şekil 2.17: Nadir toprak elementler için ICPMS spektrumu. Çözeltiler her bir elementi 1 µg/mL derişimlerde içerir (Jarvis, 1989).

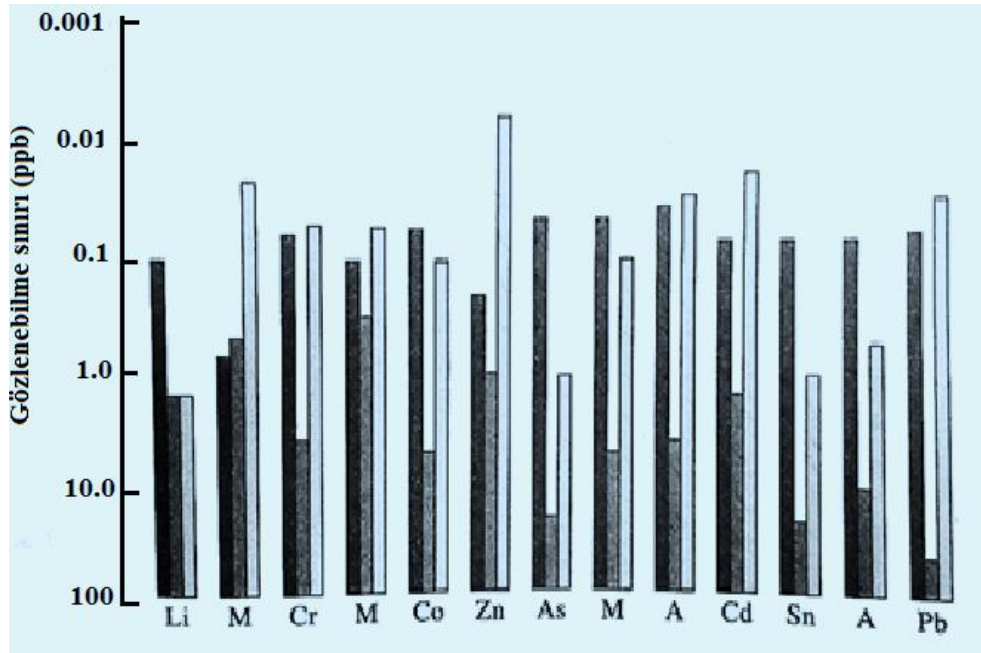
#### 2.4.3.2 Gözlenebilme Sınırları

ICPMS'in en cazip yönlerinden biri, kütle spektrometrik belirleme optik belirlemeye göre daha düşük gözlenebilme sınırları sağlamasıdır. Bu sınırlar, birçok durumlarda elektrotermal atomik absorpsiyonla aynı, bazen de daha düşüktür. ICPMS işlemi, kuşkusuz hız ve çoklu element analizleri gibi avantajlar da sağlar. Şekil 2.18, indüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektroskopisi (ICPOES) ve elektrotermal atomik absorpsiyon spektroskopisi (ETAAS) yöntemlerinin gözlenebilme sınırları ile, bazı elementler için ICPMS ile gözlenebilme sınırları kıyaslanmaktadır. Bu veriler periyodik sistemde çoğu diğer elementler içinde tipiktir. Genellikle kütle spektrometrik belirlemede, tayin aralığı 0.02-0.70 mg/L, bazı elementler için 0.02-0.10 mg/L'dir.

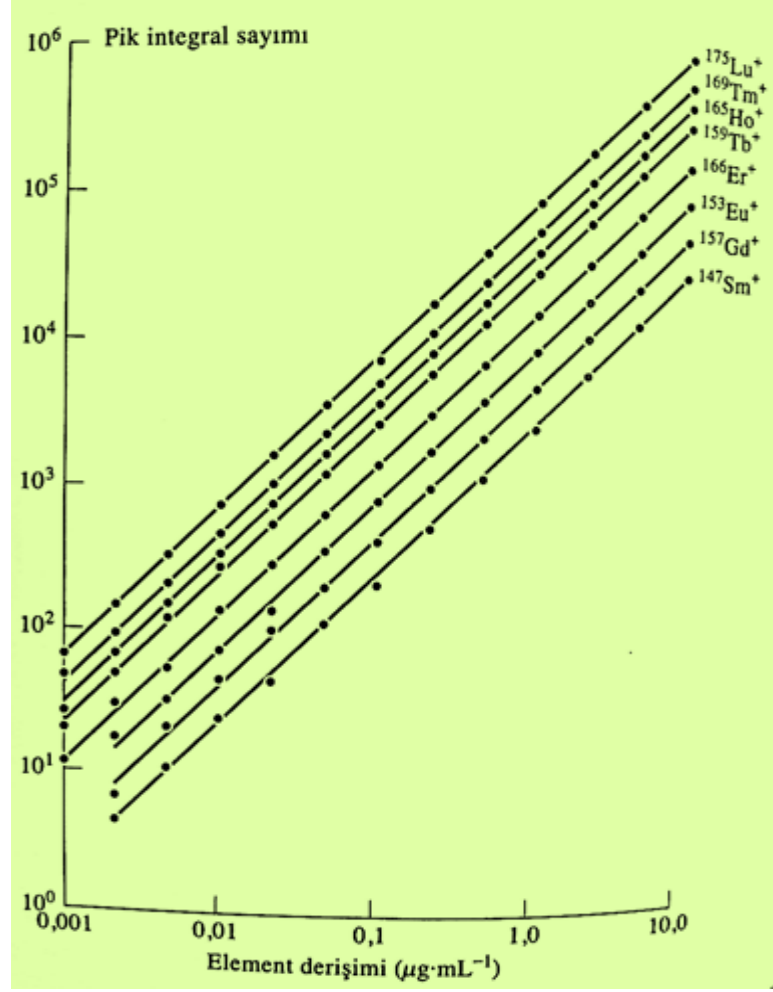
#### 2.4.3.3 Kantitatif Analizler

ICPMS'de en çok kullanılan kantitatif yöntem, kalibrasyon eğrisi hazırlamak üzere, bir dizi kalibrasyon standardı kullanılmaktadır. Eğer numunedeki çözünmüş

katı derişimi 2 µg/mL'nin altında ise, yani derişimi çok düşükse basit sulu standartlar genellikle uygundur. Matris elementlerini daha yüksek derişimlerinde numunedeki matris elementlerinin, standartta yer almasına dikkat edilir. Cihazdan gelen kararsızlıkları ve matris etkisini karşılamak üzere standartlara ve numunelere bir iç standart eklenir. İç standart, numunede bulunmayan ve analite yakın bir atomik kütle ve iyonlaşma potansiyeline sahip bir elementtir. Genellikle kullanılan iki iç standart indiyum ve rodyumdur. Her ikisi de elementlerin kütle aralığının ortasında yer alırlar (115, 113 ve 103) ve doğal numunelerde nadiren bulunurlar. Genellikle, numune ve iç standartlar için iyon akımı, iyon sayımı veya şiddet oranlarının Log-Log eğrileri derişimin birkaç ondalık mertebesi aralığında doğrusaldır. Şekil 2.19 bir çok nadir toprak elementi tayini için kalibrasyon eğrilerini göstermektedir. Derişimin dört ondalık mertebesi boyunca pik sayımı ile derişimin arasında doğrusal bir ilişkinin gözleendiğine dikkat ediniz.



Şekil 2.18: Bazı seçilmiş elementler için gözlenebilme sınırları: ICPMS (siyah çubuklar), ICP OES: ICP optik emisyon spektrometri (yana taranmış çubuklar) ve ETAAS: elektrotermal atomik absorpsiyon spektrometri (gri çubuklar). Dikey eksen logaritmik ölçekte ppb (veya µg/L) birimiyle verilmiştir. ETAAS gözlenebilme sınırları normalde kütle birimiyle (pg) verildiğinden burada 20 µL numune hacmi varsayımıyla derişime çevrilmiştir (Selby ve Hieftje, 1987).



Şekil 2.19: Çeşitli nadir toprak elementleri için ICPMS kalibrasyon eğrileri

Pek çok kesin kantitatif analizde izotop seyreltme yöntemi uygulanabilir. Bu tekniğin temeli, bir elementin iki izotopundan biriyle zenginleştirilmiş, bir standart çözeltinin belirli miktarının katkı olarak ortama ilave edilmesiyle bu iki izotopun sinyal şiddetlerinin oranındaki değişimin ölçülmesine dayanır. Analit derişimi, ilave edilen katkı miktarı ve sinyal oranındaki değişimler arasında ilişki kuran ilkeler ve matematiksel bağıntılar, bu tekniğin radyoaktif izotoplara uygulanmasıyla ilgilidir. İzotop seyreltme yönteminin avantajları, doğruluğun geliştirilmesi ve çok sayıda çeşitli kimyasal ve fiziksel girişimlerden etkilenmemesidir. Başlıca sınırlayıcı yönü ise, bu tür analizi tamamlamak için gerekli olan zamandır.



Tablo 2.2’de, Amerika Ulusal Standartlar Bürosuna (NBS) ait doğal bir su numunesinde bulunan, eser elementlerin kantitatif analizleri için elde edilen sonuçlar görülmektedir. Derişimler mg/L düzeyindedir. Elementlerin çoğu için sonuçlar, standart numune verilerine uyum sağlamaktadır.

Tablo 2.2: Standart bir su numunesinde eser elementlerin kantitatif tayini

ICP-MS <sup>a</sup>				
Element	İyon	NBS <sup>a</sup>	Ortalama	BBS (%) <sup>b</sup>
Berilyum	<sup>9</sup> Be <sup>+</sup>	19	21	20
Vanadyum	<sup>51</sup> V <sup>+</sup>	54	52	6
Krom	<sup>52</sup> Cr <sup>+</sup>	17	18	12
Mangan	<sup>55</sup> Mn <sup>+</sup>	32	34	5
Kobalt	<sup>59</sup> Co <sup>+</sup>	19	21	7
Çinko	<sup>66</sup> Zn <sup>+</sup>	69	57	11
Arsenik	<sup>75</sup> As <sup>+</sup>	77	76	5
Stronsiyum	<sup>88</sup> Sr <sup>+</sup>	243	297	7
Molibden	<sup>98</sup> Mo <sup>+</sup>	97	134	9
Gümüş	<sup>107</sup> Ag <sup>+</sup>	2.8	3.5	16
Kadmiyum	<sup>114</sup> Cd <sup>+</sup>	10	13	22
Baryum	<sup>138</sup> Ba <sup>+</sup>	47	74	17
Kurşun	<sup>208</sup> Pb <sup>+</sup>	27	31	8

<sup>a</sup>Milyarda kısım (ppb) olarak derişim

<sup>b</sup>10 tayinle elde edilmiştir (BBS: Bağlı Standart Sapma)

#### 2.4.3.4 İzotop Oran Ölçümleri

Fen bilimleri ve tıp alanında izotop oranlarının ölçümü önemlidir. Örneğin arkeolog ve jeologlar, tarihi eserlerin ve çeşitli birikimlerin yaşlarını belirlemek için bu tür verileri kullanırlar. Kimyacılar ve tıpçılar izotopik bakımdan zenginleştirilmiş maddeleri çeşitli türden çalışmalarda izleyici olarak kullanırlar. Bu çalışmalar, izotop oranı ölçümlerine dayanır. Tarihsel olarak izotop oran ölçümleri, bir ya da daha fazla elektriksel olarak ısıtılmış tel üzerinde numunelerin ayrıştırıldığı, atomlaştırıldığı ve iyonlaştırıldığı termal atomlaştırma ve iyonlaştırmaya dayalı olmuştur. Bu şekilde oluşturulan iyonlar daha sonra izotopik oranların ölçüldüğü çift odaklamalı bir kütle spektrometreye taşınırlardı. Bu ölçümler zaman alıcı olmakla birlikte %0.01 düzeyinde bağlı standart sapmaya sahip olacak kadar keskindir. Şimdi izotop oranların sıklıkla ölçümlerin 5 ya da 10 dakikada tamamlanabildiği ICPMS ile tayin

edilmektedir. Ancak, bu durumda sonuçların keskinliği 10 ila 100 defa azalmaktadır. Çoğu amaçlar için bu düzeyde bir tekrarlanabilirlik yeterli olmaktadır (Skoog ve diğ., 2006).

## 2.5 Alev Spektroskopisi

Alev spektroskopisi serbest atomlar üzerine kurulmuş olan bir spektroskopi dalıdır. Serbest atomlarda moleküllerde olduğu gibi titreşim ve rotasyon geçişleri olmadığından, spektroskopileri sadece elektronik geçişler üzerine kurulmuştur. Elektronik geçişler kuvantalı olduklarından alev spektroskopisinde sadece absorpsiyon ve emisyon çizgileri görülür. Moleküler maddelerin spektroskopisinde olduğu gibi absorpsiyon bandları görülmez. Serbest atomlar aynı sıcaklıkta absorpsiyon ve emisyon yapabilirler.

Serbest atomlar elde etmek için madde ya alevde veya bir elektrik düzeneğinde ısıtılır. Ancak, bu bölümde sadece alevle serbest atomlar elde etme düzeneği üzerinde durulacaktır. Bunun için çözelti haline getirilmiş olan inorganik madde özel bir düzenekle çok küçük kürecikler haline getirilerek alev içine püskürtülür. İnorganik madde bu sıcaklıkta atomlarına ayrışır. Bu şekilde serbest hale gelmiş olan atomlar üzerine kurulmuş olan spektroskopi,

- 1- Atomik emisyon,
- 2- Atomik absorpsiyon,
- 3- Atomik floresans

olmak üzere üçe ayrılır. Bunlardan ilk ikisi çok sonuncu ise daha az uygulanan metotlardır.

Alev içine mikro kürecikler halinde püskürtülen çözeltinin önce, suyu buharlaşır geride kalan mikro kristaller kısmen veya tamamen gaz halinde atomlarına ayrışır. Buna atomlaştırma işlemi denir. Buhar halindeki atomlar ya ısı enerjisini absorbe ederek veya buhardan geçirilen söz konusu atomun rezonans ışınını absorbe ederek uyarılmış hale gelirler. Uyarılmış hale gelen atomlar enerjilerini ya çarpışarak ısı halinde öteki atomlara vererek veya her atom türü kendine has ışın yayarak temel hallerine dönerler. Gaz halindeki atomların alev sıcaklığında termal enerjiyi,

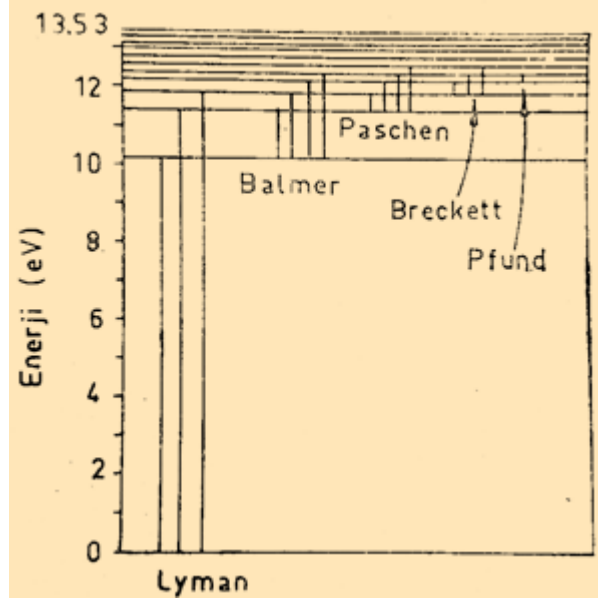
absorplaması ve ondan sonra absorpladığı enerjiyi spektral çizgi halinde kısmen veya tamamen geri vermesi olayı üzerine kurulmuş olan spektroskopi dalına atomik emisyon veya alev emisyon spektroskopisi denir. Ancak, atomik emisyon spektroskopisi daha çok kullanılmaktadır. Alev içinde bulunan bir atom türünün dışarıdan başka bir kaynaktan alev içine gönderilen kendisine has ışın demetini kısmen absorplaması ve geride kalan karakteristik ışın demetinin şiddetinin azalma derecesini ölçme üzerine kurulmuş olan spektroskopi dalına da atomik absorpsiyon spektroskopisi denir.

Atomik absorpsiyonun fiziksel temelini daha iyi anlayabilmek için hidrojen atomunu ele alalım. Hidrojen atomundaki elektron çok iyi belirlenmemiş ve kuantalı enerji hallerinde bulunabilir; Şekil 2.20’de en düşük enerji (temel hal) seviyesi keyfi olarak sıfır kabul edilmiş öteki enerji seviyeleri buna göre bir sıraya konmuştur. Diyagramda görülen bir başka husus da hidrojen atomunun kuvantalı olan enerji hallerini belirli bir yere kadar (13.52 eV) gittiği ve ondan sonra kesildiğidir. Bu sınıra hidrojen atomunun iyonlaşma potansiyeli denir ve bu enerji seviyesinde hidrojen elektronu çekirdeğin etkisinden kurtulur.

Diyagramdaki düşey çizgiler, elektronun bir seviyeden ötekine yapabileceği geçişleri göstermektedir. Her geçiş hidrojen atomunun ya enerji kazancı veya enerji kaybıyla gerçekleşir. Başka bir deyimle düşey çizgiler hidrojen atomunun kazandığı veya kaybettiği enerjiyi gösterir. Kaybedilip kazanılan enerji radyasyon şeklindeyse, enerjisi ve dalga boyu arasındaki bağıntı,

$$E_2 - E_1 = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (2.50)$$

eşitliğiyle verilir. Eşitlik (2.50)’de  $E_2$ : yüksek enerjili hali,  $E_1$ : düşük enerjili hali,  $h$ : Planck sabiti,  $c$ : ışık hızı ve  $\lambda$ : dalga boyudur.

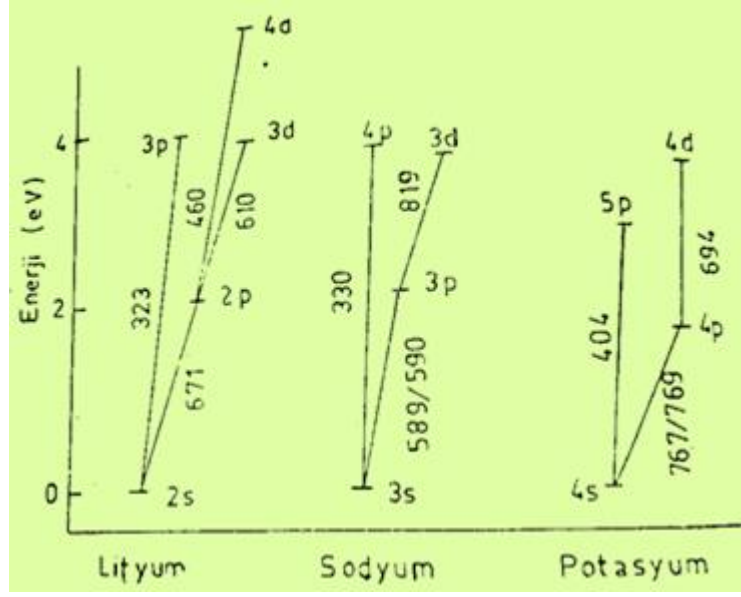


Şekil 2.20: Hidrojen atomunun enerji seviyeleri diyagramı

Alev içindeki atomların çok büyük bir kısmı  $E_0$  temel halindedir. Atom bu seviyeden birçok elektronik hallere geçebilir. Ancak, geçilecek bu haller kuvantum mekaniği kurallarıyla sınırlıdır. Kuvantum mekaniğine göre  $E_0$  temel halinden bütün hallere direkt geçişler mümkün değildir. Elektron önce bir seviyeye geçer, oradan da başka bir seviyeye atlar.

Elektronun temel halden, temel halin bir üstündeki seviyeye çıkıp, buradan tekrar temel hale dönmesi esansında verdiği radyasyonun dalga boyuna rezonans dalga boyu denir. Rezonans dalga boyları çok önemlidir. Çünkü, elementlerin rezonans ışınları çok kuvvetli olduklarından bunların emisyon ve absorpsiyon değerleri kolayca ölçülebilir.

Alkali elementlerin enerji-seviye diyagramları Şekil 2.21’de verilmiştir. Burada sadece esas rezonans geçişleri görülmektedir. Bu elementlerin temel rezonans çizgileri şöyledir: Lityum için 671 nm’de kırmızı bir dublet, Sodyum için 590 nm’de sarı bir dublet ve Potasyum için 767 nm’de menekşe bir dublet şeklindedir. Temel hallerle ilk uyarılmış haller arasındaki rezonanslar temel rezonanslardır. En şiddetli ışınlar bunlardan elde edilir.



Şekil 2.21: Lityum, sodyum ve potasyumun rezonans enerji seviyeleri.

Dubletler bu element atomlarının en dış orbitalinde bulunan tek elektronlardan ileri gelir. Elektronun spini  $+1/2$  ve  $-1/2$  olabilir. Bu değer elektronun orbitaldeki enerjisini biraz artırır veya eksiltir. Bir element atomunun en kuvvetli rezonans çizgisi temel rezonans çizgisidir ve spektroskopide bundan yararlanır. Ancak bazı hallerde iki uyarılmış hal arasındaki geçişlerden de yararlanılabilir. Bunun için farklı konsantrasyonlarda çalışılır.

*Elektronun Deaktivasyonu:* Bir elektronun uyarılmış halinden temel haline dönmesine o elektronun deaktivasyonu denir. Elektronun deaktivasyonu çeşitli şekiller de olabilir. Bunlardan birkaç tanesi aşağıda verilmiştir.

1- Elektron uyarılması için absorpladığı enerjiyi çok kısa bir zaman içinde ( $10^{-9}$  saniye gibi) geri verir.

2- Elektron aldığı enerjiyi kuvençing yoluyla (ışınlama yapmadan) geri verir. Bu da uyarılmış atomun başka bir atomla çarpışması sonucu meydana gelir. Çarpışan iki atomun kinetik enerjileri ısıya dönüşür. Buna da elektronun ısı yayma suretiyle deaktivasyonu veya enerji reklasyonu (enerji kaybı) denir.

Temel hal ile uyarılmış hal arasında başka bir hal varsa, radyasyon deaktivasyonu ve kuvençing deaktivasyonu bir arada olur. Elektron uyarılmış halinden absorpladığı enerjiden daha az bir enerji yayarak ara hale gelir. Bu da absorpladığı ışının dalga boyundan daha uzun dalga boyunda bir ışın yaymakla olur. Elektron bu ara halden de temel hale radyasyon yapmadan kuvençing yoluyla gelir.

Elektron temel halden uyarılmış hale termal olarak da çıkabilir. Termal çıkışta atom gerekli enerjiyi öteki atomlarla, moleküllerle, iyonlarla veya alevde bulunan serbest elektronlarla çarpışmak suretiyle kazanır. Bu şekilde uyarılmış bir atomun radyasyonla temel hale dönmesine atomik emisyon denir. Böyle bir olayın gerçekleşmesi için alev sıcaklığının yeterince yüksek olması gerekir. Düşük sıcaklıklarda sadece uzun dalga emisyon rezonansları görülür.

Aynı sıcaklıkta veya aynı dış şartlarda bulunan atomlar, aynı enerji seviyesinde bulunmazlar. Bunlar istatistik olarak iki seviye arasında Maxwell–Boltzmann kanuna göre dağılırlar. Uyarılmış atomların sayısı  $N_u$ , temel haldekilerin sayısı  $N_o$  olmak üzere

$$\frac{N_u}{N_o} = \frac{g_u}{g_o} e^{-\left(\frac{\Delta E}{kT}\right)} \quad (2.51)$$

olur. Eşitlikteki  $g_u$  ve  $g_o$  uyarılmış ve temel hallerin istatistik ağırlıkları,  $\Delta E$  bu iki hal arasındaki enerji farkı,  $k$  Boltzmann sabiti,  $T$  ise mutlak sıcaklıktır. İstatistik ağırlıklar, bir elektronun söz konusu seviyede bulunma ihtimalini gösterir. Bu ihtimaliyetler kuvantum mekaniği hesaplamalarıyla bulunur. Alev sıcaklığı ve bu sıcaklığa atom tarafından yayılan ışının dalga boyu belliyse yukarıda verilen eşitlikten  $N_u/N_o$  değeri hesaplanır. Bazı atomların çeşitli sıcaklıklardaki  $N_u/N_o$  değerleri Tablo 2.3’de verilmiştir.

Tablo 2.3: Bazı atomların  $N_u/N_o$  değerleri

Rezonans çizgisi	(nm)	$g_u/g_o$	$N_u/N_o$			eV
			2000 K	3000 K	4000 K	
Ca	852.1	2	$4.44 \cdot 10^{-4}$	$7.24 \cdot 10^{-3}$	$2.98 \cdot 10^{-2}$	1.46
Na	589.0	2	$9.8 \cdot 10^{-6}$	$5.88 \cdot 10^{-4}$	$4.44 \cdot 10^{-3}$	2.11
Ca	422.7	3	$3.69 \cdot 10^{-7}$	$3.69 \cdot 10^{-5}$	$6.04 \cdot 10^{-4}$	2.98
Zn	213.8	3	$7.29 \cdot 10^{-15}$	$5.38 \cdot 10^{-10}$	$1.48 \cdot 10^{-6}$	5.80

İstatistik  $g_u$  ve  $g_o$  değerleri

$$g = 2J + 1 \quad (2.52)$$

bağıntısından hesaplanır.  $J$ 'ye Russel–Saunders kapling bağıntısı denir ve değeri

$$J = (L + S). \text{ veya } (L - S) \quad (2.53)$$

dir.

$L$  toplam orbital açısal momentum kuantum sayısı,  $S$  ise toplam spin momentum kuantum sayısıdır.

$L$ , elektronun içinde bulunduğu  $s$ ,  $p$ ,  $d$  ve  $f$  orbitaline göre sırayla 0, 1, 2 ve 3 değerlerini alır. Bunlara genellikle terim sembolleri denir. Buna göre bir terim,

$$2S + 1L_J \quad (2.54)$$

şeklinde verilir.  $(2S + 1)$  multiplisiteyi  $J$ 'de enerji seviyesini gösterir. Sodyum atomu geçişi için  $g_u/g_o$  değeri şöyle bulunur. Sodyum atomunun rezonans ışını  $3s$  elektronun uyarılmasından ileri gelir. Uyarılan elektron  $3p$  orbitaline geçer. Buna göre  $L$ , elektron veya atom temel haldeyken  $s$  ve uyarılmış haldeyken  $p$  değerini alır. Elektron tek olduğundan  $2S + 1$  terimi 2,  $J$  değeri temel halde  $1/2$  uyarılmış haldeyse  $3/2$  olur. Buna göre, temel halin ve uyarılmış halin terim sembolleri  $^2S_{1/2}$  ve  $^2P_{3/2}$  dir. İstatistik ağırlık

$$g = 2J + 1 \quad (2.55)$$

ile verildiğinden

$$\frac{g_u}{g_0} = [2 (3/2) + 1]/[2 (1/2) + 1] = 4/2 = 2 \quad (2.56)$$

elde edilir (Gündüz, 1990).

### 2.5.1 Atomik Emisyon Spektroskopisi (Alev Fotometresi)

Sodyum, potasyum gibi element tuzların (özellikle klorürlerin) Bunzen beki alevini renklendirdikleri çok eskiden beri bilinmektedir. Bunların aleve verdikleri rengin şiddeti ortamdaki konsantrasyonlarıyla orantılıdır.

Analizi yapılacak numune, çözelti halinde bir kaba konur ve bu kaptan hızı aynı olacak şekilde emilerek yüksek sıcaklıktaki bek alevine püskürtülür. Bu sıcaklıkta çözücü buharlaşır ve geriye tuzlar kalır. Bunlar da aynı sıcaklıkta parçalanarak atomlarına ayrılır. Bunzen bekinin sıcaklığı bu element atomlarının rezonans ışınlanması yapmalarına yetecek kadardır.

Buharlaşma bekinde kullanılan başlıca yakıtlar ve bunların verebildikleri en yüksek sıcaklıklar Tablo 2.4’de verilmiştir.

Tablo 2.4: Çeşitli karışımlar ve verdikleri sıcaklıklar.

Yakıt	Havada	Oksijende
Hava gazı	1200°C	1800°C
Propan	1900°C	2800°C
Bütan	1900°C	2900°C
Hidrojen	2100°C	2800°C
Asetilen	2200°C	3100°C

Tayini yapılacak elementin uyarılma sıcaklığına bağlı olarak bu yakıtlardan biri kullanılır.

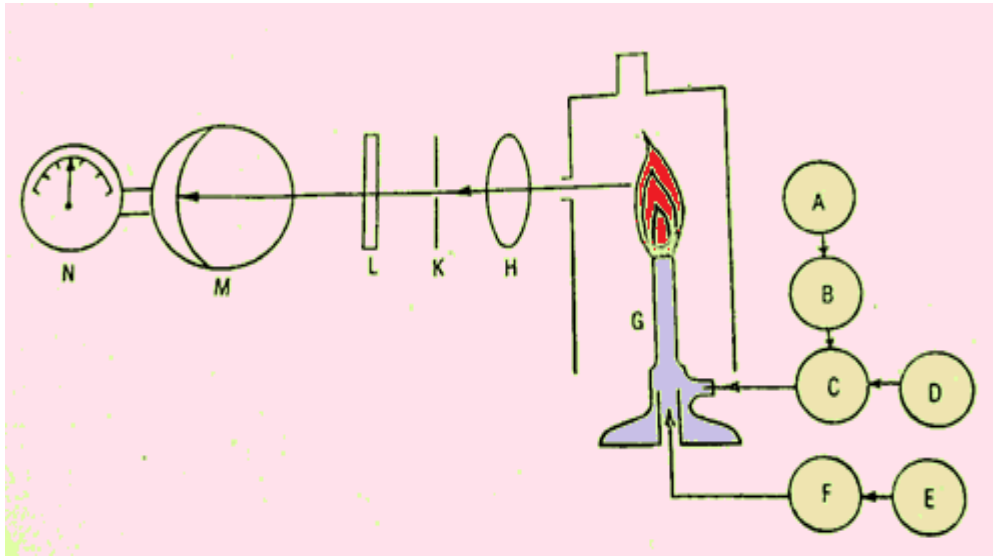
Alev fotometrelerine bir de monokromatör ilave edilirse, alev spektrofotometleri elde edilir.

Alev fotometresinin başlıca kısımları Şekil 2.22’de görülmektedir. A da oldukça yüksek basınç altında bulunan hava veya oksijenin basıncı B de düşürülür ve



ayarlanır. Bu basıncı ayarlı gaz C kısmına alınırken D kabında bulunan numuneyi küçük damlacıklar halinde G bekine sürükler. E de basınç altında bulunan yakıtta F basınç ayarlayıcısına oradan da G bekine gelir. G bekinde yakılan karışımın alevinin sıcaklığı 1200°C nin üstüne çıkar. Bu sıcaklıkta çözücü buharlaşır ve içinde bulunan tuzlar atomlarına ayırır. Yüksek sıcaklığa gelmiş uyarılmış atomlar ışın yayarlar. Bu ışınlar H merceğinde paralel hale getirilerek K diyaframına, oradan da L filtresine gelirler. L tayin edilecek elemente göre değiştirilen bir filtredir. Örneğin, numunede sodyum tayin edilmek istenirse, L sadece sarı ışınları geçiren bir filtredir. L'den geçen ışınlar M dedektörüne gelir ve meydana getirilen akım N galvanometresinde okunur.

Böyle bir cihaza L yerine bir monokromatör takılacak olursa alev spektrofotometresi elde edilir. Alev spektrofotometreleri daha kesin neticeler verirler.



Şekil 2.22: Alev fotometresi.

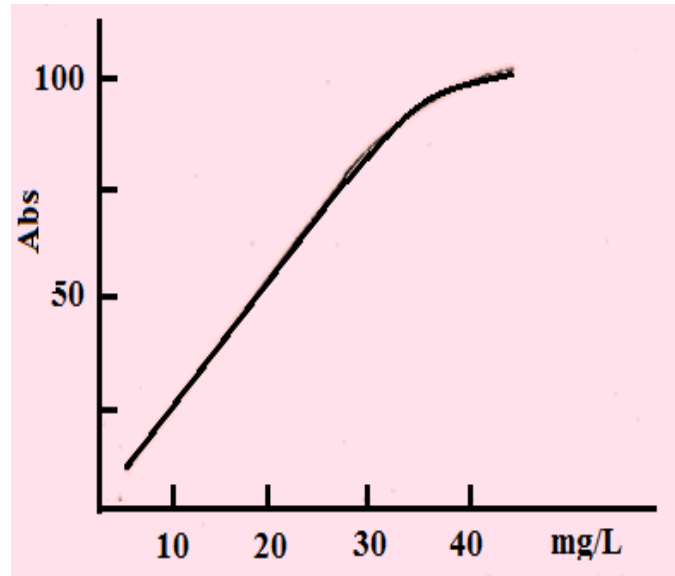
Alev fotometresi ile tayin edilen elementler ve tayin edilebilecek konsantrasyonlar Tablo 2.5'de verilmiştir.

*Çalışma Grafiği:* Alev fotometresi ile tayinler bir çalışma grafiğinden yararlanılarak yapılır. Yalnız, gaz basıncı ve yakıt basıncı oldukça sık değiştiğinden ve çalışma grafiğini de çizmek birkaç dakika aldığından çalışma grafiğinin sık sık

yenilenmesinde yarar vardır. Bunun için örneğin litrede 100 mg sodyum ihtiva eden bir çözelti hazırlanır. Hazırlanan bu çözeltinin seyreltilmesiyle litrede 50, 40, 30, 20, 10 mg sodyum ihtiva eden çözeltiler elde edilir. Cihazın ibresi saf suyla sıfır, en derişik çözelti ile 100 rakamını gösterecek şekilde ayarlanır. Diğer çözeltilerin gösterdiği sapmalar grafiğı çizilir, Şekil 2.23.

Tablo 2.5: Alev fotometresinde tayin edilebilen elementler

Element	Dalga Boyu	Tayin Edilebilen limit (milyonda olarak)
Sodyum	589	0.001
Lityum	671	0.02
Potasyum	767	0.05
Sezyum	852	0.10
Krom	425	0.10
İndiyum	451	0.10
Stronsyum	461	0.10
Kalsiyum	423	0.20
Talyum	378	0.50
Baryum	554	1.00
Galyum	417	1.00
Bakır	325	1.00
Rubidyum	780	1.00
Kurşun	406	14.0



Şekil 2.23: Çalışma grafiğı.

*Karışımın Analizi:* Karışım olarak lityum, potasyum ve sodyum verilmiş olsun. Her element için gerekli olan optik filtre takılarak ölçmeler yapılır. Bundan sonra yaklaşık adı geçen iyonları ihtiva eden bir çözelti hazırlanır ve konsantrasyonları tayin edilir. Bulunan değerler oranlanır. Çıkan sayılar bilinmeyen numunelerden elde edilen değerle çarpılır ve gerçek değerler bulunur (Gündüz, 1990).

## 2.6 Ultraviyole ve Görünür Bölge Moleküler Absorpsiyon Spektroskopisi

Bu bölüm, öncelikle 160-780 nm dalga boyu aralığındaki elektromanyetik ışınları kullanan absorpsiyon spektroskopisi için giriş bilgilerini vermektedir. Ancak, bazı bilgiler infrared spektroskopisi için de geçerlidir. Ultraviyole ve görünür ışınların absorpsiyon ölçümleri çok sayıda inorganik ve organik bileşiğin kantitatif analizinde yaygın olarak kullanılmaktadır.

Moleküler absorpsiyon spektroskopisi  $b$  cm ışın yoluna sahip ışık geçirgen bir çözeltinin geçirgenliğinin ( $T$ ) veya absorpsiyonunun ( $A$ ) ölçümüne dayanır. Normal olarak absorpsiyon, absorpsiyon yapan analitin derişimi ile aşağıdaki eşitlikte belirtildiği gibi, doğrusal olarak değişir:

$$A = -\log T = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon bc \quad (2.59)$$

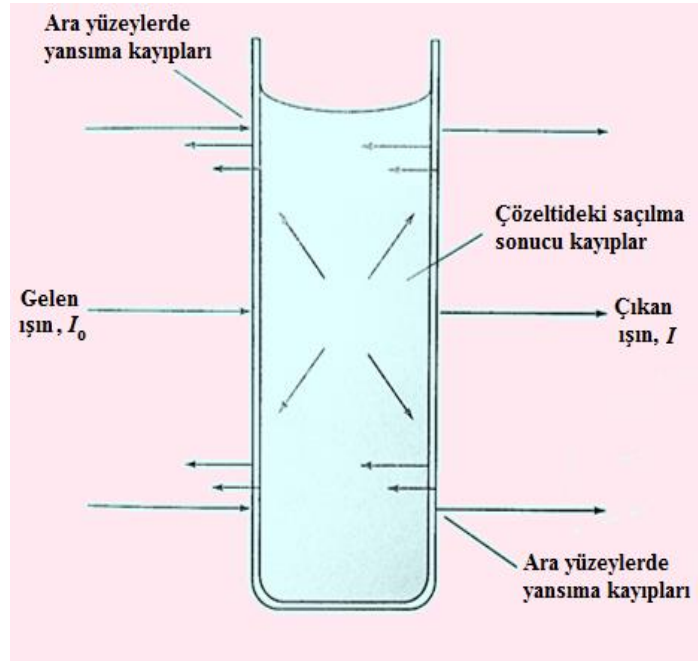
Bu eşitlikteki bütün değişkenler Tablo 2.6'da tanımlanmıştır. Bu eşitlik Lambert-Beer yasasının matematiksel gösterimidir (Skoog ve diğ., 2006).

### 2.6.1 Geçirgenlik ve Absorbans Ölçümü

Tablo 2.6'da tanımlanan geçirgenlik ve absorbans ölçümlerinde, analit çözelti geçirgen bir kap veya hücrede bulunması gerektiği için laboratuvarında ölçülemezler. Şekil 2.24'de görüldüğü gibi, iki hava/kap ve iki kap/çözelti ara yüzeylerinde yansımalar olur. İçinde su bulunan bir cam kaptan sarı ışın demeti geçerken %8.5'in yansımalarla kaybedilmiş olup, geçen ışın şiddetindeki azalma önemli düzeydedir.

Tablo 2.6: Absorpsiyon ölçümü için önemli terimler ve semboller.

Terim ve Sembol	Tanımı	Diğer İsmi ve Sembolü
Işın gücü, I, I <sub>0</sub>	Dedektörün 1 cm <sup>2</sup> 'lik alanına bir saniyede düşen ışının enerjisi (erg)	Işın şiddeti I, I <sub>0</sub>
Absorbans, A	$\log \frac{I_0}{I}$	Optik yoğunluk D; ekstinksiyon E
Geçirgenlik, T	$\frac{I}{I_0}$	Transmittans T
Işın yolu, b	-	l, d
Absorptivite, a	$\frac{A}{bc}$	Ekstinksiyon katsayısı k
Molar absorptivite, ε	$\frac{A}{bc}$	Molar ekstinksiyon katsayısı



Şekil 2.24: Yansımaya ve saçılma kayıpları.

Ayrıca ışın şiddetinde, büyük moleküllerin ışını saçmaları ve bazen kap yüzeyinin absorpsiyonu nedeniyle de azalma olabilir. Bu etkileri düzeltmek için, analit çözeltiden geçen ışın gücü, genellikle içinde yalnız çözücü bulunan eşlenik bir

hücreden geçen ışın gücü ile kıyaslanır. Gerçek geçirgenlik ve absorbansa çok yakın deneysel geçirgenlik ve absorbans değerleri şu eşitliten bulunur:

$$T = \frac{I_{\text{çözelti}}}{I_{\text{çözücü}}} = \frac{I}{I_0} \quad (2.60)$$

$$A = \frac{I}{I_{\text{çözücü}}} \approx \frac{1}{I_0} \quad (2.61)$$

Bundan sonraki bölümlerde kullanılacak olan  $I_0$  ve  $I$  terimleri sıra ile çözücü ve analit içeren hücrelerden geçen ışın güçlerini göstermektedir.

## 2.6.2 Absorpsiyon Yapan Türler

Ultraviyole ve görünür alanlarda ışın ( $h\nu$ ) absorplayan bir iyon veya molekül, önce uyarılmış hale gelir. Uyarılan tür ( $M^*$ ),



bu halde, yaklaşık  $10^{-8}$  saniye kadar kalır ve absorpladığı ışın enerjisini, ortama vererek eski haline döner. Bir türün absorpladığı enerjiyi ortama vererek eski haline dönmesi olayına *relâksasyon* denir. Relâksasyon olayı, absorpsiyon yapan türün parçalanmasıyla da sonuçlanabilir. Buna da *fotokimyasal reaksiyon* denir. Uyarılan tür, bunlardan başka floresan ışınlar veya fosforesan ışınlar yayarak da, eski haline veya temel haline dönebilir. Uyarılmış taneciklerin ömrü çok kısa olduğu için, herhangi bir andaki konsantrasyonu ihmal edilecek kadar azdır. Bundan başka relâksasyon esnasında açığa çıkan termal enerji, bazen ölçülemeyecek kadar küçüktür. Bu nedenle absorbans ölçülmesi üzerinde ölçü yapılan maddeyi genel olarak çok az etkiler.

Bir maddenin absorplaması, bağ elektronları üzerinden gerçekleşir. Bu nedenle her absorpsiyon piki üzerinde çalışılan maddenin kimyasal bir bağını temsil eder. Buna göre moleküler absorpsiyon spektroskopisi, maddede bulunan fonksiyonel grupları tespit etmede kullanılır. Bütün bunların da ötesinde, ultraviyole ve görünür alan spektroskopisi yardımıyla absorpsiyon yapan maddeler kantitatif olarak tayin edilebilir. Böyle kantitatif tayinlerde elektronik geçişlerden yararlanılır.

### 2.6.2.1 Elektronik Geçişler

Elektronik geçişler, üç temel gruba ayrılır. Bunlar:

- 1)  $\sigma$ ,  $\pi$ , ve n elektronları geçişi,
- 2) d ve f elektronları geçişi,
- 3) Yük aktarma kompleksleri elektronları geçişi,

$\sigma$ ,  $\pi$ , ve n geçişleri daha çok organik bileşiklerde görülür. Böyle geçişler *moleküler orbital teorisine* göre açıklanır Moleküler orbital teorisi, moleküler orbitallerin kabulü üzerine kurulmuştur

### 2.6.2.2 Absorpsiyon Yapan Elektronlar

Absorpsiyon yapan elektronlar iki farklı çevrede bulunur.

- 1) İki tarafında da atom bulunan bağ elektronları,
- 2) Bir tarafında atom bulunan bağ yapmayan elektronlar veya ortaklanmamış dış elektron çiftleri.

Ortaklanmamış dış elektron çiftleri genel olarak oksijen, azot, kükürt ve halojenlerde *lokalize olmuş* halde bulunurlar.

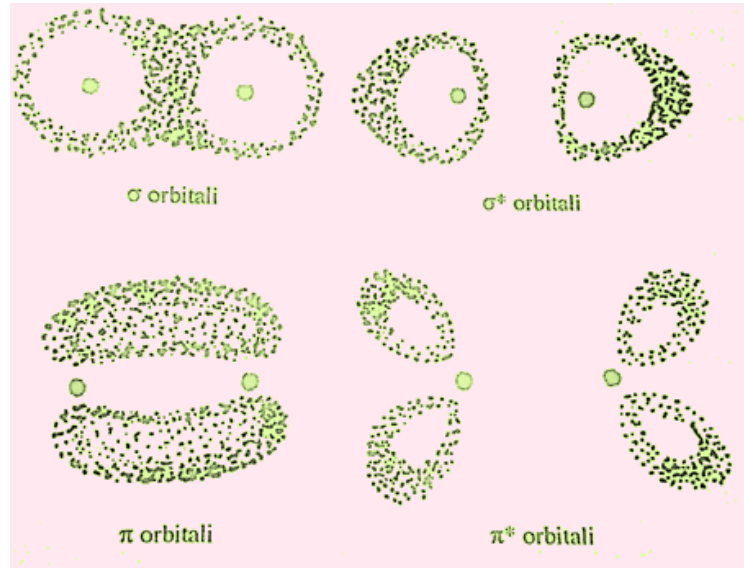
İki atom arasında lokalize olmuş halde bulunan iki elektron, kovalent bağı meydana getirir. Kovalent bağı meydana getiren elektronlar, iki atomun çekirdekleri arasındaki kulon itmesini en aza indirilenler. Atomlar arasında iki elektronun içinde bulunduğu ve atom orbitallerinin bindirme yapmalarından meydana geldiği kabul edilen, lokalize olmamış elektrik alanlarına moleküler orbitaller denir. İki atom bağlandığı zaman, düşük enerjili bir bağ moleküler orbitali ve yüksek enerjili bir karşı bağ moleküler orbitali meydana gelir. Temel halde, elektronlar düşük enerjili bağ moleküler orbitalinde bulunurlar.

Organik moleküllerde tek bağın meydana gelmesine neden olan moleküler orbitallere, *sigma* ( $\sigma$ ) orbitalleri denir. Sigma orbitallerinde bulunan elektronlara da *sigma* elektronları denir. Şekil 2.25'de görüldüğü gibi sigma orbitallerinin yük

dağılımı bağ eksenini etrafında simetrik. Şekilde bağı meydana getiren iki elektronun moleküler orbitaldeki yük dağılımını noktalarla gösterilmiştir. Noktaların sık olduğu yerler negatif yük dağılımının büyük olduğu alanlardır. Bir organik molekülde *çifte bağda*, iki çeşit moleküler orbital bulunur. Bunlar; sigma ( $\sigma$ ) moleküler orbitali ve pi ( $\pi$ ) moleküler orbitalidir. Her iki moleküler orbitalde de ikişer elektron bulunur. Pi ( $\pi$ ) moleküler orbitalleri, atomik p orbitallerinin paralel bindirmelerinden meydana gelir.

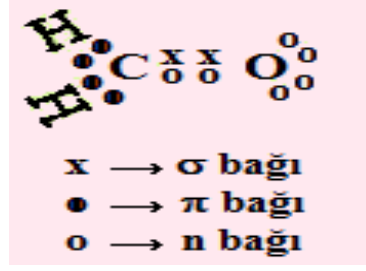
Böyle bir bağın yük dağılımını sigma bağının altında ve yoğunlaşmış halde bulunur, Şekil 2.24. Bağın bunlar arasındaki düzlemde yük dağılımı sıfır denecek kadar azdır. Bu düzlemde, *nodal düzlem* de denir.

Sigma ve pi moleküler orbitallerinin, karşı bağ moleküler orbitalleri Şekil 2.24 de  $\sigma^*$  ve  $\pi^*$  simgeleriyle gösterilmiştir.

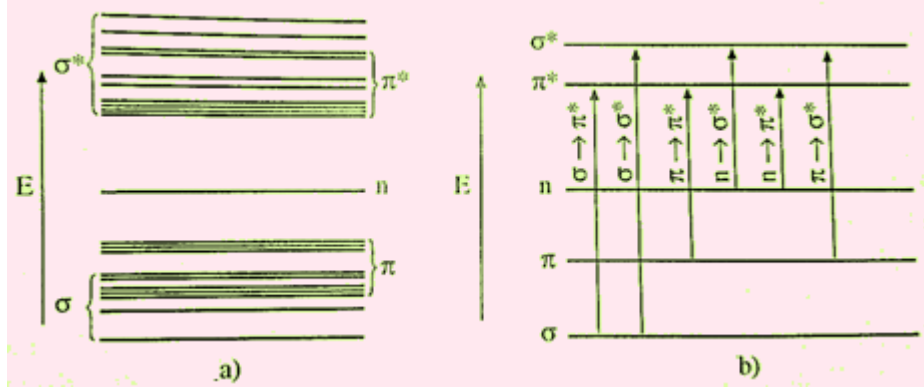


Şekil 2.25: Çeşitli moleküler bağ ( $\sigma$  ve  $\pi$ ), moleküler karşı-bağ ( $\sigma^*$  ve  $\pi^*$ ) orbitalleri elektron yoğunlukları.

Birçok organik madde, sigma ve pi bağlarından veya molekül orbitallerinden başka, bir de  $n$  ile gösterilen bağ yapmayan moleküler orbital ihtiva eder. Her üç bağı moleküler orbitali ihtiva eden organik maddelere formaldehit örnek verilebilir, Şekil 2.26. Moleküler orbitallerin bağıl enerji seviyeleri aşağıda verilmiştir, Şekil 2.27.



Şekil 2.26: Formaldehitte moleküler orbitaller.



Şekil 2.27: a) Molekül orbitallerinin bağıl enerji seviyeleri, b) Bu enerji seviyeleri arasındaki muhtemel geçişler.

Bunlar enerjice birbirlerinden oldukça farklıdır.

Bağ yapmayan  $n$  elektronlarının enerji seviyeleri genel olarak, bağ yapan orbitallerle ( $\sigma$  ve  $\pi$ ) karşı bağ orbitalleri arasında bulunur. Molekül veya iyonların kromofor gruplarında bulunan elektronlar kendilerine uygun ışın enerjisini absorplayarak bu seviyelerin, birinden ötekine geçerler. Ancak bu geçişler sınırlı olup genel olarak 4 tanedir.

Bunlar:

$$\sigma \rightarrow \sigma^*; n \rightarrow \sigma^*; n \rightarrow \pi^* \text{ ve } \pi \rightarrow \pi^*$$

$\sigma \rightarrow \sigma^*$  Geçişleri

$\sigma \rightarrow \sigma^*$  geçişinde  $\sigma$  bağ orbitallerinde bir elektron uygun bir ışın enerjisini absorplayarak  $\sigma^*$  karşı bağ orbitaline geçer. Böyle bir moleküle  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  uyarılmış molekül denir. Bu geçiş için gerekli enerji çok büyüktür ve sadece vakum ultraviyole



ışınlarıyla gerçekleşebilir. Metan sadece C-H bağları ihtiva ettiğinden,  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  geçişi gösterir. Böyle bir geçiş ancak 125 nm dalga boyundaki vakum ultraviyole ışınlarıyla gerçekleşebilir. Etan 135 nm de bir absorpsiyon piki gösterir. Bu pikin C-C bağına aittir. Çünkü C-C bağı C-H bağından daha zayıftır. Kullanılan ultraviyole/görünür bölge spektroskopisiyle  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  geçişleri hiçbir zaman gözlenemez.

### *n → σ\* Geçişleri*

$n \rightarrow \sigma^*$  geçişlerinde  $n$  orbitalinde bulunan bir elektron uygun enerjide bir ışını absorblayarak  $\sigma^*$  orbitaline geçer. Böyle geçişler  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  geçişlerinden daha düşük enerjili olup dalga boyu 150-250 nm olan ışınlarla gerçekleşir. Ancak böyle absorpsiyon piklerinden büyük çoğunluğu, 200 nm'nin altındaki dalga boylarında meydana gelir. Tablo 2.7'de böyle absorpsiyon pikleri gösteren maddelerden örnekler verilmiştir. Tablodan da görüldüğü gibi böyle bir geçişin enerjisi büyük ölçüde atom bağına, bir dereceye kadar da molekül yapısına bağlıdır. Bu geçişlerin absorptiviteyi genel olarak 150-2500 L/cm.mol'dür. Böyle ölçmeler, maddelerin gaz hali üzerinde, bu olmadığı zaman da apolar bir çözücüde çok seyreltik bir çözeltisi üzerinde yapılır.

Tablo 2.7:  $n \rightarrow \sigma^*$  geçişleri görülen bazı maddelerin absorpsiyon pikleri ve molar absorptivite ( $\epsilon$ ) değerleri

<b>Madde</b>	<b>Absorpsiyon dalga boyu (nm)</b>	<b>Molar absorptivite (<math>\epsilon_{\text{mak}}</math>)</b>
H <sub>2</sub> O (b)	167	1480
CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> (b)	215	600
CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub> (b)	184	2520
CH <sub>3</sub> SCH <sub>3</sub> (etanolde)	229	140
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N (b)	227	900
CH <sub>3</sub> Cl (b)	173	200
CH <sub>3</sub> I (b)	258	365
CH <sub>3</sub> OH (b)	184	150
CH <sub>2</sub> = CHCH = CH <sub>2</sub> (b)	217	21000
C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O (furan) (b)	207	9100

b: Buhar fazında

$n \rightarrow \sigma^*$  Geçişleri, su, alkol gibi polar çözücüler de kısa dalga boylarına kayar. Buna *maviye kayma* denir. Yaygın olarak kullanılan ultraviyole cihazlarıyla tespit edilebilen  $n \rightarrow \sigma^*$  geçişlerinin sayısı oldukça azdır.

### $n \rightarrow \pi^*$ ve $\pi \rightarrow \pi^*$ Geçişleri

Moleküler ultraviyole ve görünür alan spektroskopisi organik moleküllerde en çok  $n \rightarrow \pi^*$  ve  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişlerini tespit etmede kullanılır. Her iki geçiş için de molekülde bir  $\pi$  bağının olması gerekir. Kromofor grubu deyiminin kullanılması da bu bağın bulunmasından ileri gelir.

$n \rightarrow \pi^*$  uyarılmalarına ait geçişlerin molar absorptiviteyi çok düşük olup, genellikle 10-100 L/cm.mol'dür. Buna karşılık  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişleri molar absorptiviteyi 1000 ile 10000 arasındadır. Bu iki geçiş arasındaki bir başka fark, bunları polar çözücülerdeki absorpsiyon piklerinde görülür.  $n \rightarrow \pi^*$  geçişlerinin absorpsiyon dalga boyları polar çözücülerde küçüldüğü halde (maviye kayma), aynı çözücülerde  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişlerinin absorpsiyon dalga boyları, her zaman olmasa bile genel olarak büyür (kırmızıya kayma). Maviye kayma, n orbitalindeki ortaklanmamış elektron çiftinin polar çözücüler tarafından iyice solvatize (koordine) edilmesi ve dolayısıyla n orbitalinin enerji seviyesinin düşmesinden ileri gelir. Maviye kayma en çok 30 nm kadar olur. En büyük kaymalar polar hidrolitik çözücülerde (su, alkol gibi) görülür. Böyle çözücü molekülleriyle ortaklanmamış elektron çiftleri arasında hidrojen bağları (örneğin R-O...H-OH gibi) meydana gelir. Bu tip bileşiklerde hidrojen bağı ne kadar kuvvetliyse, maviye kayma o kadar büyük olur. Maviye kayma enerjisinden, hidrojen bağı enerjisi hesaplanabilir. Elektronlarından birisi uyarılırsa, geride kalan elektron hidrojen bağı veremez ve dolayısıyla molekül de maviye kayma olmaz (maviye kayma bozulur).

$n \rightarrow \pi^*$  geçişinin olabilmesi için  $\pi^*$  orbitalinin n orbitaline çok yakın veya aynı atomda olması gerekir.  $n \rightarrow \pi^*$  ve  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişleri üzerinde etkili olan ikinci çözücü etkisi kırmızıya kayma gibidir (5 nm gibi). Bunun nedeni polar çözücülerde, hem çözücüde hem de çözünen de meydana gelen indüktif polarlaşmalardır. Ancak, bu tip polarlaşmalarda söz konusu molekülün polarlaşması, çözücünün polarlaşmasından daha büyük. Bunun sonucu *kırmızıya kayma* görülür. Kırmızıya kayma, maviye kaymadan çok küçük olduğundan, çoğu zaman farkedilemez.

### 2.6.2.3 Aromatik Sistemlerin Absorpsiyonları

Aromatik hidrokarların ultraviyole spektrumlarındaki absorpsiyonları,  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişlerinden ileri gelir. Bunlar üç grup absorpsiyon halindedir. Örneğin benzen buharı, 184 nm de şiddetli bir (absorpsiyon) bant ( $\epsilon_{\text{mak}} = 60000$ ), 204 nm'de orta şiddetli bir bant ( $\epsilon_{\text{mak}} = 7800$ ), 254 nm'deyse zayıf bir bant ( $\epsilon_{\text{mak}} = 200$ ) verir. 204 nm'deki banda  $E_2$  bandı, 254 nm'deki bandaysa, B bandı denir. 254 nm'deki bandta titreşim geçişlerinden ileri gelen birçok keskin pikler görülür. Benzenin  $E_2$  ve B absorpsiyon bantlarının süstitüentlere bağlı olarak değişmesi Tablo 2.8'de verilmiştir.

Tablo 2.8: Benzenin  $E_2$  ve B absorpsiyon bantlarının süstitüentlere bağlı olarak değişmesi.

Süstitüent	$E_2$		<b>B</b>	
	$\Lambda_m(\text{nm})$	$\epsilon_m$	$\Lambda_m(\text{nm})$	$\epsilon_m$
H	204	8800	254	250
NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	203	7500	254	250
CH <sub>3</sub>	208	7900	262	260
OH	211	6000	271	2200
Cl	216	8300	270	265
Br	213	8800	265	215
I	229	15100	258	660
OCH <sub>3</sub>	220	8100	278	2250
CN	225	12600	267	830
NH <sub>2</sub>	230	7000	280	1320
NHCOCH <sub>3</sub>	242	15400	274	900
COCH <sub>3</sub>	236	14450	279	930
CHO	240	13600	278	1100
NO <sub>2</sub>	252	10000	280	1000

Polar çözücüler ve bazı süstitüentler bu keskin ve ince pikleri kaybederler. Benzende halkalı bir süstitüsyonun olması, her üç absorpsiyon bandını da etkiler. Aromatik halkaya bağlanan bazı süstitüentler veya gruplar kendileri absorpsiyon yapmadıkları halde, halkanın absorpsiyonunu hem dalga boylarına (kırmızıya) kaldırırlar hem de şiddetlendirilirler. Böyle gruplara *oksokrom gruplar* denir. Bunlara –OH ve –NH<sub>2</sub> örnek verilebilir. Bu gruplar özellikle 254 nm'deki absorpsiyonlu çok etkiler. Oksokrom grupların üzerinde en azından bir ortaklanmamış elektron çifti (n) bulunur. Elektron çifti halkanın  $\pi$  elektronlarıyla etkileşir. Böyle bir etkileşme sonucu  $\pi^*$  orbitalinin enerjisi düşer ve sabitleşir. Bunun sonucu absorpsiyon daha uzun dalga boylarına kayar. Yukarıda verilen grupların *oksokrom* etkisi fenolat

iyonunda, moleküler fenole nazaran daha şiddetli olur. Bunun nedeni fenolat iyonunda bir ortaklanmamış elektron çiftinin daha bulunması ve bunun da halkanın  $\pi$  elektronlarıyla etkileşmeyi artırmasıdır. Benzer işlem, anilinyum iyonu üzerinde yapılacak olursa, oksokrom etkisi kaybolur. Çünkü, anilinyum üzerinde ortaklanmamış elektron çifti yoktur.

Bir molekülde absorpsiyonun uzun dalga boylarına kaymasına batokromik etki, absorpsiyonun kısa dalga boylarına da *hipsokromik etki*, absorpsiyonun şiddetinin artmasına *hiperkromik etki*, azalmasına da *hipokromik etki* denir (Gündüz, 2007).

### 2.6.3 Absorbansı Etkileyen Faktörler

Çözücünün cinsi, sıcaklık, yüksek elektrolit konsantrasyonu, pH, bozucu maddeler gibi çeşitli faktörler absorbansı etkiler.

İyi bir spektrofotometrik sonuç almak için ölçmede kullanılan iki kabın uyumlu olması gerekir. Böyle olduğu her defasında ölçü yapılmadan önce kontrol edilmelidir. Kontrol, iki kabın absorpsiyon durumu birbirine karşı tespit etmek suretiyle yapılır. Tespit yapılırken kaplarda çatlak, çizik, aşınma, kirlenme olup olmadığına da bakılır.

Kapların dış yüzeyleri metonolle ıslatılmış gözlük camı kâğıdıyla silinmeli; kendi haline bırakılarak kurutulmalıdır. Kapları kuru gözlük camı kâğıdıyla silmek pek uygun değildir. Çünkü, kap üzerinde kağıttan lifler kalabilir. Böyle bir kâğıt olmadığı zaman, yumuşak bir güderi kullanması tavsiye edilir.

#### 2.6.3.1 Karışımların Analizi

Karışımların analizinden iyi sonuç alabilmek için:

- 1) Karışımdaki bileşenlerin absorbansları Beer kanununa uymalı,
- 2) Bileşenler bir birlerinden bağımsız olmalı,

3) Bileşenlerin molar absorptiviteleeri arasında büyük farkların olduğu dalga boylarında çalışılmalıdır.

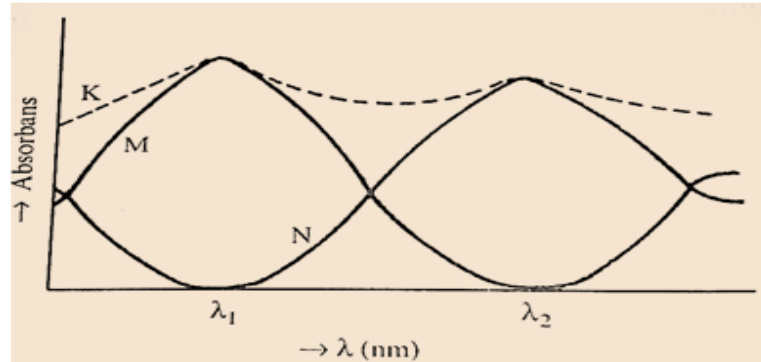
Tayini yapılacak karışımın iki madde ihtiva ediyor ve maddelerden birinin absorpsiyon yaptığı yerde, öteki yapmıyorsa, Şekil 2.28, tayin çok kolay olur. Şöyle ki, M ve N spektrumları, maddelerden her birinin yalnızken verdikleri spektrumlar, K ise ikisinin bir aradayken verdikleri spektrum olsun. Dalga boyu  $\lambda_1$ 'de ölçülen absorpsiyon sadece M maddesinin,  $\lambda_2$ 'de ölçülense sadece M maddesinin absorpsiyonudur. Bunlardan yararlanılarak, M ve N nin konsantrasyonları hesaplanır.

Karışımındaki maddelerin spektrumları Şekil 2.29'deki gibiyse, o zaman şöyle hareket edilir. Maddelerin absorpsiyon maksimumunu yaptıkları  $\lambda_1$  ve  $\lambda_2$  noktalarındaki absorpsiyonlar ölçülür. Bunlar,

$$(\lambda_1)A_1 = \epsilon_M bc_M + \epsilon_N bc_N \quad (2.63)$$

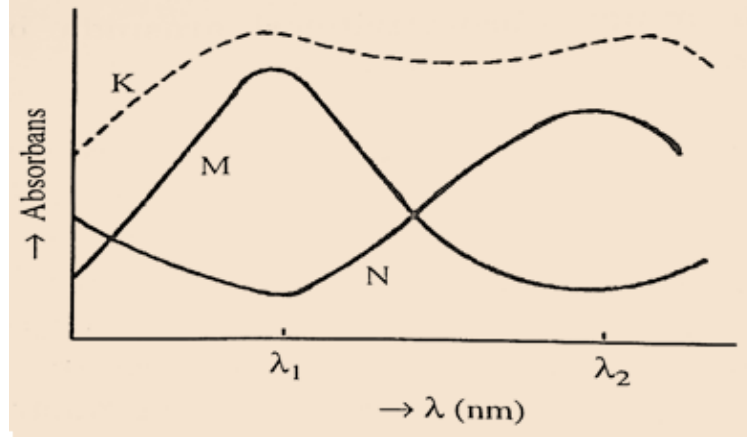
$$(\lambda_2)A = \epsilon_M^1 bc_M + \epsilon_N^1 bc_N \quad (2.64)$$

Bu iki denklemden  $C_M$  ve  $C_N$  nin hesaplanabilmesi için ,  $\epsilon_M$ ,  $\epsilon_N$ ,  $\epsilon_M^1$ ,  $\epsilon_N^1$  'nin değerlerinin bilinmesi gerekir. Saf M maddesi alınır ve bundan konsantrasyonu belli bir çözelti hazırlanır. Bu çözeltinin  $\lambda_1$  ve  $\lambda_2$  dalga boylarındaki absorpsiyonları okunur. Beer kanunundan yararlanılarak  $\epsilon_M$  ve  $\epsilon_M^1$  hesaplanır. Bundan sonra saf N maddesi alınır, aynı işler yapılarak  $\epsilon_N$  ve  $\epsilon_N^1$  hesaplanır. Bulunan bu değerler yerlerine konarak  $C_M$  ve  $C_N$  konsantrasyonları bulunur (Gündüz, 2007).



Şekil 2.28: Birinin absorpsiyon yaptığı yerde diğeri yapmayan ikili bir karışım. Kalın çizgiler (M ve N) iki maddeden her biri yalnızken verdikleri spektrumlar. Kesikli çizgili (K) ise ikisinin bir aradayken verdiği spektrum.

Metot,  $n$  ayrı dalga boyunda ölçme yapmak suretiyle  $n$  bileşenli çözeltilere de uygulanabilir. Ancak hata artar. Çünkü, her şey bir yana *konsantrasyon etkisi* için içine girer (Debye-Hückel teorisi)



Şekil 2.29: İkili bir karışımın spektrumunu (K) M ve N maddelerinin bütün dalga boylarında absorpsiyon yapımları hali.

#### 2.6.4 Ultraviyole Spektrofotometreleri

Ultraviyole Spektrofotometreleri daha önce de söylendiği gibi genellikle görünür bölgeyi de içine alırlar. Çalışma alanları 200 nm'den 1000 nm'ye kadar değişir. Ancak vakum tertibatlı cihazlar 110 nm'de bile çalışırlar.

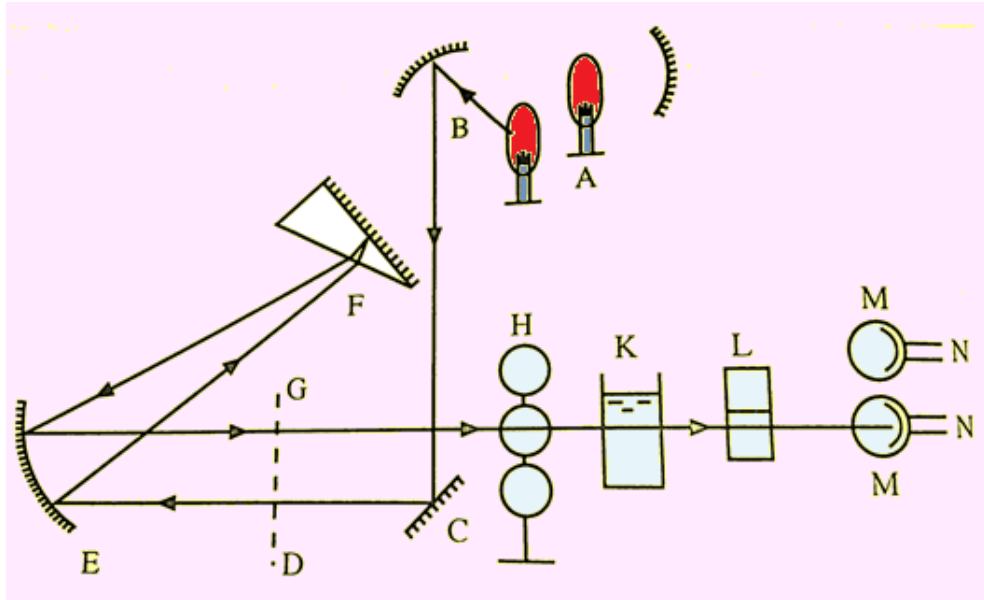
Ultraviyole spektrofotometreleri yapılarına göre iki kısma ayrılır.

- 1) Tek ışın demetli spektrofotometreler
- 2) Çift ışın demetli spektrofotometreler

##### 2.6.4.1 Tek Işın Demetli Spektrofotometreler

Tek ışın demetli spektrofotometrelerin en yaygın olanı 1945'den beri kullanılmakta olan Beckman DU-2 cihazıdır, Şekil 2.30. Işın kaynağı olarak ultraviyole alan için hidrojen lambası, yakın ultraviyole ve görünür alan için de

volfram lambası kullanılır. Bir lambanın aynada yansıtılan ışın demeti bir kere de giriş aynasında yansıtıldıktan sonra giriş aralığından geçerek toplayıcı iç bükey aynaya, orada da yansıtıldıktan sonra Littrow prizmasına gelir. Littrow prizması açıları  $30^\circ$  ve  $60^\circ$  olan bir dik prizmadır ve  $60^\circ$  lik açının karşısındaki yüzey gümüşle kaplanmıştır. Böyle bir prizma üzerine düşen ışın demeti, dispersiyona uğrayarak, geldiği yüzeyden geri döner. Geri dönen ışın demeti artık dalga boylarına ayrılmış olan ışın demetleri halindedir. Littrow prizması bir düzencele döndürüldüğünden tek dalga boylu demetler sırasıyla çıkış aralığından bir filtreye, oradan da çözelti veya çözücü kabına gelirler. Çözelti veya çözücünden geçtikten sonra detektöre ulaşırlar. Dedektörde şiddetleriyle orantılı elektrik akımı meydana getirirler. Dedektörler kırmızıya ve maviye daha hassas olmak üzere iki türüdür. Maviye hassas olanı 625 nm ye kadar kullanılır.



Şekil 2.30: Tek ışın demeti Beckman DU-2 ultraviyole ve görünür alan spektrofotometresi. A) Hidrojen lâmbası ve aynası, B) Volfram lambası ve aynası, C) Yansıtıcı ayna, D) Giriş aralığı, E) Toplayıcı ayna, F) Littrow prizması, G) Çıkış aralığı, H) Özel filtreler, K) Çözelti ve çözücü, L) Karanlık düğmesi, M) Fotoseller (dedektörler), N) Şiddetlendirici ve yazıcılar

UV ve görünür bölge cihazlarında ölçme üç basamakta gerçekleştirilir.

- 1) Işın yolu kapatıcısıyla geçirgenlik önce sıfıra ayarlanır. Böyle bir durumda detektöre hiç ışın gitmez.
- 2) Işın yoluna çözücü konur ve geçirgenlik %100'e ayarlanır.

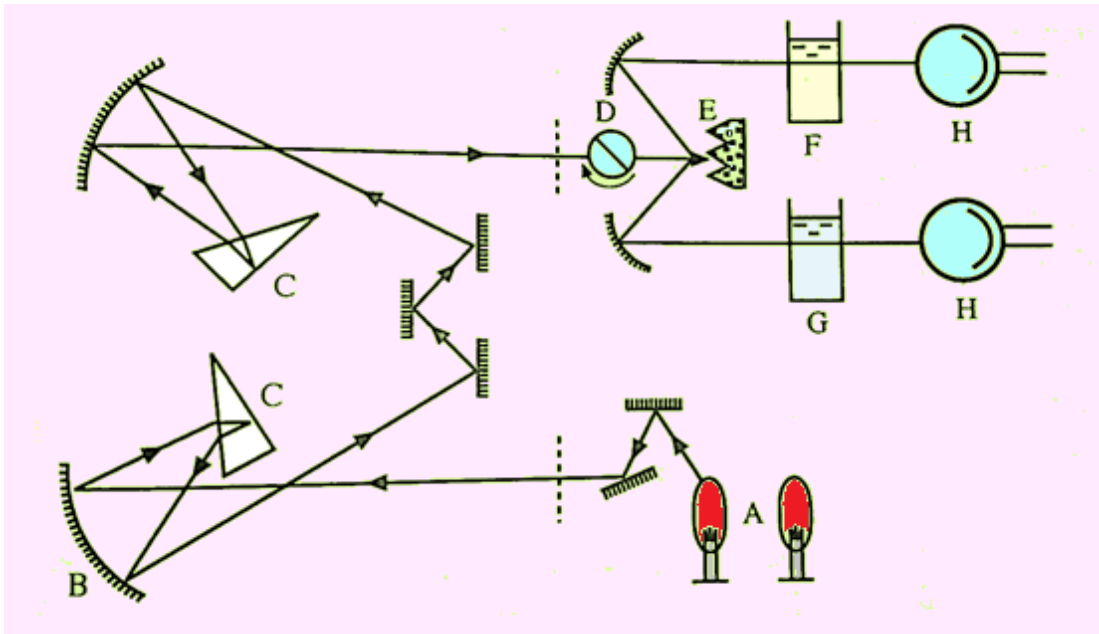
3) Işın demetinin önüne çözelti konur absorpsiyon veya geçirgenlik ölçülür.

Tek ışın yollu cihazlar, güç kaynağı sabit olduğu sürece, iyi sonuç verirler

#### 2.6.4.2 Çift Işın Demetli Spektrofotometreler

Çift ışın demetli cihazlar tek ışın demetli cihazlara göre hem optik, hem de elektronik yönden daha karışıktırlar, Şekil 2.31. Işın kaynağı gene hidrojen volfram lambalarıdır. Cihazda iki tane Littrow prizması bulunur. Çıkış aralığından gelen ışın çözücüden öteki de çözüciden geçerek ayrı ayrı detektörlere ulaşırlar. Detektörler arasındaki akım farkı yazıcıdan absorpsiyon veya geçirgenlik olarak okunur.

Çift demetli cihazların başlıca üstün yönleri voltaj değişikliğinden fazla etkilenmemeleridir.



Şekil 2.31: Perkin Elmer 4000 UV ve görünür alan cihazı. A hidrojen veya tungsten lâmbası. B) Toplayıcı ayna, C) Littrow prizmaları, D) Işın yolu kesici, zamanın yarısında ışın demetine yol verir, yarısında keser), E) Işın demeti bölücüsü, G) Çözücü, F) Çözelti, H) Dedektörler.



Bir başka çift ışın yollu cihaz da diyot serileri üzerine kurulmuştur. Böyle bir cihazın optik sistemi oldukça basittir. Bu cihaz bir ışın kaynağı ve bu ışın kaynağından gelen ışınları dalga boylarına ayıran sabit bir yansıtma greytingi ihtiva eder. Greytingin dalga boylarına ayırdığı demetleri diyot serisi üzerine gönderir. Diyot serisi de bu ışın demetlerini ayrı ayrı elektrik sinyallerine çevirir. Cihazın elektronik sistemi optik sistemi kadar basit değildir. Böyle bir cihazla spektrum bir iki saniyede alınabilmektedir.

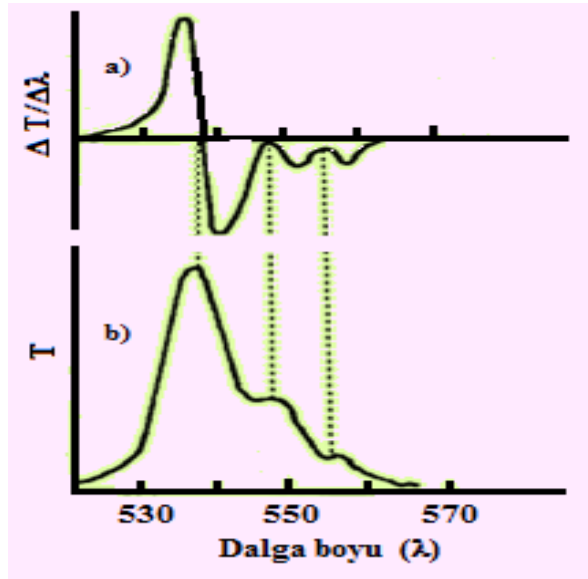
Diyotlu cihazlarda numune, ışın kaynağıyla monokromator arasına konur. Bunun sonucu, farklı dalga boyundaki ışınlar çok kısa sürede ve aynı zamanda ölçülür. Bilindiği gibi daha önce görülen cihazların dizaynında numune monokromatorla dedektör arasına konulmaktadır. Bunun temel nedeni, ışın kaynağından gelen demetin doğrudan numuneye girmesini önlemek ve tek dalga boylu ışınları veya çok dar demetleri numuneden geçirmektir. Böyle yapılmazsa, doğrudan kaynaktan gelen şiddetli polikromatik ışın demeti oldukça uzun bir süre numuneden geçeceği için numunedeki maddeyi parçalayabilir. Buna karşılık diyotlu cihazlarda numunedeki maddenin ışın demetiyle parçalanması söz konusu değildir. Çünkü spektruma alma zamanı saniyeyle ifade edilecek kadar kısadır.

#### **2.6.4.3 Türev ve Çift Dalga Boylu Spektrofotometri**

Türev spektrofotometrisinde, dalga boyunun bir fonksiyonu olarak, absorbansın veya geçirgenliğin birinci veya ikinci türevi'nin spektrumları alınır. Bu şekilde alınan spektrumlar, düz spektrumlardan çok daha ayrıntılı bilgi verir (Şekil 2.32). Bundan başka bu metotla bir maddenin tayini, bozucuların yanında bile kolayca ve büyük doğrulukla yapılabilir. Ancak, türev spektrofotometrisinde, sinyal/gürültü oranı zayıflar. Ne var ki, sinyal/gürültü zayıflaması spektrumun her yerinde görülen bir husus değildir. Bu da pek büyük bir sorun teşkil etmez. Bundan dolayı türev spektrofotometrisi düz spektrumlara göre daha iyidir denebilir. Böyle spektrofotometrilerin en sakıncalı mahruzlu yanları, çok pahalı olmalarıdır.

Türev spektrumlar elde edilmesinde çeşitli metotlar kullanılabilir. Mikro işlem kontrollü dijital spektrofotometrelerde farklar numerik olarak gösterilebilir.

Analog cihazlarda, türev spektrumlar uygun şiddetlendirici devreler yardımıyla yapılabilir.



Şekil 2.32: a) Türev spektrum, b) Standart geçirgenlik spektrumu.

#### 2.6.4.4 Kalibrasyon Grafiğinin Çizilmesi

Kalibrasyon grafiği konsantrasyon absorpsiyon bağıntısı üzerine kurulmuştur. Tayinin iyi sonuç verebilmesi için bu bağıntının hiç değilse belirli bir konsantrasyon aralığında doğrusal olması gerekir. İçinde bir X maddesinin tayin edileceği numunede, bu X maddesinden başka, daha hangi maddelerin yaklaşık hangi oranlarda bulduklarının da bilinmesi gerekir. Bir numunede tayini yapılacak madde veya maddelerin dışında kalanlara *matriks* denir. Matriks bir tayin için son derece önemlidir. Bundan sonra bileşim bakımından içinde X maddesinin tayini edileceği numuneyle aynı veya ona yakın olan standart bir numune alınır. Bunu yapmak çok önemlidir. Çünkü, matrikste (ortamda) bulunun bazı iyonlar tayini yapılacak maddeyi büyük ölçüde etkiler. Örneğin x maddesi, renkli bir kompleksinden yararlanılarak tayin edilecekse, matrikste veya ortamda bulunan sülfat veya fosfat iyonları, kompleksteki katyonla (X maddesi) kendileri kompleks vermeye meylederek tayini büyük ölçüde karıştırırlar. Bunların bozucu etkisini yok etmek için, standardın içine de bu iyonlardan aynı konsantrasyonda ilâve etmek gerekir. Düşük konsantrasyonlarda 5-10 tane standart numune alınır. Bunların

absorbansları ölçülerek konsantrasyon-absorbans grafiği çizilir. Bu grafiğin doğrusal olan kısımlarından yararlanılarak, bilinmeyen X'in konsantrasyonu tayin edilir.

Böyle çalışmalarda hiçbir zaman literatür absorbanslarından yararlanılmamalıdır. Hangi sabit veya ölçü değeri lazımsa, o yeniden tayin edilmelidir. Çünkü, matrikse göre, her şey değişebilir. Ne var ki toprak, filiz, bitki, lâstik külleri gibi numunelerin standartlarını bulmak son derece güç, çoğu zaman da olanaksızdır. Böyle durumlarla karşılaşılacağı zaman *standart ilâve metoduna* başvurulur. Standardın ilâvesi çeşitli şekillerde yapılabilir. Bunlardan birisi, spektrofotometrik olarak konsantrasyonu tayin edilecek aynı miktardaki numunelere değişen oranlarda tayin yapılacak maddenin standardından ilâve edilir. Bundan sonra her numune saf suyla belirli bir hacme seyreltilir. Elde yeterince numune yoksa, tek numuneye değişen oranlarda standart ilâve edilir. Her ilâvede hem numunenin, hem de standart ilave edilmiş numunenin sinyali ölçülür. Bu şekildeki standart ilâvesi, daha çok voltmetride ve potansiyometride uygulanır.

Bilinmeyen stoktan alınan numunelerin her birinin hacmi  $V_x$ , konsantrasyonunu da  $c_x$ , bunların içine konulduğu kapların hacmini de  $V_t$  kabul edelim. Bu numunelere konsantrasyonu  $c_s$  ve hacmi  $V_s$  mL olan değişik hacimde tayini yapılacak maddenin standart çözeltisini ilâve edelim. Bu şekilde içine standart ilâve edilmiş numunelere aynı miktarda ve fazlasıyla renklendirici ayrıca ilâve edilir ve renklenme tamamlandıktan sonra, her kaba saf su ilâve edilerek, numunelerin hacmi  $V_t$ 'ye tamamlanır. Çözeltilerin absorbansları *Beer Kanununa* uyduğu kabul edilirse,  $A_s$  absorbansların toplamı,

$$A_s = \frac{\epsilon l V_x c_x}{V_t} + \frac{\epsilon V_s c_s}{V_t} \quad (2.65)$$

olur. Öte yandan,  $A_s$  absorbansı,  $V_s$  hacmine karşı grafiği çizilirse, bir doğru elde edilir.

En küçük kareler metoduna göre bu doğrunun denklemi,

$$A_s = mV_s + b \quad (2.66)$$

şeklinde yazılabilir. Bu eşitlikte  $m$  doğrunun eğimi,  $b$ 'de kesim noktasıdır. Bunların eşitlikleri *en küçük kareler metodundan* hesaplanırsa,

$$m = \frac{\epsilon l c_s}{V_t} \quad (2.67)$$

$$b = \frac{\epsilon l V_x c_x}{V_t} \quad (2.68)$$

bulunur.

Bunlardan  $b/m$  oranı teşkil edilirse,  $c_x$ 'in değeri,

$$\frac{b}{m} = \frac{\frac{\epsilon l V_x c_x}{V_t}}{\frac{\epsilon l c_s}{V_t}} = \frac{V_x c_x}{c_s}$$

$$c_x = \frac{b c_s}{V_x m} \quad (2.69)$$

olur.

Bundan sonra,  $c_x$ 'in standart sapması hesaplanabilir. Bunun için,  $c_s$ ,  $V_s$  ve  $V_i$ 'nin hataları  $m$  ve  $b$ 'nin hatalarına göre ihmal edilebilecek seviyede kabul edilir. Buna göre, konsantrasyonun bağıl varyansı  $(s_c/c_x)^2$ ,  $m$  ve  $b$ 'nin bağıl varyasyonlarının toplamına

$$\left(\frac{s_c}{c_x}\right)^2 = \left(\frac{s_m}{m}\right)^2 + \left(\frac{s_b}{b}\right)^2 \quad (2.70)$$

eşit olur.

Burada:  $s_m$  eğimin standart sapması,  $s_b$  de kesim noktasının standart sapmasıdır. Eşitlikten sonra (2.71)'de konsantrasyonun yaklaşık standart sapması ( $s_c$ ),

$$s_c = c_x \sqrt{\left(\frac{s_m}{m}\right)^2 + \left(\frac{s_b}{b}\right)^2} \quad (2.71)$$

hesaplanabilir (Gündüz, 2007).

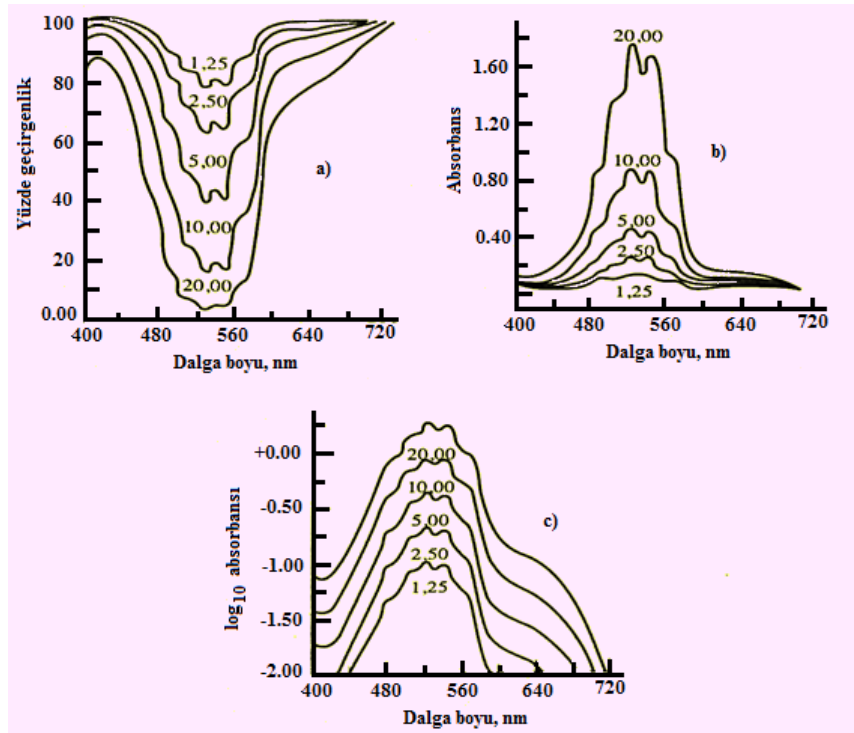
### 2.6.5 Absorpsiyon Ölçümlerinin Kalitatif Analize Uygulanması

Ultraviyole ve görünür olan spektrofotometri, kalitatif analizinde sınırlı bir uygulamaya sahiptir. Çünkü absorpsiyon maksimum ve minimumların sayısı oldukça

sınırlıdır. Bu yüzden, kuşkuya yer bırakmayacak biçimde kesin bir kalitatif analiz yapmak çoğu kez olanaksızdır

### 2.6.5.1 Spektral Verilerin Grafiğe Alınma Yöntemleri

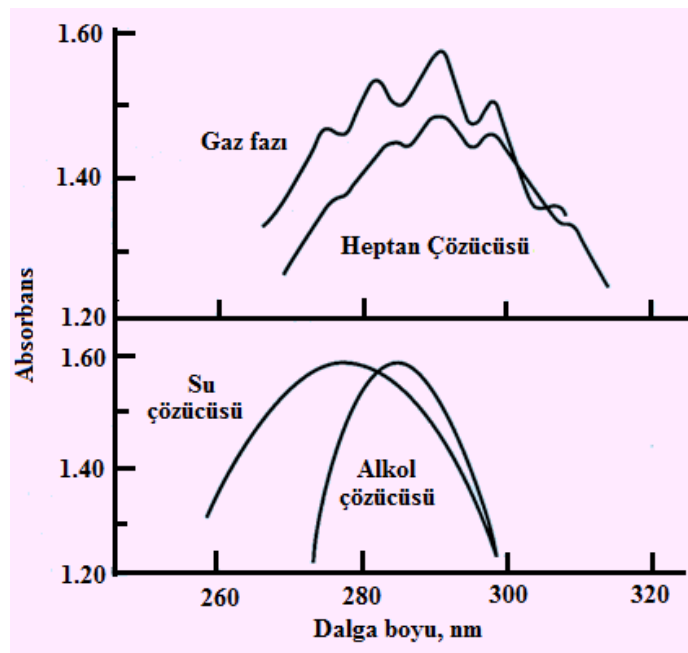
Kalitatif moleküler spektroskopide, veriler çeşitli şekillerde grafiğe geçilir. Burada dikey eksen çoğu kez yüzde geçirgenlik, absorbans, log absorbans veya molar absorptivitedir. Yatay eksen genellikle dalga sayısı veya dalga boyu olmakla birlikte, zaman zaman frekans da kullanılabilir. Şekil 2.33, analit derişiminin, yaygın olarak kullanılan eğri tiplerinden üçü üzerindeki etkisini göstermektedir. Burada a) ve b) eğrilerinin kıyaslanması, derişimin fonksiyonu olarak absorbans eğrilerinde, geçirgenlik eğrilerine göre pik yüksekliklerinde daha büyük farklar ortaya çıktığını göstermektedir. Bunun tersine, eğriler arası fark yüksek geçirgenliklerde daha fazladır. Dikey eksenine absorbans değerinin logaritması yerleştirilerek çizilen eğriler, spektral ayrıntıların kaybolmasına yol açmakla birlikte, farklı derişimlerdeki çözeltilerin spektrumlarını kıyaslamak için kullanışlıdır. Çünkü derişimin eşit katları için eğriler dikey eksen boyunca eşit aralıklarla yerleşir.



Şekil 2.33: Asetaldehidin absorpsiyon spektrumu üzerine çözücü etkisi

### 2.6.5.2 Çözücüler

Bir çözücü seçerken, onun sadece geçirgenliği değil, aynı zamanda absorplayıcı sistem üzerindeki olası etkileri de göz önüne alınmalıdır. Oldukça sık olarak, su, alkoller, esterler ve ketonlar gibi polar çözücüler titreşim etkilerinden ileri gelen spektral ince yapıyı bozma eğilimindedirler; gaz fazındakine benzeyen spektrumların (Şekil 2.34) hidrokarbon gibi apolar çözücülerde görülme olasılığı daha fazladır. Buna ilaveten absorpsiyon maksimumlarının pozisyonları, çözücünün özelliğinden etkilenir.



Şekil 2.34: Asetaldehidin absorpsiyon spektrumu üzerine etkisi.

Ultraviyole spektrofotometri için bilinen çözücüler su, %95'lik etanol, sikloheksan ve 1,4-dioksandır. Görünür alan için ise herhangi bir renksiz çözücü uygundur.

### 2.6.5.3 Fonksiyonel Grupların Belirlenmesi

Bir organik bileşiğin kuşkuyla yer bırakmayacak biçimde tanınmasını sağlayamasa da, görünür alan ve ultraviyole bölgelerdeki bir absorpsiyon spektrumu

kromofor olarak davranan belirli fonksiyonel grupların varlığını belirtmek için yararlıdır. Örneğin; artan çözücü polarlığıyla küçük dalga boylarına kayan, 280-290 nm arasındaki zayıf bir absorpsiyon bandı, oldukça belirgin biçimde bir karbonil grubunun varlığını gösterir. Titreşimsel ince yapının belirtilerini taşıyan 260 nm civarındaki zayıf bir absorpsiyon bandı, bir aromatik halkanın varlığına kanıt oluşturur. Bir aromatik amin veya bir fenolik yapının varlığının doğrulanması, numuneyi içeren çözeltilerin spektrumlarıyla fenol ve anilin'in piklerine pH etkisini karşılaştırmak yoluyla sağlanabilir (Skoog ve diğ., 2006).

### 3. YÖNTEM

#### 3.1 Materyal

*Standart stok Mo(VI) çözeltisi:* Deneysel çalışmalarda, analitik saflıkta olan amonyum molibdatın hidrat tuzu  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Merck) 0.10 M  $\text{HNO}_3$  çözeltisi kullanılarak, 250 mg/L'lik stok çözeltisi hazırlanmıştır. Deneylerde kullanılan değişik derişimlerde ve pH'larda Mo(VI) çözeltileri bu stok çözeltiliden seyreltilerek, hazırlanmıştır.

*Nitrik asit çözeltisi:* Çalışmada kullanılan 0.10 M'lık stok nitrik asit çözeltisi yoğunluğu 1.40 g/mL olan kütlece %65'lik  $\text{HNO}_3$ 'in (Merck) 3.46 mL'si saf su ile 500 mL'ye tamamlanarak, hazırlanmıştır.

Diğer çalışmada kullanılan 0.30 M'lık stok nitrik asit çözeltisi yoğunluğu 1.40 g/mL olan kütlece %65'lik  $\text{HNO}_3$ 'in (Merck) 10.38 mL'si saf su ile 500 mL'ye tamamlanarak, hazırlanmıştır.

*Stok TNOA (tri-n-oktil amin) çözeltisi:* Çalışmada kullanılan kütlece % 98'lik yoğunluğu 0.811 g/mL (Merck) stok TNOA çözeltisinden 2.23 mL'si kerosen ile 500 mL'ye tamamlanarak,  $1.00 \times 10^{-2}$  M TNOA çözeltisi hazırlanmıştır. Stok çözeltiliden hazırlanan  $5.00 \times 10^{-3}$  M TNOA çözeltisi ile deneylerde kullanılan değişik derişimlerde TNOA çözeltileri bu stok çözeltiliden seyreltilerek, hazırlanmıştır.

*Stok 5,7-Dibromo-8-hidroksikinolin çözeltisi ve tampon çözeltiler:*  $4.00 \times 10^{-2}$  g 5,7-Dibromo-8-hidroksikinolin 100 mL etanolde çözünerek  $5.00 \times 10^{-3}$  M 5,7-Dibromo-8-hidroksikinolin çözeltisi hazırlandı. pH: 2.00'sı olan tampon çözelti 1.00 M  $\text{CH}_3\text{COONa}$  ile 1.00 M  $\text{HCl}$  çözeltilerinden, pH'ı 9.50 olan tampon çözeltiler ise, 0.10 M  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  ve 0.10 M  $\text{NaOH}$  kullanılarak, hazırlanmıştır.

*Standart stok Cu(II) çözeltisi:* Deneysel çalışmalarda, analitik saflıkta olan Bakır(II) klorürün hidrat ( $\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) tuzundan 0.240 gram alınarak saf suyla 250



mg/L'lik stok çözeltisi hazırlanmıştır. Deneylede kullanılan değişik derişimlerde ve pH'larda Cu(II) çözeltileri bu stok çözeltiliden seyreltilerek, hazırlanmıştır.

*Stok tiyosemikarbazit çözeltisi:* 0.10 g tiyosemikarbazit 100 mL metanolde çözünerek,  $2.20 \times 10^{-2}$  M'lık tiyosemikarbazit çözeltisi hazırlandı.

*Sülfürik asit çözeltisi:* Çalışmada kullanılan 1.00 M'lık stok sülfürik asit çözeltisi yoğunluğu 1.83 g/mL olan kütlece %95'lik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'ün (Merck) 28.19 mL'si saf su ile 500 mL'ye tamamlanarak, hazırlanmıştır.

*Asetik asit çözeltisi:* Çalışmada kullanılan 0.10 M'lık stok asetik asit çözeltisi yoğunluğu 1.07 g/mL olan kütlece %80'lik CH<sub>3</sub>COOH 'ın (Merck) 1.76 mL'si saf su ile 250 mL'ye tamamlanarak, hazırlanmıştır.

*Sodyum Asetat çözeltisi:* Çalışmada kullanılan 0.10 M CH<sub>3</sub>COONa çözeltisi katı sodyum asetattan 2.05 g alınıp saf su ile 250 mL'ye tamamlanarak, hazırlanmıştır.

*Standart stok Fe(III) çözeltisi:* Deneysel çalışmalarda, analitik saflıkta olan Demir(III) klorürün (Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O) hidrat tuzundan 3.61 g alınarak, 2.00 M HCl içinde çözünerek, 500 mg/L'lik stok çözeltisi hazırlanmıştır. Deneylede kullanılan değişik derişimlerde ve pH'larda Fe(III) çözeltileri bu stok çözeltiliden seyreltilerek, hazırlanmıştır.

*Hidroklorik asit çözeltisi:* Çalışmada kullanılan 2.00 M'lık stok hidroklorik asit çözeltisi yoğunluğu 1.18 g/mL olan kütlece %36.50'lik HCl 'nin (Merck) 84.74 mL'si saf su ile 500 mL'ye tamamlanarak, hazırlanmıştır.

*Stok TOPO (tri-n-oktil fosfinoksit) çözeltisi:* TOPO katısından 1.93 g alınıp, 500 mL'lik kerosende çözünerek  $1.00 \times 10^{-2}$  M'lık stok çözeltisi hazırlanmıştır. Deneylede kullanılan değişik derişimlerdeki TOPO çözeltileri bu stok çözeltiliden seyreltilerek, hazırlanmıştır.

*Stok KSCN çözeltisi:* 2.43 g KSCN 250 mL saf suda çözerek 0.10 M'lık KSCN çözeltisi hazırlandı.

*Stok NaCl çözeltisi:* 58.5 g NaCl 500 mL saf suda çözerek, 2.00 M NaCl çözeltisi hazırlanmıştır.

*Standart stok Pb(II) çözeltisi:* Deneysel çalışmalarda, analitik saflıkta olan Kurşun(II) nitrattan Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (Merck) 0.40 gram alınarak, 1.00 L'lik saf suda çözerek, 250 mg/L'lik stok Pb(II) çözeltisi hazırlanmıştır. Deneylerde kullanılan değişik derişimlerde ve pH'larda Pb(II) çözeltileri bu stok çözeltiliden seyreltilerek, hazırlanmıştır.

*Stok D<sub>2</sub>EHPA çözeltisi:* Çalışmada kullanılan kütlece %95'lik yoğunluğu 0.974 g/mL (Merck) stok D<sub>2</sub>EHPA çözeltisinden 1.30 mL'si kerosen ile 500 mL'ye tamamlanarak 7.50x10<sup>-3</sup> M D<sub>2</sub>EHPA çözeltisi hazırlanmıştır. Deneylerde kullanılan değişik derişimlerde D<sub>2</sub>EHPA çözeltileri bu stok çözeltiliden seyreltilerek, hazırlanmıştır.

*Stok PAR çözeltisi:* 2.15x10<sup>-2</sup> g PAR 100 mL etanolde çözerek, 1.00x10<sup>-3</sup> M PAR çözeltisi hazırlandı.

### 3.2 Taşıyıcı Ligand Türlerinin Seçimi

Literatürde yer alan mevcut bilgiler ışığında donör fazdan organik faza metal iyonlarının taşınmasında organofosforus taşıyıcı ligand olarak, D<sub>2</sub>EHPA (bis (2-etil hegzil) fosfat), 2-etilhegzil fosfonik asit (PC-88A), bis(2,4,4-trimetilpentil) ditiofosfinik asit (Cyanex-301) ve bis(trimetilpentil) fosfinik asit (Cyanex-272) ligandların kullanıldığı görülmektedir (Lasheen ve diğ., 2014). Genel olarak, molibden ve renyumun metal iyonlarının ekstraksiyon işlemlerinde amin içeren ligandlar ile ayrıca Mo, V ve W metallerinin sulu çözeltilerinden taşınmasında yaygın olarak tri-n-oktil amin (TNOA) ligandı kullanılmaktadır (Sato ve diğ.,1990).

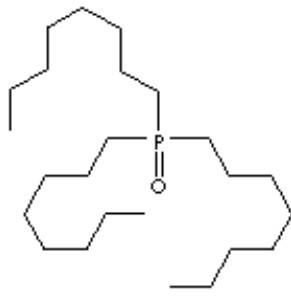
Amin temelli ligantlar yardımıyla aynı ekstraksiyon koşullarında metal iyonlarının ekstraksiyon verim yüzdelerinin sıralaması dörütlü(kuaterner)> tersiyer> sekonder(ikincil)>primer(birincil) şeklindedir. Bu ligantların bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri Tablo 3.1'de ve Şekil 3.1'de ise taşıyıcı ligand olarak kullanılan bazı organik bileşiklerin yapıları verilmiştir. Kuaterner amin ligantlarının kullanımı

sırasında sıklıkla organik fazda meydana gelen safsızlıklar oluşumundan dolayı akseptör faza metal iyonlarının taşınmasında problemler yaşandığı gözlenmiştir. Bunların arasında tersiyer aminlerin kullanımı oldukça yaygın olup, anyon-değiştirici reaksiyonlarla metal iyonlarının taşınımında kullanılabilir (Coca ve diğ., 1990).

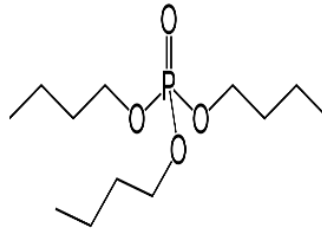
Çalışmamızda bu etkenler göz önüne alınmış olup, taşıyıcı ligant olarak yüksek molekül kütleli bir tersiyer amin olan TNOA taşıyıcı ligant olarak kullanılmıştır.

Tablo 3.1: Bazı taşıyıcı olarak kullanılan organik ligandların fiziksel ve kimyasal özellikleri.

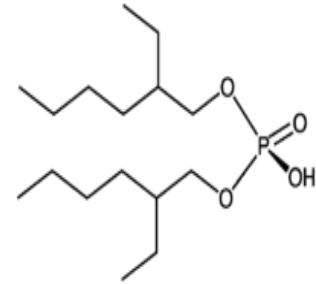
Taşıyıcı Ligand	TOPO	TBP	D <sub>2</sub> EHPA	TNOA
Mol. Formülü	C <sub>24</sub> H <sub>51</sub> OP	C <sub>12</sub> H <sub>27</sub> O <sub>4</sub> P	C <sub>16</sub> H <sub>35</sub> O <sub>4</sub> P	C <sub>24</sub> H <sub>51</sub> N
Mol. Küt.(g/mol)	386.63	266.31	322.42	353.67
E. Noktası (°C)	50-52	-79	-60	34
K. Noktası(°C)	201-202 (2 mmHg)	289	48 (2 mmHg)	164-168 (0.7 mmHg)
Yoğunluk (g/mL)	0.88	0.979 (25°C)	0.965 (25°C)	0.810 (20°C)
Çözünürlük(g/100mL su)	Çözünmez	0.6	Az çözünür	-



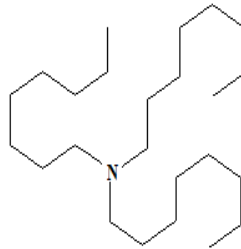
a) tri-n-oktil fosfinoksit



b) tri-bütül fosfat



c) bis (2-etil hegzil) fosfat



d) tri-n-oktilamin

Şekil 3.1: Taşıyıcı ligand olarak kullanılan bazı organik bileşiklerin yapıları.

### 3.3 Kullanılan Cihazlar

Deneysel çalışmalarımız esnasında sıcaklık değişimini engellemek ve kinetik çalışmalar için farklı sıcaklıklara uzun süreli erişebilmek için Resim 3.1’de görünen Wise Circu-WCR-P8 olan kreostat cihazı kullanılmıştır.



Resim 3.1: Kreostat cihazı.

Deneysel çalışmalarında sulu çözelti ortamında değişen ağır metallerin derişimini belirlemek için Shimadzu UV-1601 model spektrofotometresi (Resim 3.2), organik fazın donör faza ve akseptör faza ilerleyebilmesi için gereken akıyı ve basma kuvveti sağlamak için BT30-2J (YZ1515X başlıklı) marka peristaltik pompa cihazı kullanılmıştır (Resim 3.3).



Resim 3.2: Uv spektrofotometri cihazı.



Resim 3.3: Peristaltik pompa cihazı.

Belirli derişimlerde donör ve akseptör fazda bulunan değişik metal iyon derişimlerinin belirlenmesi amacıyla Spectro Genesis (Almanya) marka ICP-OES cihazı (Resim 3.4) ve sürekli seçimli ekstraksiyon işlemlerinde ağır metallerin belirli derişimlerde donör ve akseptör fazda bulunan değişen türde alkali ve toprak alkali metal iyon derişimlerinin belirlenmesi amacıyla JENWAY marka PFP7 model alev fotometre cihazı kullanılmıştır (Resim 3.5).



Resim 3.4: ICP-OES cihazı.

Resim 3.5: Alev fotometri cihazı.

Deneysel çalışmalara başlamadan önce çözeltilerin pH değerlerinin tespiti ve deney esnasında oluşabilecek pH değişikliğinin tespiti için WTW marka Microprocessor pH metresi kullanılmıştır (Resim 3.6).



Resim 3.6: pH ölçüm cihazı.

### 3.4 Çok Damlacıklı Sıvı Membran (MDLM) Sistemi

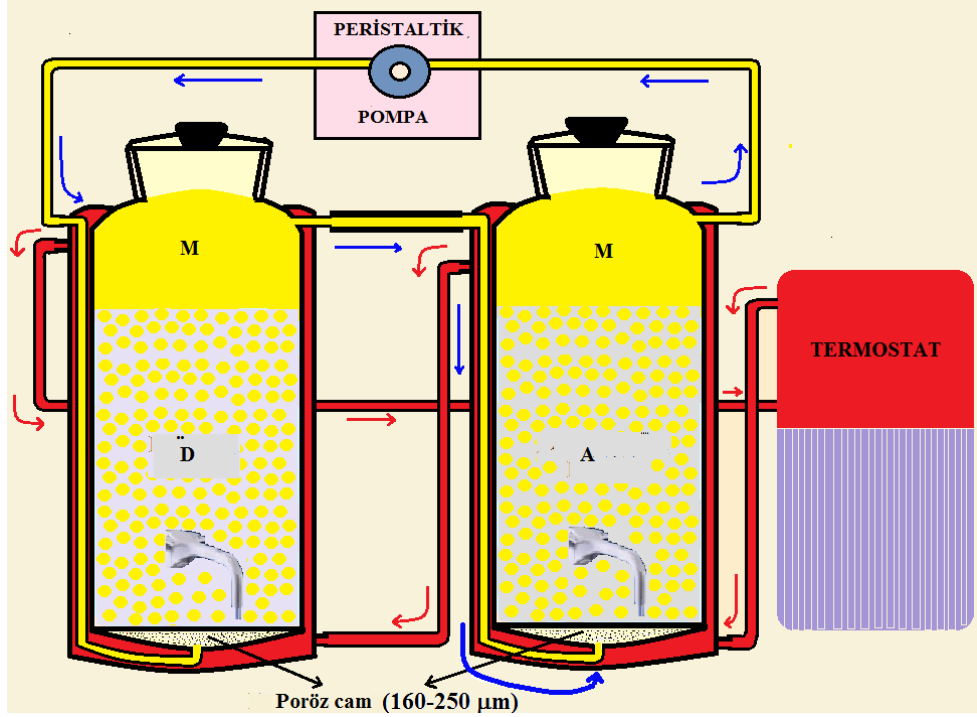
Ağır metallerin ekstraksiyonu için yapılan deneylerde Resim 3.7 ve Şekil 3.1’de verilen Pamukkale Üniversitesi Fizikokimya Anabilim Dalı öğretim üyeleri Yrd. Doç. Dr. R. DONAT ve Prof. Dr. H. CETİŞLİ tarafından projelendirilip imalatı yaptırılan MDLM sistemi kullanılmıştır.

Resim 3.7 ve Şekil 3.2’e göre; soldaki reaktör ağır metallerin ilk bulunduğu sulu çözelti ortamı olup, DONÖR (D) faz, sağdaki reaktör ise ağır metallerin son bulunduğu sulu çözelti ortamı olup, AKSEPTÖR (A) fazdır. İki reaktörün üst bölümleri ile bağlantı elemanlarında organik çözücüde çözülmüş taşıyıcı reaktif bulunmaktadır ki sadece MEMBRAN (M) faz olarak tanımlanmıştır.

Reaktör sisteminde sulu fazlar (donör ve akseptör) sabit faz, organik faz ise hareketli fazdır. Programlanan sabit sıcaklıkta çalışabilmek için sirkülasyonlu kreostat cihazından alınan akışkan tüm reaktör sisteminin dış ceketinden dolaştırılmaktadır.



Resim 3.7: Sürekli ekstraksiyon sistemi.



Şekil 3.2: Ağır metallerin sürekli sistemde ekstraksiyon MDLM deney düzeneği (M: Organik faz, D: Donör faz, A: Akseptör faz).

Mekanik karıştırıcının bertaraf edilmesi ve damlacıkların (drop) daha homojen dağılmasını sağlamak için reaktörlerin tabanında poröz cam kullanılması uygun görülerek sistem geliştirilmiştir. Sulu fazlar içinden zerrecikler halinde geçirilerek metal iyonlarının donör fazdan alınması ve akseptör faza bırakılması sağlanmıştır. Organik fazın donör ve akseptör faza girişinde gözenek çapı değişen poröz cam kullanılmış ve organik fazın zerrecikler halinde dağılarak ilgili fazlarda yukarı doğru hareketi sağlanarak, taşıyıcı reaktif-metal iyonu teması sağlanmıştır. Donör faz ve akseptör fazdaki zamanla değişen metal iyonu derişimi, **D** ve **A** musluklarından alınan örneklerin bir sonraki bölümde açıklandığı gibi UV-Vis spektrofotometrede uygun dalga boyunda absorbans değerleri okunarak, belirlenmiştir. Belirtilen tarzda gerçekleştirilen ekstraksiyon “**Çok damlacıklı sıvı membran- Multi-Dropped Liquid Membrane (MDLM)**” olarak tanımlanmıştır (Donat ve diğ., 2015).

MDLM sistemimizin donör ve akseptör reaktör tabanında poröz cam gözenek boyut numarası 0 (160-250 µm), 1 (100-160 µm) ve 2 (40-100 µm) olan reaktör sistemleri ayrı ayrı imal ettirilmiş ve denenmiştir. Poröz cam gözenek boyutunun 1 ve 2 olması durumunda sulu fazdaki damlacıkların uzun süre kalmasına ve organik

faza geçişine neden olduğu gözlenmiştir bu yüzden 0 gözenek boyutlu poröz cam tabanlı reaktörler ile deneyler sürdürülmüştür.

### **3.5 Metal Katyon Derişimlerinin Belirlenmesi**

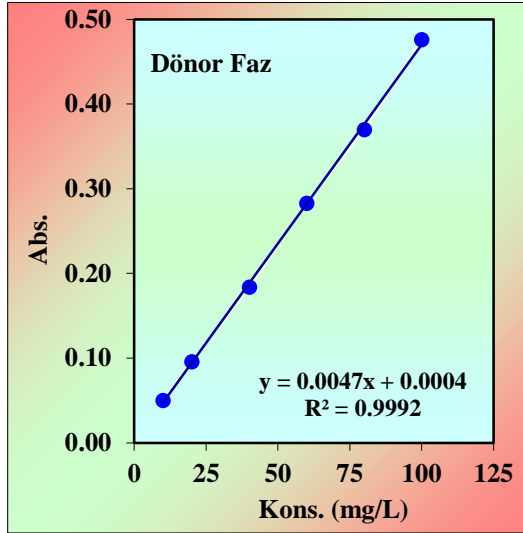
Seyreltik sulu ortamdaki Mo(VI), Cu(II), Fe(III) ve Pb(II) ağır metal iyonlarının spektrofotometrik kantitatif analizlerinde kullanılan yöntemler aşağıda ayrıntılı olarak ele alınmıştır.

#### **3.5.1 5,7-Dibromo-8-Hidroksikinolin Yöntemi İle Spektrofotometrik Mo(VI) İyonlarının Tayini**

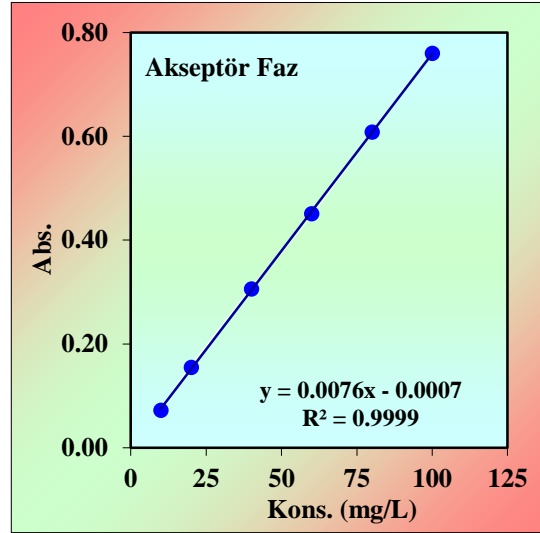
Tüm deneylerde çalışma başlangıç anına göre belirlenen süreler sonunda sulu çözelti ortamındaki Mo(VI) iyonlarının derişimi sulu fazlardan alınan 0.50 mL örnek, 1.1 mL 5,7-Dibromo-8-hidroksikinolin çözeltisi ve 0.90 mL tampon çözeltisi (pH:1.10) ilavesinden sonra 3.00 mL etanol eklenerek, 5'er dakika çalkalanmıştır. Daha sonra, UV spektrofotometresinde maksimum absorbans gözleendiği 386 nm dalga boyunda kör çözeltiliye karşı absorbans değeri okunarak, Mo(VI) iyonlarının absorbans değeri ölçülmüştür. 386 nm dalga boyunda çözeltilide Mo(VI) için hazırlanan derişim-absorbans değişim grafiğinden sulu çözeltilideki Mo(VI) iyonlarının derişimi hesaplanmıştır.

Derişim-absorbans değişim grafiğini oluşturmak amacı ile standart stok molibden çözeltisi distile su ile seyreltilerek, farklı molibden derişimli çözeltiler hazırlanmış, her bir çözelti yukarıda açıklandığı gibi işleme tabi tutulmuş, belirlenen dalga boyunda absorbans değeri okunmuştur. Sıvı membran sistemimizdeki zamanla azalan donör ve zamanla artan akseptör fazdaki Mo(VI) iyonlarının miktarları UV cihazı ile spektrofotometrik olarak belirlenmiştir. Donör ve akseptör fazdaki molibden iyonları için elde edilen kalibrasyon eğrisi Şekil 3.3 ve 3.4'de verilmiştir. Hem donör hemde akseptör fazdaki Mo(VI) iyonları için ayrı ayrı kalibrasyon grafikleri oluşturulmuş ve kalibrasyon grafiğı esas alınarak yapılan hesaplama ile donör, akseptör ve ekstraktör fazdaki molibden iyonu derişimleri tayin edilmiştir.





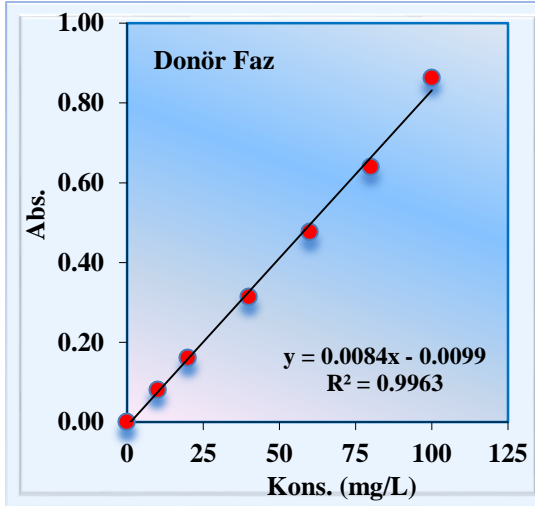
Şekil 3.3: Donör fazdaki Mo(VI) iyonları için kalibrasyon grafiği.



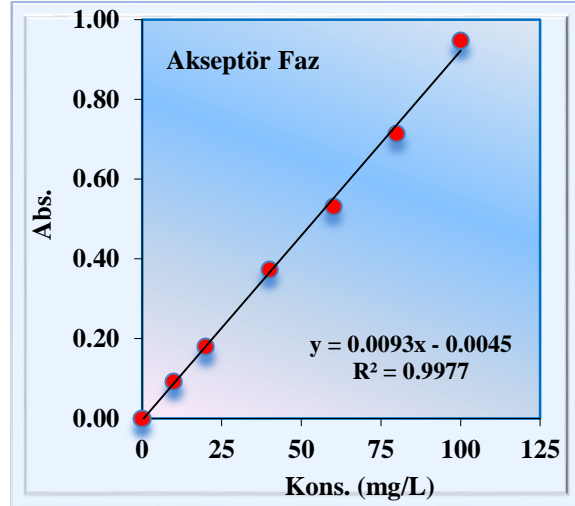
Şekil 3.4: Akseptör fazdaki Mo(VI) iyonları için kalibrasyon grafiği.

### 3.5.2 Tiyosemikarbazit Yöntemi İle Spektrofotometrik Cu(II) İyonlarının Tayini

Seyreltik sulu ortamdaki Cu(II) iyonlarının kantitatif analizinde tiyosemikarbazit yöntemi kullanılarak, kantitatif analiz yapılmıştır. Bu yöntemin esası, donör fazdaki Cu(II) iyonlarının organik faza ve organik fazdan tekrar akseptör faza geçtikten sonra sulu fazlardaki Cu(II) iyonlarının tiyosemikarbazit reaktifi ile görünür bölgede absorplama yapabilen kompleks bir yapıya dönüştürmektir. Bakır iyonlarının spektroskopik tayini için değişen derişimlerdeki çözeltileri hazırlanmış ve bu çözeltilerden ayrı ayrı 0.50 mL alınarak, bir tüp içine konulmuş bu çözelti üzerine 0.50 mL tiyosemikarbazit çözeltisi ve 4.00 mL saf su eklenerek hazırlanan karışım çalkalanmış ve takiben 10 dk kadar bir süre beklenilmiştir. Değişik derişimlerdeki Cu(II) çözeltileri Uv spektrofotometre cihazında 200 ile 700 nm dalga boyu taraması yapılarak, maksimum absorbans değeri 357 nm olarak bulunmuştur. Konsantrasyona karşı elde edilen absorbans değerleri donör ve akseptör ve faz için yapılan kalibrasyon grafikleri Şekil 3.5 ve Şekil 3.6'da verilmiştir.



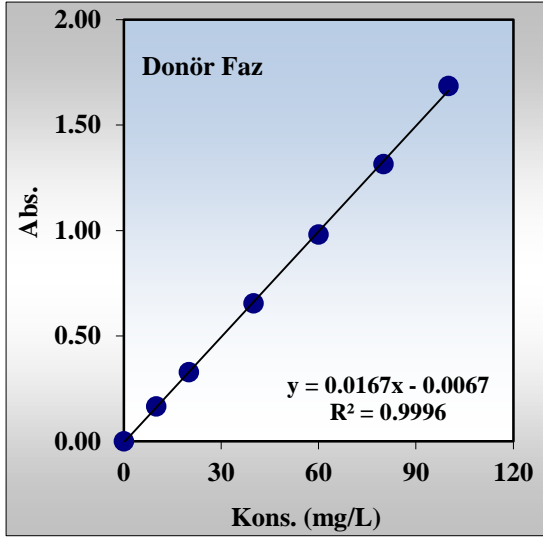
Şekil 3.5: Donör fazdaki Cu(II) iyonları için kalibrasyon grafiği.



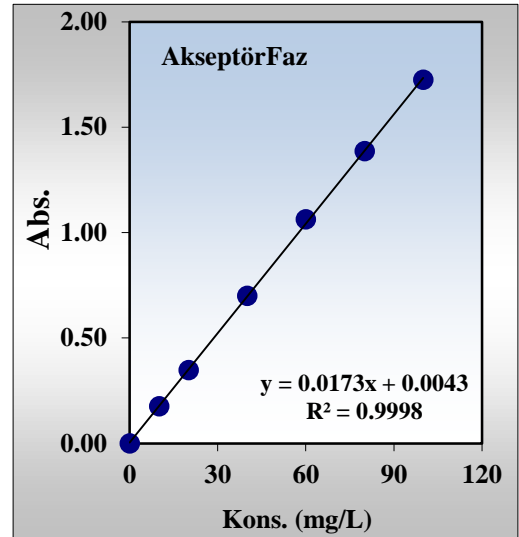
Şekil 3.6: Akseptör fazdaki Cu(II) iyonları için kalibrasyon grafiği.

### 3.5.3 PAR Yöntemi İle Spektrofotometrik Pb(II) İyonlarının Tayini

Seyreltik sulu ortamdaki kurşunun kantitatif analizinde PAR yöntemi kullanılarak, spektrofotometrik kantitatif analiz yapılmıştır. Kurşun iyonlarının spektroskopik tayini için değişen konsantrasyonlardaki çözeltileri hazırlanmış ve bu çözeltilerden ayrı ayrı 0.50 mL alınarak bir tüp içine konulmuş bu çözelti üzerine 1.10 mL 0.001M PAR çözeltisi, 0.90 mL tampon çözelti ve 2.50 mL etanol eklenerek, hazırlanan karışım çalkalanmış ve takiben 10 dak. kadar bir süre bekletilmiştir. Değişik konsantrasyonlardaki Pb(II) çözeltileri spektrofotometre cihazında 200 ile 700 nm dalga boyu taraması yapılarak, maksimum absorbans değeri 556 nm olarak bulunmuştur. Pb(II) iyonlarının konsantrasyona karşı elde edilen absorbans değerleri donör ve akseptör faz için yapılan kalibrasyon grafikleri Şekil 3.7 ve Şekil 3.8'de verilmiştir.



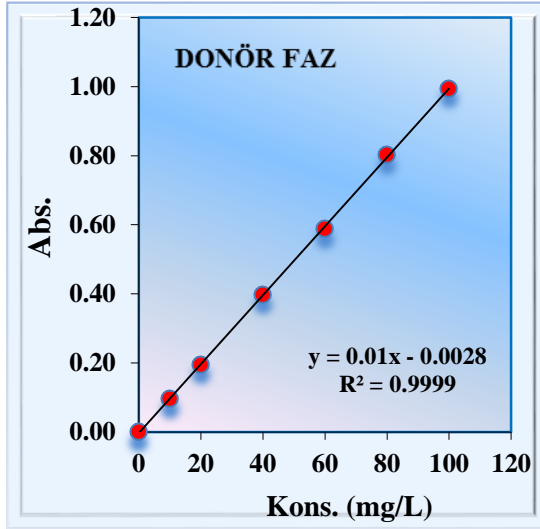
Şekil 3.7: Donör fazdaki kurşun iyonları için kalibrasyon grafiği.



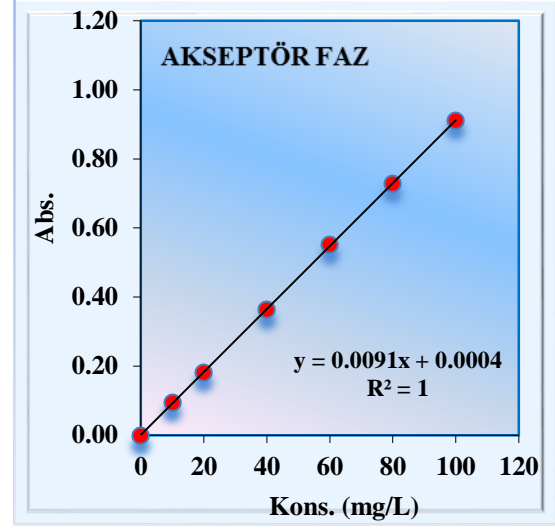
Şekil 3.8: Akseptör fazdaki kurşun iyonları için kalibrasyon grafiği.

### 3.5.4 KSCN Yöntemi İle Spektrofotometrik Fe(III) İyonlarının Tayini

Seyreltik sulu ortamdaki demirin kantitatif analizinde KSCN yöntemi kullanılarak, kantitatif olarak analizi yapılmıştır. Fe(III) iyonlarının spektroskopik tayini için değişen konsantrasyonlardaki çözeltileri hazırlanmış ve bu çözeltilerden ayrı ayrı 0.50 mL alınarak, bir tüp içine konulmuş bu çözelti üzerine 0.50 mL KSCN çözeltisi ve 4.00 mL saf su eklenerek, hazırlanan karışım çalkalanmış ve takiben 10 dak. kadar bir süre beklenilmiştir. Değişik konsantrasyonlardaki Fe(III) çözeltileri spektrofotometre cihazında 200 ile 700 nm dalga boyu taraması yapılarak, maksimum absorbans değeri 458 nm olarak bulunmuştur. Konsantrasyona karşı elde edilen Fe(III) iyonlarının absorbans değerleri, donör ve akseptör faz için elde edilen kalibrasyon grafikleri Şekil 3.9 ve Şekil 3.10'da ayrı ayrı verilmiştir.



Şekil 3.9: Donör fazdaki Fe(III) iyonları için kalibrasyon grafiği.



Şekil 3.10: Akseptör fazdaki Fe(III) iyonları için kalibrasyon grafiği.

### 3.6 Kinetik Hesaplamalar

Ekstraksiyon kinetiği grafiklerine göre fazlardaki reaktif derişimlerinin zamanla değişimi ard arda gerçekleşen 1. mertebe tepkime modeline benzemektedir. Bu model deneylerimize uyarlandığında,



D donör, M organik ve A'da akseptör fazdaki reaktif derişimini simgelemektedir.  $k_1$  ve  $k_2$  reaksiyon hız sabitleridir.

Tüm deney sonuçları için donör fazda belirlenen reaktif derişimleri kullanılarak, zamana karşı  $\ln(C_o/C_e)$  değişim grafikleri oluşturulmuştur.  $C_o$  çalışılan metal iyonlarının başlangıç konsantrasyonunu  $C_e$  ise herhangi bir  $t$  anındaki konsantrasyonunu sembolize etmektedir. Bu grafiğin eğimi  $k_1$  reaksiyon hız sabitini vermektedir. Ayrıca gerçekleştirilen her deney için zamana karşılık donör, membran ve akseptör fazlardaki metal iyonlarının derişimleri grafiğe geçirilmiş,  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $t_{max}$  ve  $C_{Bmax}$  değerleri hesaplanmıştır.  $t_{max}$  metal iyonlarının membran fazdaki maksimum derişime ulaştığı süreyi ve  $C_{Bmax}$ 'da metal iyonlarının membran fazdaki maksimum

derişimi sembolize etmektedir  $k_2$ ,  $t_{max}$  ve  $C_{Bmax}$  değerleri (3.2), (3.3) ve (3.4) formüllerini yardımı ile hesaplanmıştır.

$$t_{max} = \frac{\ln(k_1 / k_2)}{k_1 - k_2} \quad (3.2)$$

$$C_{Bmax} = C_o \left( \frac{k_2}{k_1} \right)^{\frac{k_2}{k_1 - k_2}} \quad (3.3)$$

$$k_2 = \frac{-\ln \left( \frac{C_{Bmax}}{C_{Ao}} \right)}{t_{max}} \quad (3.4)$$

Ayrıca her bir deney için,  $k_1$  ve  $k_2$  reaksiyon hız sabitlerine bağlı olarak sırasıyla, membran giriş ( $J_d^{max}$ ) ve membrandan çıkış ( $J_a^{max}$ ) hızları sırasıyla (3.5) ve (3.6) formüllerini yardımıyla hesaplanmıştır (Bkz. Bölüm 2.2).

$$J_d^{max} = \left. \frac{dR_d}{d_t} \right|_{max} = -k_1 \left( \frac{k_1}{k_2} \right)^{-k_1/(k_1 - k_2)} \quad (3.5)$$

$$J_a^{max} = \left. \frac{dR_a}{d_t} \right|_{max} = k_2 \left( \frac{k_1}{k_2} \right)^{-k_2/(k_1 - k_2)} \quad (3.6)$$

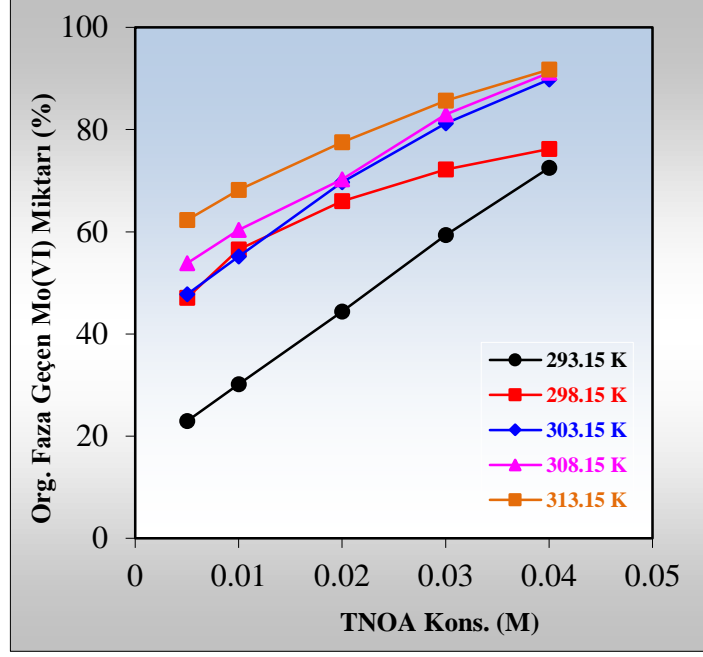
Deneyisel çalışmalarda elde edilen veriler Yrd. Doç. Dr Ramazan DONAT tarafından hazırlanan excell programını kullanılarak,  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $t_{max}$ ,  $C_{Bmax}$ ,  $J_d^{max}$  ve  $J_a^{max}$  hesaplanmıştır.

## 4. BULGULAR

### 4.1 Mo(VI) İyonlarının Ekstraksiyonu

#### 4.1.1 Mo(VI) İyonlarının Kesikli Sistemle Ekstraksiyonu

Sürekli ekstraksiyon çalışmalarında taşıyıcı ligant TNOA derişiminin belirlenmesi için kerozen içinde ayrı ayrı farklı derişimlerde ( $5.00 \times 10^{-3}$ ,  $1.00 \times 10^{-2}$ ,  $2.00 \times 10^{-2}$ ,  $3.00 \times 10^{-2}$ ,  $4.00 \times 10^{-2}$ ) TNOA çözeltileri hazırlanmış ve 100 mg/L Mo(VI) çözeltilerinden organik faza taşınım verimleri incelenmiştir. Bu ön deneysel işlemde donör ve organik faz hacimlerinin oranı birebir olarak alınmış ve değişik sıcaklıklarda deneyler tekrar edilmiştir. Herbir deney tüpü [8.00 mL TNOA/8.00 mL Mo(VI)] 15 saniye çalkalanmıştır ve bu işlem 12 sefer tekrarlandıktan sonra organik ve sulu fazın ayrılması için tüpler 10 dakika kadar bekletilmiştir. Ekstraksiyon sonrası donör fazdaki Mo(VI) çözeltilisinden alınarak, derişimi spektrofotometrik olarak belirlenmiştir (Şekil 4.1). Beş ayrı grafik incelendiğinde taşıyıcı ligand TNOA'nın derişimi ile birlikte sıcaklığın armasıyla organik faza ekstrakte edilen Mo(VI) iyon derişiminin arttığı gözlenmiştir. Düşük sıcaklıkta (293.15 K) yapılan çalışmada, TNOA derişiminin artırılmasıyla organik faza ekstrakte olan Mo(VI) iyon derişiminin doğrusal olarak arttığı,  $5.00 \times 10^{-3}$  M TNOA kullanıldığında %22.93 ve  $4.00 \times 10^{-2}$  M TNOA kullanıldığında ise ekstraksiyon veriminin %72.48 olduğu görülmektedir. TNOA derişiminin sekiz kat artması Mo(VI) iyonlarının organik faza taşınımını düşük 293.15 K'de yaklaşık üç kat artırmıştır. Yapılan diğer sıcaklıklarda ise artan TNOA derişimine bağlı olarak, Mo(VI) iyonlarının organik faza taşınım oranı (298.15K hariç) sıcaklık artkça düşmüştür. Ekstraksiyon işlemlerinde kinetik verilerin daha kolay izlenebilmesi ve hesaplanabilmesi için Mo(VI) iyonlarının sulu fazdan organik faza tekrar organik fazdan akseptör faza ekstraksiyonunda TNOA derişiminin  $5.0 \times 10^{-3}$  M'lık çözeltilisi ile gerçekleştirilmesine karar verilmiştir.



Şekil 4.1: Farklı derişimlerde TNOA derişimine karşı sulu fazdan organik faza Mo(VI) iyonlarının ekstraksiyon yüzdesinin sıcaklıkla değişim grafiği.

#### 4.1.2 Mo(VI) İyonlarının Sürekli Ekstraksiyonu

Sürekli ekstraksiyon çalışmalarında; her üç fazdaki Mo(VI) iyonlarının saptanması için reaktör sistemi durdurularak, her iki reaktörden numune alınması haricinde sistem sürekli çalıştırılarak, bazı deneysel parametrelerin ekstraksiyonun hızı ve verimi üzerindeki etkileri incelenmiştir. Başlangıç anına göre belirlenen süreler sonunda donör ve akseptör fazdan alınan örnek, 5,7-Dibromo-8-hidroksikinolin yöntemi ile spektrofotometrik olarak analiz edilmiş, donör ve akseptör fazdaki Mo(VI) iyonlarının derişimleri hesaplanmış, organik fazdaki Mo(VI) iyonlarının derişimleri ise donör ve akseptör fazdaki Mo(VI) iyonlarının derişimleri toplanıp, başlangıçtaki Mo(VI) iyon derişiminden çıkarılarak belirlenmiştir.

TNOA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında; Mo(VI) iyonlarının MDLM sistemi ile ekstraksiyonunda donör faz olarak Mo(VI) çözeltisi, akseptör faz ise ayrı ayrı  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7/\text{NaOH}$  tamponu ve  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  çözeltileri kullanılmıştır.

Mo(VI) iyonlarının ekstraksiyonun çalışmalarında incelenen parametreler:

1. Mo(VI) iyonlarının tamponlu ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7/\text{NaOH}$ , pH:9.50) akseptör faza ekstraksiyonunda sıcaklığının etkisi
2. Mo(VI) iyonlarının  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 'lı akseptör faza ekstraksiyonunda sıcaklığının etkisi
3. Farklı akseptör faz derişimlerinin etkisi
4. Mo(VI) iyonlarının seçimli ekstraksiyonu

#### **4.1.2.1 Mo(VI) İyonlarının Tamponlu ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7/\text{NaOH}$ , pH: 9.50) Akseptör Faza Ekstraksiyonunda Sıcaklığının Etkisi**

Ortam sıcaklığının etkisi incelenirken; donör, akseptör ve organik faz hacimleri 100 mL, donör faz başlangıç Mo(VI) iyonu derişimi 100 mg/L, pH değeri 2.00 (akseptör faz derişimi pH'ı 9.50'a tamponlanmıştır) organik fazdaki TNOA derişimi  $5.0 \times 10^{-3}$  mol/L ve peristaltik pompanın çözelti aktarım hızı 60 mL/dk olacak şekilde ayarlanarak, çalışılmıştır. Bu şartlarda çalıştırılan sürekli ekstraksiyon sistemi kullanılarak, beş farklı sıcaklık için (288.15, 293.15, 298.15, 303.15 ve 308.15 K) sulu ve organik fazlardaki Mo(VI) iyonlarının konsantrasyonlarının zamanla değışimi incelenmiştir. Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneysel çalışmalardan elde edilen veriler kullanılarak, her üç fazdaki Mo(VI) iyonlarının derişimlerinin zamanla değışen değerleri oluşturulan Tablo 4.1'de Mo(VI) iyonlarının derişimlerinin değışiminin zamana karşı oluşturulan grafikleri Şekil 4.2'de verilmiştir.

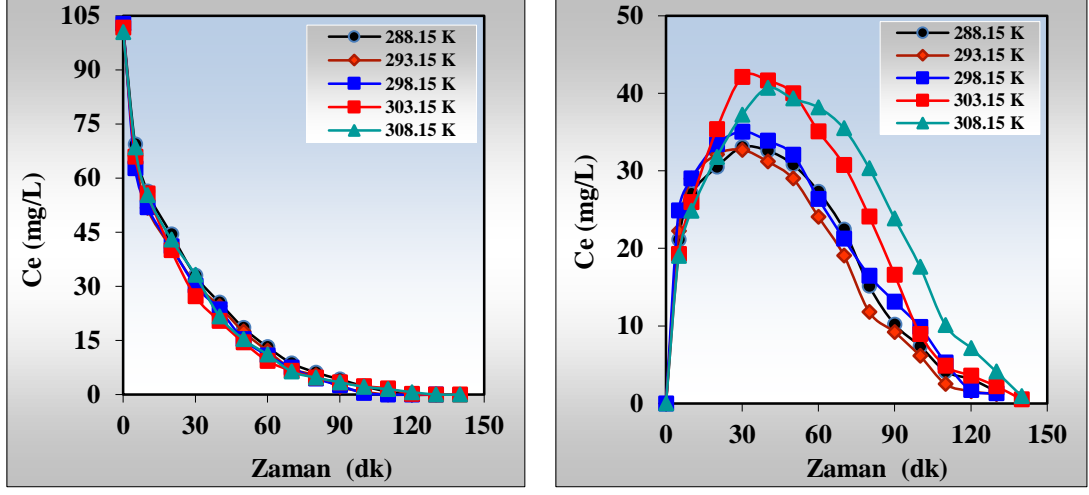
Tablo 4.1 ve Şekil 4.2'den görüldüğü üzere çalışılan beş sıcaklık (288.15, 293.15, 298.15, 303.15 ve 308.15 K) için Mo(VI) iyonlarının donör fazdan akseptör faza transport verimleri sırasıyla 98.46, 98.82, 98.72, 99.49 ve %99.05 olarak bulunmuştur. Sıcaklığın artmasıyla akseptör faza geri alım verimlerinde bir artış gözlenmişse de 303.15 K'de çok az düşmüştür. Artan sıcaklık, organik damlacıkların her iki fazdan geçiş süresini ve temas süresini azalmakta olduğundan geri alım verimlerinde çok az artışa aynı zamanda geri alım sürelerinde ise bir miktar artışa neden olmaktadır. Organik fazın her iki donör ve akseptör fazdan geçerken temas süresinin azalması geri alım süresinin artırması beklenen bir durumdur. MDLM sistemimizde düşük sıcaklıklarda çalışıldığında köpürme problemini de beraberinde



getirmektedir. Köpürme olayı arttığında sistem durdurulmuş ve fazların birbirinden ayrılması için bir süre beklenilmiştir. Bu süre içinde fazlar birbiriyle halen temasta olduğu için ekstraksiyon devam etmekte ve bu da deney sonuçlarımızı bir miktar olumsuz yönde etkilemiştir.

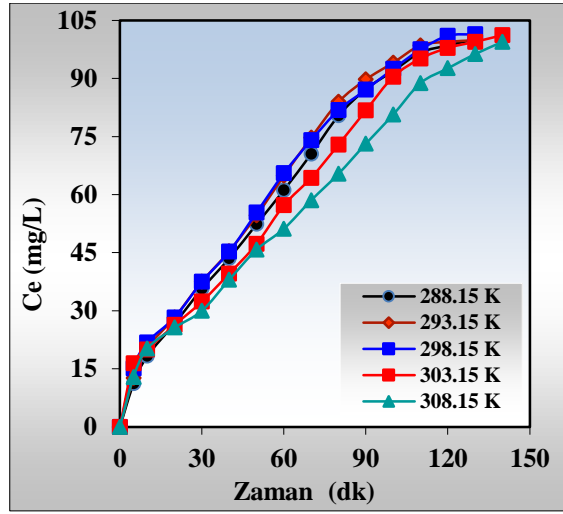
Tablo 4.1: TNOA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında, fazlardaki Mo(VI) iyon derişiminin farklı sıcaklıklarda zamanla değişim değerleri.

T: 288.15 K				T: 293.15 K				T: 298.15 K			
t (dk)	D. (mg/L)	O. (mg/L)	A. (mg/L)	t (dk)	D. (mg/L)	O. (mg/L)	A. (mg/L)	t (dk)	D. (mg/L)	O. (mg/L)	A. (mg/L)
0	101.7	0.00	0.00	0	101.06	0.00	0.00	0	102.77	0.00	0.00
5	69.36	21.15	11.18	5	66.17	22.26	12.63	5	62.77	27.11	12.89
10	56.38	27.03	18.29	10	51.7	28.96	20.39	10	51.92	29.01	21.44
20	44.47	30.52	26.71	20	40.64	32.13	28.29	20	41.06	33.42	28.29
30	32.98	33.06	35.66	30	30.85	32.71	37.5	30	30.21	35.06	37.50
40	25.53	32.62	43.55	40	24.47	31.2	45.39	40	23.62	33.89	45.26
50	18.51	30.82	52.37	50	17.45	29.01	54.6	50	15.32	33.37	54.08
60	13.19	27.32	61.18	60	12.13	24.06	64.87	60	10.85	28.63	63.29
70	8.72	22.45	70.53	70	7.23	19.09	74.74	70	7.45	21.24	74.08
80	6.17	15.14	80.39	80	3.19	13.92	83.95	80	4.47	16.46	81.84
90	4.26	10.21	87.24	90	1.70	9.62	89.74	90	2.55	13.11	87.10
100	2.34	7.39	91.97	100	0.85	6.13	94.08	100	0.43	9.84	92.50
110	0.85	4.14	96.71	110	0.00	2.51	98.55	110	0.00	5.27	97.50
120	0.00	3.15	98.55	120	0.00	1.59	99.47	120	0.00	1.72	101.05
130	0.00	1.57	100.13	130	0.00	1.19	99.87	130	0.00	1.32	101.45
T: 303.15 K				T: 308.15 K							
t (dk)	D. (mg/L)	O. (mg/L)	A. (mg/L)	t (dk)	D. (mg/L)	O. (mg/L)	A. (mg/L)				
0	101.7	0	0,00	0	100.43	0.00	0.00				
5	65.96	19.3	16.45	5	68.51	19.02	12.89				
10	55.53	26.17	20	10	56.38	23.78	20.26				
20	38.51	36.87	26.32	20	44.89	29.88	25.66				
30	28.09	41.25	32.37	30	35.32	35.11	30				
40	21.92	40.18	39.6	40	23.83	38.57	38.03				
50	15.32	39.14	47.24	50	17.45	37.19	45.79				
60	9.36	35.1	57.24	60	14.04	35.2	51.18				
70	6.6	30.76	64.34	70	9.79	32.09	58.55				
80	4.68	24.12	72.89	80	5.96	29.08	65.39				
90	2.77	17.22	81.71	90	3.40	23.87	73.16				
100	1.70	9.6	90.39	100	1.49	18.28	80.66				
120	0.21	3.59	97.89	120	0.00	7.80	92.63				
130	0.00	2.23	99.47	130	0.00	4.11	96.32				
140	0.00	0.52	101.18	140	0.00	0.96	99.47				



a)

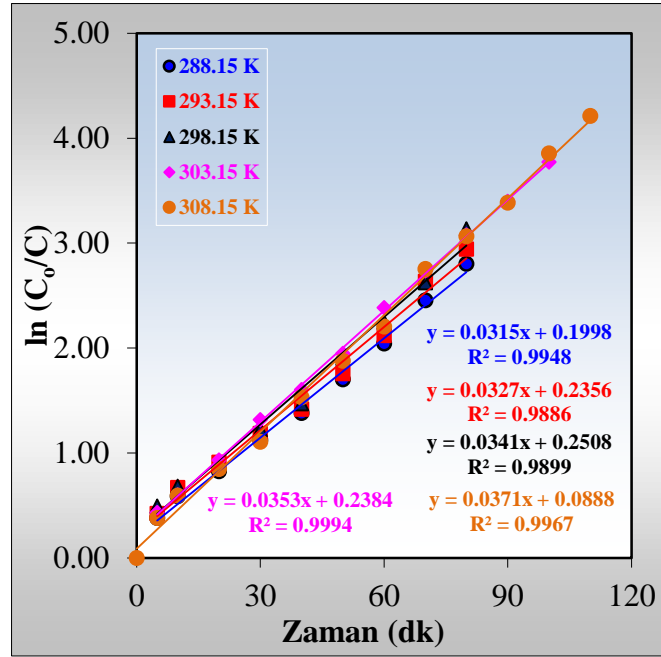
b)



c)

Şekil 4.2: TNOA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında, fazlardaki Mo(VI) derişiminin farklı sıcaklıklarda zamanla değişim grafiği.

Değişen sıcaklıklarda donör fazda belirlenen zamanla azalan Mo(VI) iyonlarının derişimleri kullanılarak, zamana karşı  $\ln(C_0/C_e)$  değişim grafikleri çizilerek reaksiyon hız sabiti değerleri her bir sıcaklık için ayrı ayrı hesaplanmıştır (Şekil 4.3). Tablo 4.1'de elde edilen veriler ve hesaplanan reaksiyon hız sabitleri ( $k_1$  ve  $k_2$ ) yardımıyla hesaplanan kinetik veriler, Tablo 4.2'de verilmiştir.



Şekil 4.3: TNOA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında, farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneyler için oluşturulan zamana karşı  $\ln(C_0/C_e)$  grafikleri.

Tablo 4.2: TNOA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneyler için kinetik hesaplama bulguları.

Sıcaklık (K)	$k_1 \cdot 10^2$ (dk <sup>-1</sup> )	$k_2 \cdot 10^2$ (dk <sup>-1</sup> )	$t_{1/2}$ (dk)	$t_{max}$ (dk)	$C_{Bmax}$ (mg/L)	$J_d^{max} \cdot 10^2$ (dk)	$J_a^{max} \cdot 10^2$ (dk)
288.15	3.15	3.22	22.00	33	35.06	-1.17	1.17
293.15	3.27	3.69	21.19	30	33.35	-1.28	1.28
298.15	3.41	4.09	20.32	25	37.00	-1.36	1.37
303.15	3.53	2.94	19.63	30	42.10	-1.18	1.18
308.15	3.67	2.26	18.88	40	40.70	-1.04	1.04

Tablo 4.2'den görüldüğü üzere reaksiyon hız sabiti değerleri, değişen sıcaklıklarda (288.15-308.15K) sırasıyla;  $3.15 \times 10^{-2}$ ,  $3.27 \times 10^{-2}$ ,  $3.41 \times 10^{-2}$ ,  $3.53 \times 10^{-2}$  ve  $3.67 \times 10^{-2}$  dk<sup>-1</sup> olarak hesaplanmıştır. Donör fazdan organik faza Mo(VI) iyonlarının ekstraksiyonunda reaksiyon hız sabiti değerleri artan sıcaklığa bağlı olarak değerlerde bir miktar düzenli bir artışın olduğu,  $k_2$  değerlerinde ise 298.15 K'e kadar bir artışın 298.15 K'den sonraki sıcaklıklarda ise bir düşüşün olduğu belirlenmiştir. Bu durum yarılanma sürelerinde,  $J_d^{max}$  ve  $J_a^{max}$  değerlerinde görülmektedir. Mo(VI) iyonlarının ekstraksiyonunda  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $t_{1/2}$ ,  $t_{max}$ ,  $C_{Bmax}$ ,  $J_d^{max}$  ve  $J_a^{max}$  değerlerine göre çalışılabilecek optimum sıcaklık 298.15 K seçilmiştir.

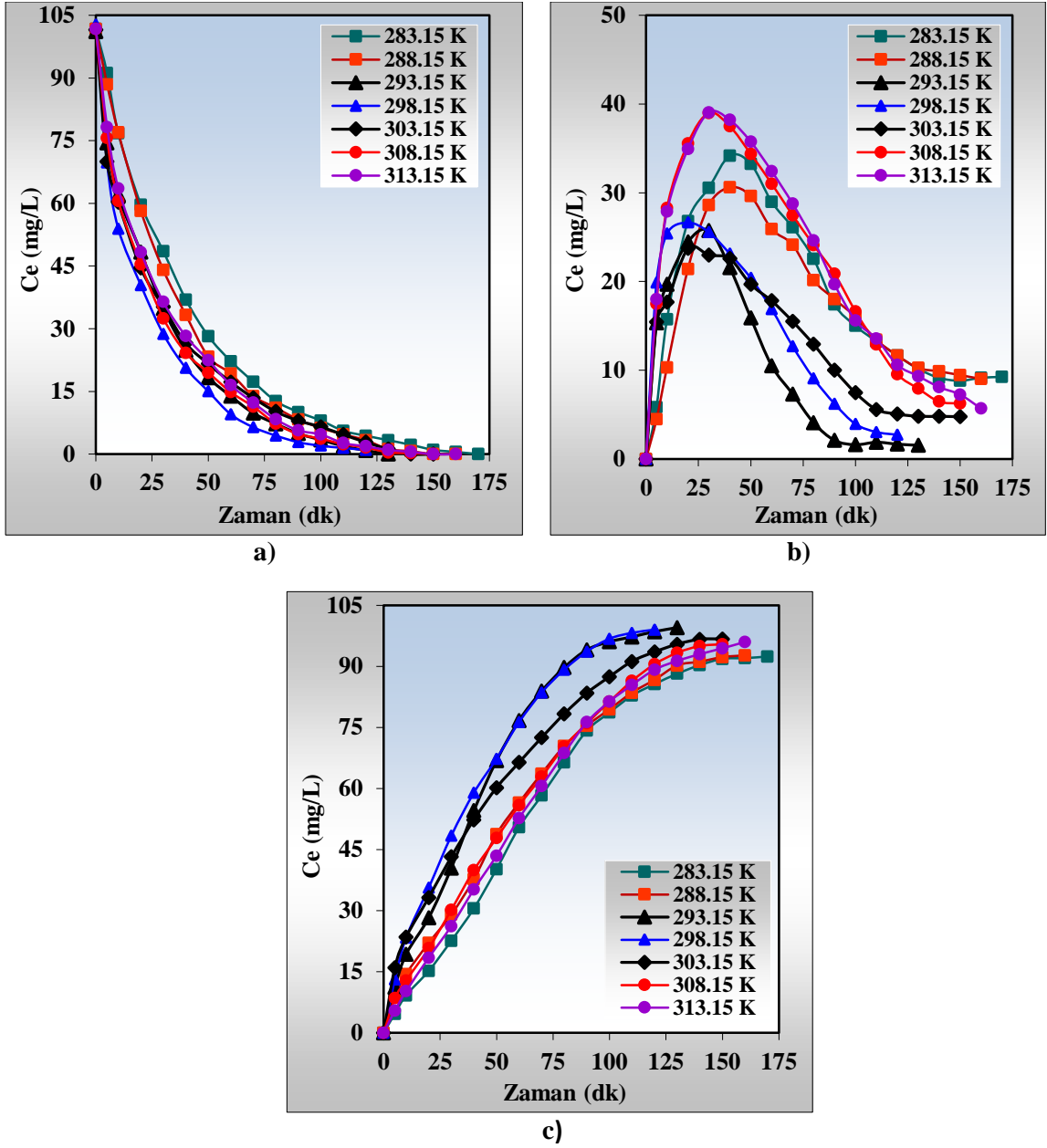
#### 4.1.2.2 Mo(VI) İyonlarının Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>'lı Akseptör Faza Ekstraksiyonunda Sıcaklığının Etkisi

Değişen sıcaklıklarda (283.15, 288.15, 293.15, 298.15, 303.15, 308.15 ve 313.15 K) akseptör faz için 1.00 M'lık Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> çözeltileri hazırlanıp, diğer parametreler sabit tutularak, Mo(VI) iyonlarının fazlar arası ekstraksiyon çalışmaları yapılmıştır. Bu çalışmada ortam sıcaklığının etkisini incelemek için, donör, akseptör ve organik faz hacimleri 100 mL, donör faz başlangıç Mo(VI) iyonu derişimi 100 mg/L, pH değeri 2.00, organik fazdaki TNOA derişimi  $5.00 \times 10^{-3}$  mol/L ve peristaltik pompanın çözeltili aktarım hızı 60 mL/dk olarak ayarlanmıştır. Bu şartlarda çalıştırılan sürekli ekstraksiyon MDLM sistemi kullanılarak, yedi farklı sıcaklık için (283.15-313.15 K) sulu ve organik fazlardaki Mo(VI) iyonlarının konsantrasyonlarının zamanla değişimleri incelenmiştir. Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneylerden elde edilen verilerden oluşturulan her üç fazdaki Mo(VI) iyonlarının zamanla değişim değerleri Tablo 4.3'de verilmiştir. Şekil 4.4'de ise farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneyler için her üç fazdaki Mo(VI) iyonlarının derişimlerinin değişiminin zamana karşı oluşturulan grafikleri ve ayrıca, farklı sıcaklıklarda donör fazda belirlenen zamanla azalan Mo(VI) iyonlarının derişimleri kullanılarak, zamana karşı  $\ln(C_o/C_e)$  değişim grafikleri (Şekil 4.5) çizilerek reaksiyon hız sabiti değerleri her bir sıcaklık için hesaplanmış ve elde edilen kinetik veriler, Tablo 4.4'de verilmiştir.

Elde edilen verilere göre çalışılan yedi sıcaklık (283.15-313.15K) için Mo (VI) iyonlarının donör fazdan akseptör faza transport verimleri sırasıyla 90.90, 91.13, 98.48, 98.62, 95.30, 93.85 ve %94.41 olarak bulunmuştur. Bu sonuçlara göre  $5.00 \times 10^{-3}$  M'lık TNOA ile sürekli ekstraksiyon sisteminde geri alım verimleri tüm sıcaklıklar için >%90 olarak elde edilmiştir. Zamana karşı  $\ln(C_o/C_e)$  grafiği sonucunda doğru elde edildiği için ekstraksiyon ardarda birbirini izleyen birinci derece kinetiğe uygun olduğu bulunmuştur.

Tablo 4.3: TNOA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında, fazlardaki Mo(VI) iyon derişiminin farklı sıcaklıklarda zamanla değişim değerleri.

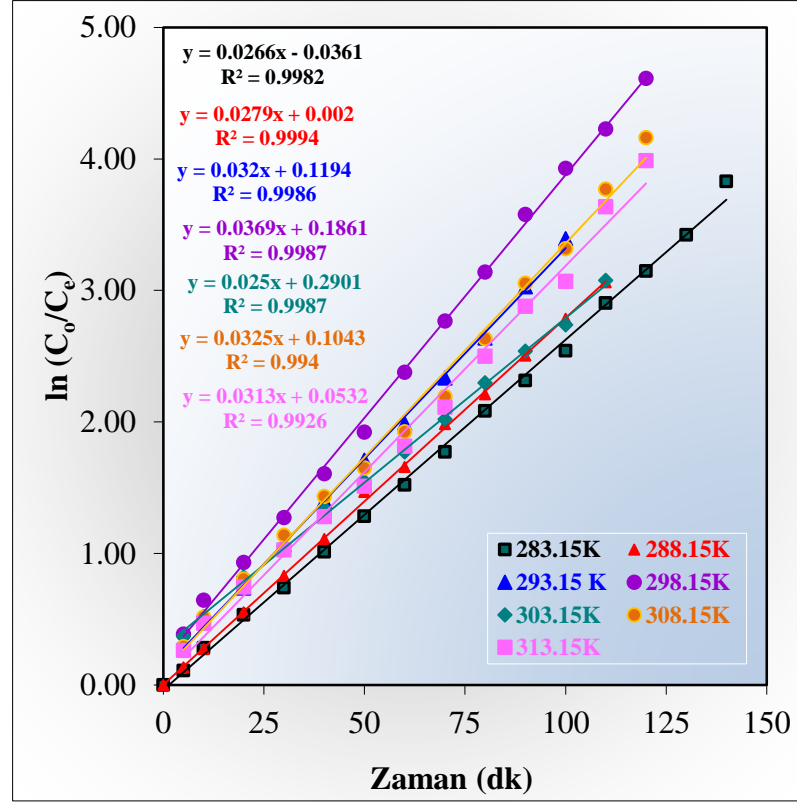
<b>T: 283.15 K</b>				<b>T: 288.15 K</b>				<b>T: 293.15 K</b>			
<b>t</b> <b>(dk)</b>	<b>D.</b> <b>(mg/L)</b>	<b>O.</b> <b>(mg/L)</b>	<b>A.</b> <b>(mg/L)</b>	<b>t</b> <b>(dk)</b>	<b>D.</b> <b>(mg/L)</b>	<b>O.</b> <b>(mg/L)</b>	<b>A.</b> <b>(mg/L)</b>	<b>t</b> <b>(dk)</b>	<b>D.</b> <b>(mg/L)</b>	<b>O.</b> <b>(mg/L)</b>	<b>A.</b> <b>(mg/L)</b>
0	101.7	0.00	0.00	0.00	101.70	0.00	0.00	0	101.06	0.00	0.00
5	91.15	5.84	4.71	5	88.46	5.84	8.78	5	74.48	15.35	11.23
10	76.74	15.72	9.24	10	76.94	15.72	14.45	10	62.02	19.7	19.34
20	59.67	26.81	15.22	20	58.21	26.81	22.09	20	48.32	24.45	28.29
30	48.52	30.54	22.64	30	44.04	30.54	29.05	30	34.82	25.74	40.5
40	36.95	34.17	30.58	40	33.31	34.17	37.78	40	24.87	21.57	54.62
60	22.21	28.97	50.52	50	23.30	33.26	48.78	50	18.3	15.89	66.87
80	12.66	22.56	66.48	60	19.26	28.97	56.54	60	13.83	10.5	76.73
100	8.02	15.00	78.68	80	11.09	22.56	70.47	70	9.79	7.32	83.95
120	4.37	11.65	85.68	100	6.25	15.00	79.45	80	7.23	4.09	89.74
140	2.21	9.15	90.34	120	3.34	11.65	86.71	100	3.40	1.61	96.05
160	0.50	9.15	92.05	140	0.70	9.15	91.13	120	0.85	1.67	98.54
170	0.00	9.25	92.45	160	0.00	9.15	92.68	130	0.00	1.54	99.52
<b>T: 298.15 K</b>				<b>T: 303.15 K</b>				<b>T: 308.15 K</b>			
<b>t</b> <b>(dk)</b>	<b>D.</b> <b>(mg/L)</b>	<b>O.</b> <b>(mg/L)</b>	<b>A.</b> <b>(mg/L)</b>	<b>t</b> <b>(dk)</b>	<b>D.</b> <b>(mg/L)</b>	<b>O.</b> <b>(mg/L)</b>	<b>A.</b> <b>(mg/L)</b>	<b>t</b> <b>(dk)</b>	<b>D.</b> <b>(mg/L)</b>	<b>O.</b> <b>(mg/L)</b>	<b>A.</b> <b>(mg/L)</b>
0	102.77	0.00	0.00	0	101.49	0.00	0.00	0	101.70	0.00	0.00
5	69.75	19.89	13.13	5	70.00	15.44	16.05	5	75.66	17.49	8.55
10	53.93	25.41	23.43	10	60.25	17.68	23.56	10	60.53	28.28	12.89
20	40.45	26.65	35.67	20	44.52	23.72	33.25	20	45.35	35.56	20.79
30	28.75	25.57	48.45	30	35.25	22.99	43.25	30	32.48	38.97	30.25
40	20.62	23.14	59.01	40	26.55	22.59	52.35	40	24.21	37.48	40.01
50	15.03	20.40	67.34	60	17.24	17.83	66.42	60	14.81	31.02	55.87
60	9.53	16.90	76.34	80	10.2	12.93	78.36	80	7.28	24.11	70.31
70	6.45	12.71	83.61	100	6.56	7.47	87.46	100	3.68	16.63	81.39
80	4.45	9.10	89.22	120	2.89	5.06	93.54	120	1.58	9.54	90.58
100	2.02	3.95	96.8	140	0.05	4.81	96.63	140	0.21	6.47	95.02
120	1.02	2.73	99.02	150	0.00	4.77	96.72	150	0.00	6.25	95.45
<b>T: 315.15 K</b>											
<b>t</b> <b>(dk)</b>	<b>D.</b> <b>(mg/L)</b>	<b>O.</b> <b>(mg/L)</b>	<b>A.</b> <b>(mg/L)</b>								
0	101.7	0.00	0.00								
5	78.25	18.00	5.45								
10	63.58	27.87	10.25								
20	48.32	34.93	18.45								
40	28.25	38.2	35.25								
60	16.54	32.42	52.74								
80	8.36	24.63	68.71								
100	4.72	15.59	81.39								
120	1.89	10.6	89.21								
140	0.58	8.10	93.02								
160	0.00	5.68	96.02								



Şekil 4.4: TNOA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında, fazlardaki Mo(VI) derişiminin farklı sıcaklıklarda zamanla değişim grafikleri a) donör faz, b) organik faz, c) akseptör faz.

Şekil 4.5 ve Tablo 4.4'den görüldüğü üzere değişen sıcaklıklarda Mo(VI) iyonlarının reaksiyon hız sabiti değerleri ( $k_1$ ), değişen sıcaklıklarda (283.15-313.15 K) sırasıyla  $2.66 \times 10^{-2}$ ,  $2.79 \times 10^{-2}$ ,  $3.20 \times 10^{-2}$ ,  $3.69 \times 10^{-2}$ ,  $2.50 \times 10^{-2}$ ,  $3.25 \times 10^{-2}$  ve  $3.13 \times 10^{-2} \text{ dk}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır. Reaksiyon hız sabit  $k_1$ , değerinin 298.15 K'e kadar bir artış olduğu bu sıcaklıktan sonra ise anlamsız bir şekilde değiştii bulunmuştur. Hız sabiti  $k_2$ ,  $t_{1/2}$ ,  $t_{max}$ ,  $C_{Bmax}$ ,  $J_d^{max}$  ve  $J_a^{max}$  değerlerinde de bu durum söz konusudur. MDLM sistemimizde Mo(VI) iyonlarının transport çalışmamızda

kinetik verilerin 298.15 K'den daha yüksek sıcaklıklardaki değişkenlik göstermesi her üç fazdaki çözelti viskozitesini değişmesi, sıcaklık artışı ile iyonların mobilitelerinin artması, damlacıkların her iki sulu fazdan geçiş süresinin kısalması, daha düşük sıcaklıklara göre hızlı geçişi ve temas süresinin biraz daha kısa olmasına yorumlanabilir.

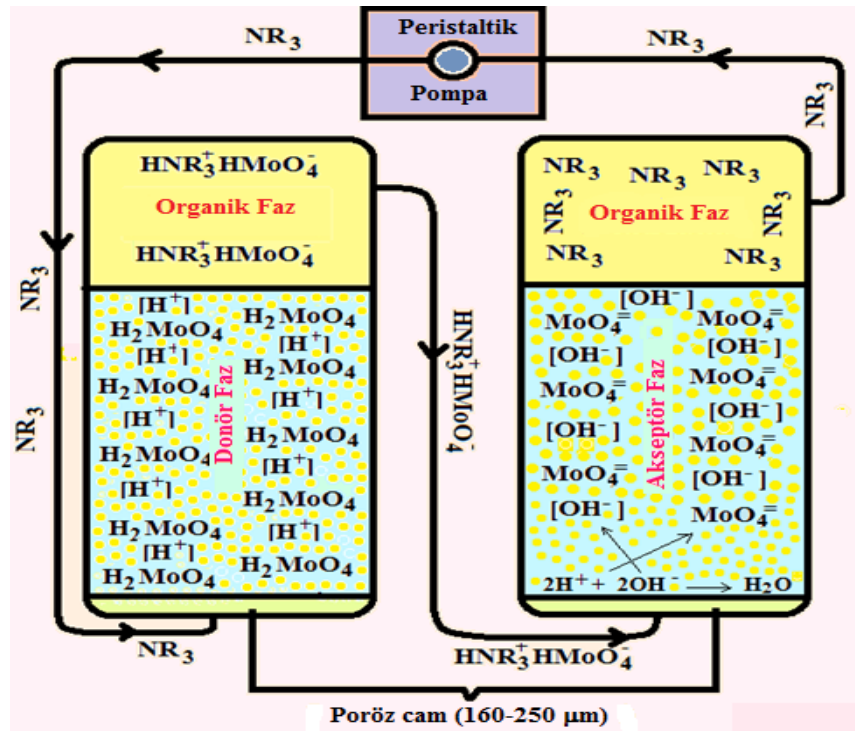


Şekil 4.5: TNOA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında, farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneyler için oluşturulan zamana karşı  $\ln(C_0/C_e)$  grafikleri.

Tablo 4.4: TNOA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneyler için kinetik hesaplama bulguları.

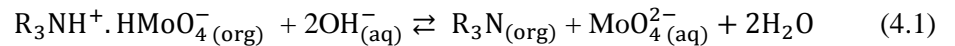
Sıcaklık (K)	$k_1 \cdot 10^2$ (dk <sup>-1</sup> )	$k_2 \cdot 10^2$ (dk <sup>-1</sup> )	$t_{1/2}$ (dk)	$t_{max}$ (dk)	$C_{max}$ (mg/L)	$J_d^{max} \cdot 10^2$ (dk)	$J_a^{max} \cdot 10^2$ (dk)
283.15	2.66	2.74	26.05	37.04	36.86	-0.99	0.99
288.15	2.79	3.22	24.83	33.35	34.79	-1.10	1.10
293.15	3.20	4.50	21.65	26.22	31.04	-1.38	1.38
298.15	3.69	5.91	18.78	21.21	29.33	-1.69	1.69
303.15	2.50	5.36	27.72	26.65	24.29	-1.28	1.28
308.15	3.25	2.76	21.32	33.37	40.53	-1.11	1.11
313.15	3.13	2.24	21.14	37.56	43.78	-0.97	0.97

Elde edilen sonuçlara göre, taşıyıcı ligant TNOA çözeltisinin Mo(VI) iyonlarının organik faza alınımında ve organik fazdan tekrar 1.00 M'lık Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>'lu akseptör fazı kullanıldığında yüksek verimle geri alınabileceği saptanmıştır. Fakat hız sabitleri ve diğer veriler gözönüne alındığında en uygun sonuçlar, 298.15 K'de elde edilmiştir. Mo(VI) iyonlarının sulu fazdan organik faza organik fazdan tekrar sulu faza taşınımına ait reaksiyon mekanizması, MDML sistemimize göre Şekil 4.6'da verilmiştir.



Şekil 4.6: Fazlar arası Mo(VI) iyonlarının taşınım mekanizması.

Mo(VI) iyonlarının organik fazdan akseptör faza bazik ortamda geri alım reaksiyonu Eşitlik 4.4 'de verilmiştir (Basualto ve diğ., 2003):



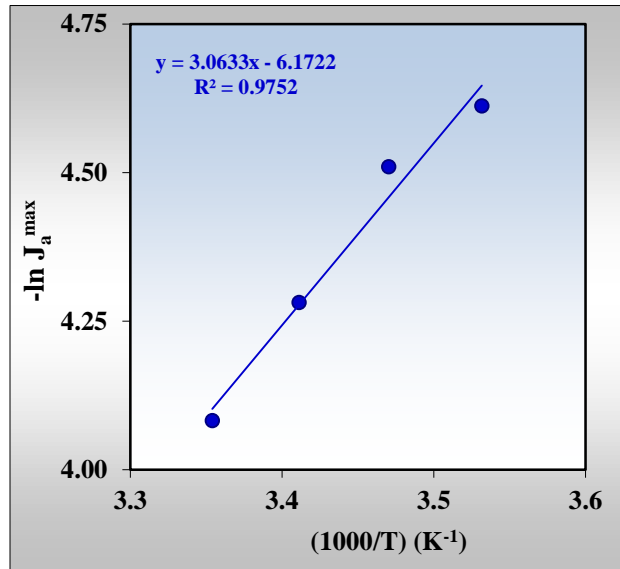
Mo(VI) iyonunun taşınımında sıcaklık etkisinin rolü Tablo 4.5'de verildiği gibi oldukça fazladır. Mo(VI) iyonlarının taşınımı, ard arda tersinmez birinci mertebe reaksiyonlar şeklinde olduğu, donör fazdan organik faza ve organik fazdan tekrar akseptör faza ekraksiyonda elde edilen  $k_1$  ve  $k_2$  hız sabitlerine göre taşınım



prosesinin aktivasyon enerjisinin hesaplanması pek uygun olmamaktadır. Bu nedenle, taşıma prosesleri için literatürlerde belirtildiği gibi, maksimum membran giriş ( $J_d^{\max}$ ) ve maksimum membran çıkış ( $J_a^{\max}$ ) hızlarından, aktivasyon enerjisini aşağıda verilen eşitlik yardımıyla ile hesaplamak daha uygundur (Kobyta ve diğ., 1997).

$$\ln(J) = \ln(A) - \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T} \right) \quad (4.2)$$

Şekil 4.7’de yukarıdaki bağıntı esas alınarak, aktivasyon enerji ( $E_a$ ) değeri,  $1/T$ ’ye karşı maksimum membran çıkış hızlarının değerleri grafiğe geçirilerek, elde edilen doğrunun eğiminden hesaplanmıştır.

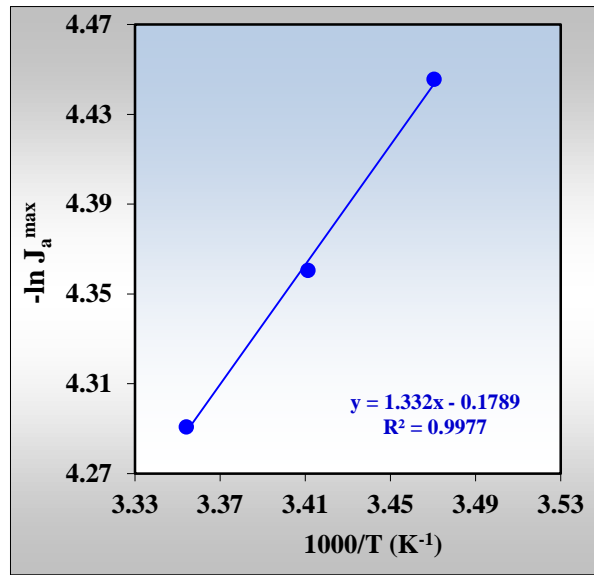


Şekil 4.7: TNOA taşıyıcısı için dört farklı sıcaklıkla elde edilen Arrhenius grafiği.

Şekil 4.7’deki grafikten elde edilen doğrular yardımıyla taşıyıcı TNOA için aktivasyon enerjisi 283.15-298.15 K sıcaklık aralığı için 6.09 kkal/mol olarak hesaplanmıştır. Difüzyon kontrollü prosesler için aktivasyon enerjisi ( $E_a$ ) değerleri oldukça düşük, kimyasal kontrollü prosesler için ise oldukça yüksektir (Kobyta ve diğ., 1997, Lazarova ve Boyadzhiev, 1993). Bu nedenle herhangi bir proses için elde edilen aktivasyon enerjisi değerleri, o prosesin kimyasal veya difüzyon yoluyla gerçekleşen bir reaksiyon olduğunu tayin eden hız-kontrol basamağıdır. Literatürlerde de belirtildiği gibi, difüzyon kontrollü proseslerde aktivasyon enerjisi değerleri 10 kkal/mol’den küçüktür (Lazarova ve Boyadzhiev, 1993). Bu çalışmada

TNOA taşıyıcı için, Mo(VI) iyonunun taşınım işlemi sonucu 283.15, 288.15, 293.15 ve 298.15 K sıcaklık aralığı için bulunan aktivasyon enerjisi değeri 10 kkal/mol'den küçük olması taşınım mekanizmasının difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir.

Mo(VI) iyonlarının tamponlu ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7/\text{NaOH}$ , pH: 9.50) akseptör Faza ekstraksiyonunda sıcaklığının etkisinin bölümünde elde edilen veriler kullanılarak, aktivasyon enerji ( $E_a$ ) değeri,  $1/T$ 'ye karşı maksimum membran çıkış hızlarının değerleri grafiğe geçirilmesiyle elde edilen doğrunun eğiminden hesaplanmıştır (Şekil 4.8)



Şekil 4.8: TNOA taşıyıcısı için üç farklı sıcaklıkla elde edilen Arrhenius grafiği.

Şekil 4.8'deki grafikten elde edilen doğrular yardımıyla taşıyıcı TNOA için aktivasyon enerjisi 288.15-298.15 K sıcaklık aralığı için 2.65 kkal/mol olarak hesaplanmıştır. Mo(VI) iyonlarının fazlararası taşınım mekanizmasının difüzyon kontrollü olduğu ve akseptör faz olarak tampon çözeltisi kullanıldığında aktivasyon enerji değerinin düştüğü bulunmuştur. Her iki çalışmada elde edilen aktivasyon enerjilerindeki fark molibden iyonlarının akseptör fazda bulunan iyonlarla kompleksleşme türlerinin farklı olmasından kaynaklanabilir.

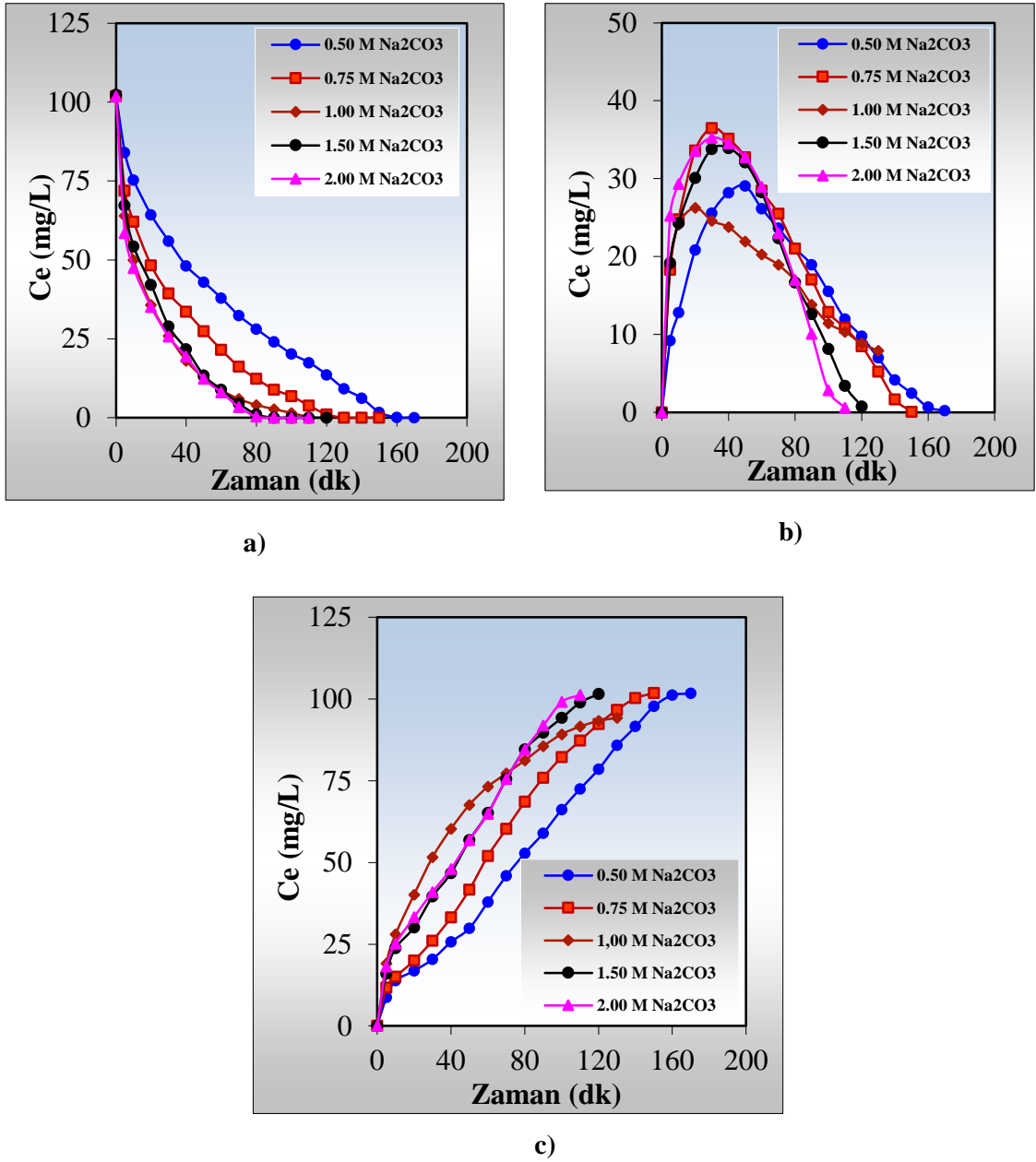
#### 4.1.2.3 Farklı Akseptör Faz Derişimlerinin Etkisi

Akseptör faz olarak kullanılan  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  çözelti derişiminin sıcaklık 298.15 K’de etkisinin belirlenmesinde bir öceki çalışmalarda olduğu gibi diğer parametreler sabit tutulmuştur (donör ve akseptör faz hacimleri 100 mL, donör faz pH değerleri 2.00, organik faz hacmi 100 mL, organik fazdaki TNOA derişimi  $5.00 \times 10^{-3}$  mol/L, peristaltik pompanın çözelti aktarım hızı 50 mL/dk) Akseptör fazda farklı  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  derişimleri kullanılarak, gerçekleştirilen deneylerden elde edilen veriler Tablo 4.5’de, verilmiştir.

Tablo 4.5: TNOA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında, farklı derişimlerde hazırlanan akseptör fazın ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) zamanla değişim değerleri.

$[\text{Na}_2\text{CO}_3]: 0.50\text{M}$				$[\text{Na}_2\text{CO}_3]: 0.75\text{ M}$				$[\text{Na}_2\text{CO}_3]: 1.00\text{M}$			
t (dk)	D. (mg/L)	O. (mg/L)	A. (mg/L)	t (dk)	D. (mg/L)	O. (mg/L)	A. (mg/L)	t (dk)	D. (mg/L)	O. (mg/L)	A. (mg/L)
0	101.7	0.00	0.00	0.00	101.70	0.00	0.00	0	102.13	0.00	0.00
5	91.15	5.84	4.71	5	88.46	5.84	8.78	5	64.04	19.01	19.08
10	76.74	15.72	9.24	10	76.94	15.72	14.45	10	50.00	24.10	28.03
20	59.67	26.81	15.22	20	58.21	26.81	22.09	20	35.75	26.25	40.13
30	48.52	30.54	22.64	30	44.04	30.54	29.05	30	25.96	24.59	51.58
40	36.95	34.17	30.58	40	33.31	34.17	37.78	40	18.09	23.78	60.26
60	22.21	28.97	50.52	50	23.30	33.26	48.78	50	12.55	21.95	67.63
80	12.66	22.56	66.48	60	19.26	28.97	56.54	60	8.72	20.25	73.16
100	8.02	15.00	78.68	80	11.09	22.56	70.47	70	5.96	18.94	77.24
120	4.37	11.65	85.68	100	6.25	15.00	79.45	80	4.04	16.90	81.18
140	2.21	9.15	90.34	120	3.34	11.65	86.71	100	1.49	11.43	89.21
160	0.50	9.15	92.05	140	0.70	9.15	91.13	120	0.00	8.84	93.29
170	0.00	9.25	92.45	160	0.00	9.15	92.68	130	0.00	7.92	94.21
$[\text{Na}_2\text{CO}_3]: 1.50\text{ M}$				$[\text{Na}_2\text{CO}_3]: 2.00\text{ M}$							
t (dk)	D. (mg/L)	O. (mg/L)	A. (mg/L)	t (dk)	D. (mg/L)	O. (mg/L)	A. (mg/L)				
0	102.34	0.00	0.00	0	101.92	0.00	0.00				
5	67.23	19.19	15.92	5	58.51	25.25	18.16				
10	54.26	24.27	23.82	10	47.45	29.34	25.13				
20	42.13	30.08	30.13	20	35.11	33.52	33.29				
30	28.94	33.80	39.60	30	25.75	35.25	40.92				
40	21.70	33.93	46.71	40	19.36	34.53	48.03				
50	13.40	32.09	56.84	50	12.34	32.74	56.84				
60	8.94	28.27	65.13	60	8.09	28.97	64.87				
70	4.47	22.35	75.53	70	3.40	22.99	75.53				
80	1.06	16.67	84.60	80	0.43	17.02	84.47				
100	0.00	8.13	94.21	100	0.00	2.84	99.08				
120	0.00	0.76	101.58	110	0.00	0.60	101.32				

Şekil 4.9’da deneysel çalışmalar için, Mo(VI) iyonlarının derişimlerinin zamana karşı oluşturulan grafikleri verilmiştir.



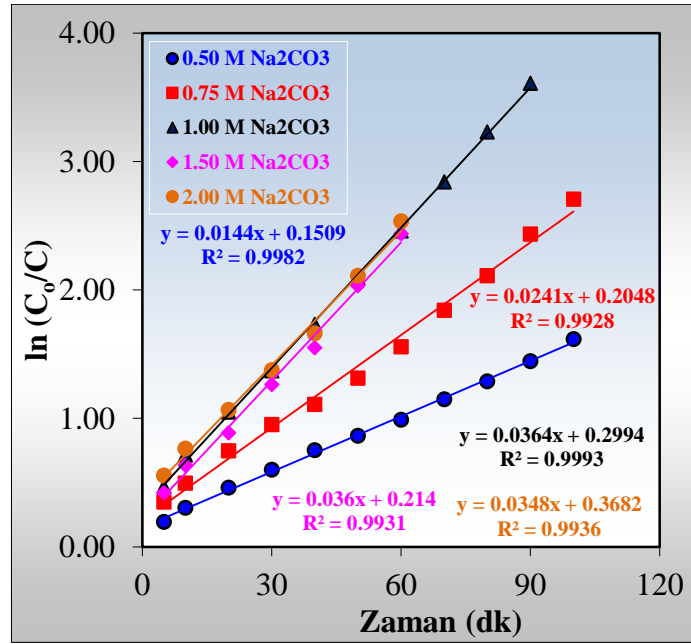
Şekil 4.9: TNOA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında, fazlardaki Mo(VI) derişiminin değişen Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>'lı akseptör derişimlerde zamanla değişim grafikleri a) donör faz, b) organik faz, c) akseptör faz.

Tablo 4.5 ve Şekil 4.9'dan görüldüğü üzere akseptör fazı için beş farklı sodyum karbonat derişimi ile organik fazdan Mo(VI) iyonlarının geri alım süreleri 110 ile 170 dk. arasında değiştiği, donör fazdan akseptör faza geçiş süresinin ise Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> konsantrasyonu artıktıkça azaldığı bulunmuştur. Ekstraksiyon işlem sonunda

akseptör faza geri alım miktarları çalışılan her bir  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  derişimi için  $>90\%$  üzerinde çıkmıştır. Basualto ve diğ., 2003 yaptıkları çalışmada destekli sıvı membran sisteminde molibden iyonlarının taşınımında akseptör faz olarak 1.00 M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  çözeltisini kullanmışlar ve  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  derişimi arttıkça molibden iyonlarının akseptör faza geri alım miktarında arttığını tespit etmişlerdir. Yaptığımız çalışma litetürde verilen bilgilerle uyum sağlamaktadır.

Akseptör fazda  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 'ın yüksek derişimlerde kullanılması geri alım miktarının yüksek olmasına ve geri alım süresinin ksalmasına neden olduğundan deneysel uygulamalar için bir avantaj sağlamaktadır.

Akseptör fazda farklı  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  derişimleri kullanılarak, donör fazda belirlenen zamanla azalan Mo(VI) iyonlarının derişimleri kullanılarak, zamana karşı  $\ln(C_o/C_e)$  değışim grafikleri (Şekil 4.10) çizilerek, reaksiyon hız sabiti değerleri her bir  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  derişimleri için hesaplanarak elde edilen kinetik veriler, Tablo 4.6'da verilmiştir.



Şekil 4.10: TNOA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında, farklı  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 'lı akseptör faz için gerçekleştirilen deneyler için oluşturulan zamana karşı  $\ln(C_o/C_e)$  grafikleri.

Elde edilen verilere göre beş farklı  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  derişimi için sırasıyla  $k_1$  değerleri  $1.44 \times 10^{-2}$ ,  $2.41 \times 10^{-2}$ ,  $3.64 \times 10^{-2}$ ,  $3.60 \times 10^{-2}$  ve  $3.48 \times 10^{-2} \text{ dk}^{-1}$  olarak bulunmuştur

Tablo 4.6: TNOA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında farklı derişimlerdeki akseptör fazlar ile yapılan deneyler için kinetik hesaplama bulguları.

Derişim (mol/L)	$k_1 \cdot 10^2$ (dk <sup>-1</sup> )	$k_2 \cdot 10^2$ (dk <sup>-1</sup> )	$t_{1/2}$ (dk)	$t_{max}$ (dk)	$C_{max}$ (mg/L)	$J_d^{max} \cdot 10^2$ (dk)	$J_a^{max} \cdot 10^2$ (dk)
0.50	1.44	1.31	48.13	50	29.07	-0.50	0.50
0.75	2.41	3.42	28.75	30	36.50	-0.93	0.93
1.00	3.64	6.19	19.03	20.42	28.86	-1.71	1.71
1.50	3.60	2.96	19.25	35	36.25	-1.20	1.20
2.00	3.48	3.61	19.91	30	34.53	-1.30	1.30

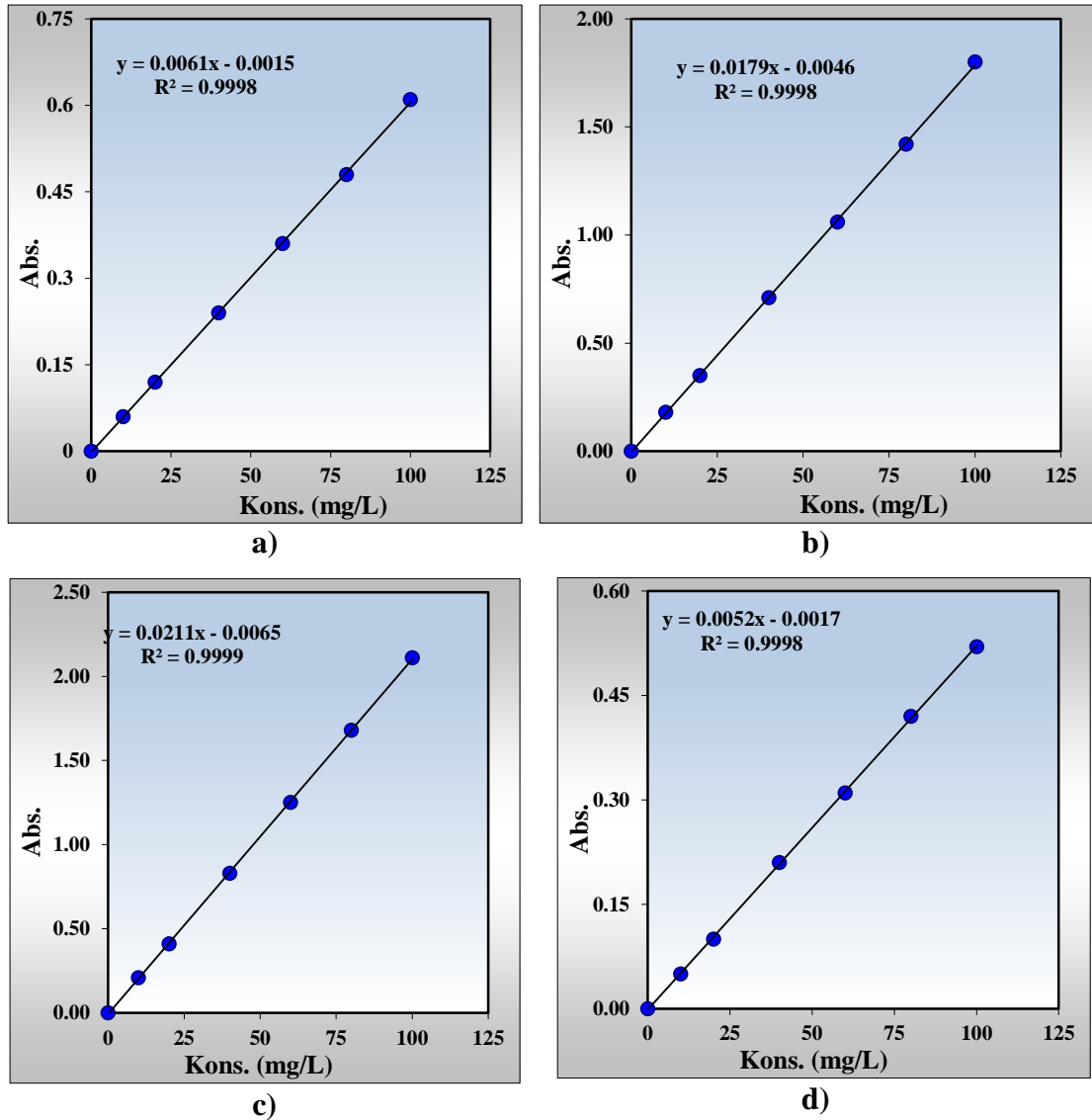
Tablo 4.6’da görüldüğü gibi akseptör faz olarak kullanılan 0.50, 0.75 ve 1.00 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> derişimleri için reaksiyon hız sabiti  $k_1$  değerlerinin arttığı, 1.00 M’lık derişimden sonra ise  $k_1$  değerlerinde bir miktar düşmenin olduğu bulunmuştur. Tabloda verilen kinetik verilerin ( $k_2$ ,  $t_{1/2}$ ,  $t_{max}$ ,  $C_{Bmax}$ ,  $J_d^{max}$  ve  $J_a^{max}$ ) değerlerinde de bu durum söz konusudur. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>’ın artan derişimine bağlı olarak, bu değerlerin düzensiz artışın ve azalmanın arasında bir ilişki kurulamamıştır.

### 4.1.3 Mo(VI) İyonlarının Seçimli Ekstraksiyonu

#### 4.1.3.1 Mo(VI) İyonlarının Alkali ve Toprak Alkali Metal İyonların Varlığında Seçimli Ekstraksiyon

Mo(VI) iyonlarının seçimli ekstraksiyonunu incelemek amacıyla; KCl, CaCl<sub>2</sub>, BaCl<sub>2</sub>’ün stok çözeltileri hazırlanmış, donör fazda 100 mg/L Mo(VI) çözeltisi yanında 40’ar mg/L’lik KCl, CaCl<sub>2</sub> ve BaCl<sub>2</sub> olacak şekilde stok çözeltilerden eklenerek, donör faz hazırlanmıştır. Mo(VI) iyonlarının ekstraksiyonu için deneysel çalışmalarda bulunan optimum parametreler (donör faz ve akseptör faz hacmi 100 mL ve donör fazın pH’ı 2.00, organik faz hacmi 100 mL, derişimi 5.00x10<sup>-3</sup> M TNOA, sıcaklık 298.15 K, peristaltik pompa hızı 50 mL/dk) kullanılarak, deneysel işlemler gerçekleştirilmiştir.

Deneyselde değişen Mo(VI) iyon derişimleri başlangıç anına göre belirlenen süreler sonunda donör ve akseptör fazlardan zaman zaman alınan örnekler spektrofotometrik olarak analiz edilmiş, deney sonunda donör ve akseptör fazlardaki alkali ve toprak alkali metal iyonlarının derişimleri ise alev fotometresinde belirlenmiştir. Deneysel işlemlerde kullanılan alkali ve toprak alkali metaller için alev fotometride elde edilen verilerden oluşturulan kalibrasyon grafikleri Şekil 4.11’de verilmiştir.



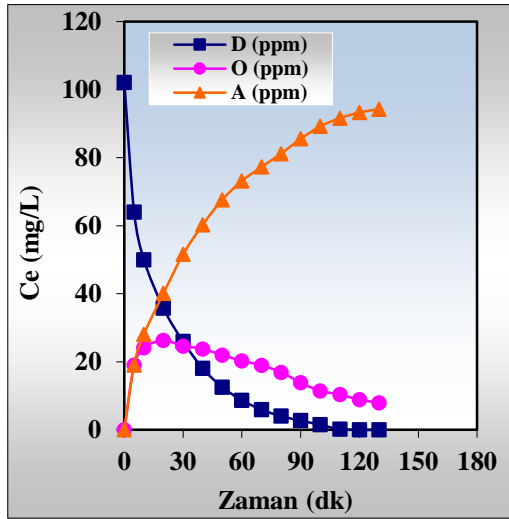
Şekil 4.11: Alkali ve toprak alkali metal iyonlarının alev fotometride hazırlanan kalibrasyon grafikleri a) Na, b) K, c) Ca, d) Ba.

Aşağıda verilen Tablo 4.7’de donör fazda sadece Mo(VI) iyonlarının bulunduğu deney sonuçları ve Mo(VI) iyonlarının yanında alkali ve toprak alkali

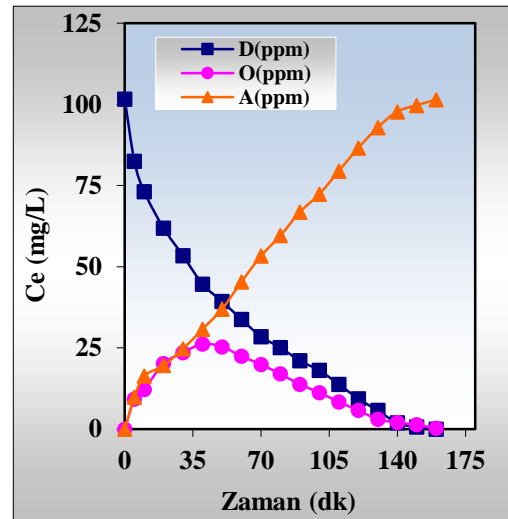
metal iyonlarının da bulunduğu deney sonuçlarında yan yana verilmiştir. Şekil 4.12’de bu deneyler için üç fazdaki Mo(VI) iyon derişimlerinin değişimi zamana karşı oluşturulan grafikleri grafikleri verilmiştir.

Tablo 4.7: Donör fazda sadece Mo(VI) iyonlarının bulunduğu ve Mo(VI) iyonlarının varlığında alkali ve toprak alkali metal iyonlarının bulunduğu deneyler için fazlardaki Mo(VI) iyon derişiminin zamanla değişim değerleri.

[Mo <sup>6+</sup> ]: 100 mg/L, [Alkali ve T.A. Metaller]: 0 mg/L				[Mo <sup>6+</sup> ]: 100 mg/L, [Alkali. ve T.A. Metaller]: 40'ar mg/L			
t (dk)	D. (mg/L)	O. (mg/L)	A (mg/L)	t (dk)	D. (mg/L)	O. (mg/L)	A. (mg/L)
0	102.13	0.00	0.00	0	101.70	0.00	0.00
5	64.04	19.01	19.08	5	82.55	9.28	9.87
10	50.00	24.10	28.03	10	73.19	12.19	16.32
20	35.75	26.25	40.13	20	61.92	20.18	19.60
30	25.96	24.59	51.58	30	53.40	23.56	24.74
40	18.09	23.78	60.26	40	44.68	26.23	30.79
50	12.55	21.95	67.63	50	39.36	25.36	36.97
60	8.72	20.25	73.16	60	33.83	22.48	45.39
70	5.96	18.94	77.24	80	25.11	16.99	59.60
80	4.04	16.90	81.18	100	18.09	11.25	72.37
100	1.49	11.43	89.21	120	9.36	5.76	86.58
110	0.21	10.34	91.58	140	1.92	2.02	97.76
120	0.00	8.84	93.29	150	0.64	1.33	99.74
130	0.00	7.92	94.21	160	0.00	0.25	101.45



a)

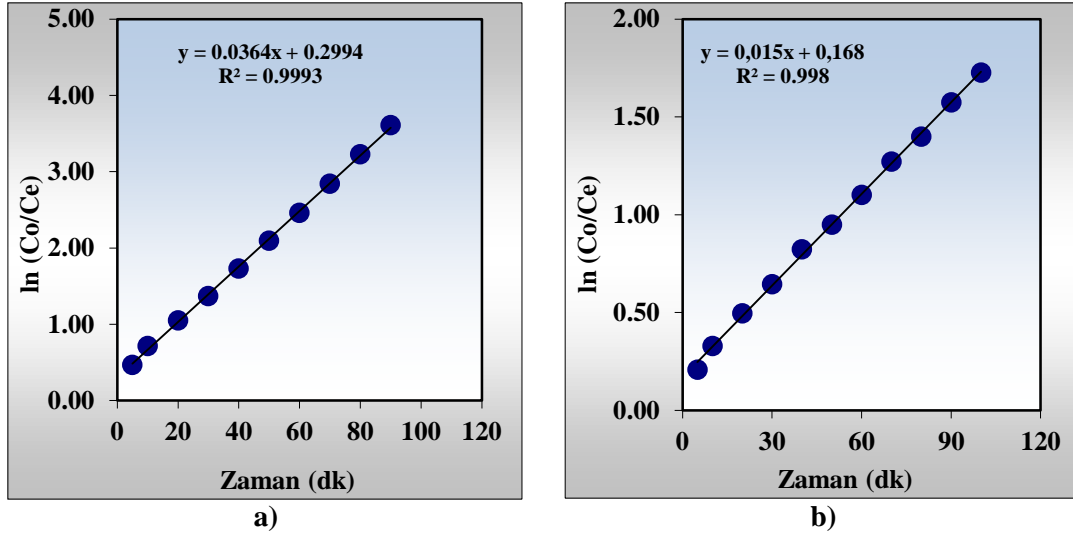


b)

Şekil 4.12: a) Donör fazda sadece Mo(VI) iyonlarının bulunduğu, b) Mo(VI) iyonlarının yanında alkali ve toprak alkali metal iyonlarının bulunduğu deneyler için fazlardaki Mo(VI) iyon derişiminin zamanla değişim değerleri.



Alkali ve toprak alkali metali iyonları varlığında molibden ekstraksiyonu çalışmalarında, bu iyonların donör fazda varlığı veya olmadığı durumlarda gerçekleştirilen deneyler için Şekil 4.13'te ekstraksiyon kinetiği grafikleri ve hesaplanan kinetik veriler Tablo 4.8'de verilmiştir.



Şekil 4.13: Fazlardaki Mo(VI) iyonlarının zamana karşı  $\ln(C_o/C_e)$  değişim grafikleri a) Donör fazda alkali ve toprak alkali metali iyonlarının bulunmadığı ortam, b) Donör fazda alkali ve toprak alkali metal iyonlarının da bulunduğu ortam.

Tablo 4.8: Alkali ve toprak alkali metali iyonları ortamında gerçekleştirilen deneyler için kinetik hesaplama bulguları.

Ortamdaki Mo(VI) ve A., T.A. metal iyonları derişimleri (mg/L)	$k_1 \cdot 10^2$ (dk <sup>-1</sup> )	$k_2 \cdot 10^2$ (dk <sup>-1</sup> )	$t_{1/2}$ (dk)	$t_{max}$ (dk)	$C_{Bmax}$ (mg/L)	$J_a^{max}$ (dk)	$J_a^{max}$ (dk)
[Mo]:100 mg/L, [A. ve T.A. metaller]: 0 mg/L	3.64	6.18	19.03	20	28.86	-0.017	0.017
[Mo]: 100mg/L, [A. ve T.A. metaller]: 40mg/L	1.56	1.96	44.42	40	24.75	-0.006	0.006

Ortamda alkali ve toprak alkali metal iyonları varlığında seçimli ekstraksiyon çalışmalarında, Mo(VI) iyonlarının donör fazdan akseptör faza transportunda ekstraksiyon verimleri alkali ve toprak alkali yokluğunda ve varlığında sırasıyla %92.25 ve %99.75 olarak bulunmuş ve verimin arttığı gözlenmiştir. Bunun yanı sıra metal iyonların varlığında ekstraksiyon süresi 130 dakikadan 160 dakikaya çıkmıştır. Elde edilen verilere göre Mo(VI) iyonlarının donör fazdan organik faza aktarımdaki hız sabiti  $k_1$  değeri  $3.64 \times 10^{-2} \text{ dk}^{-1}$  iken alkali ve toprak alkali metal iyonlarının varlığında ise  $1.56 \times 10^{-2} \text{ dk}^{-1}$ 'ya düşmüştür. Benzer durum hız sabiti  $k_2$  değerlerinde de görülmektedir. Alkali ve toprak alkali metal iyonlarının varlığında Mo(VI) iyonlarının donör ve akseptör fazda akış hızları ve  $C_{Bmax}$  değerleri azalırken  $t_{1/2}$  ve  $t_{max}$  değerleri artmıştır.

Seçimli ekstraksiyon çalışmalarında alev fotometre ile yapılan ölçümler sonucunda akseptör fazda potasyum iyonlarına rastlanmamıştır. Ca ve Ba'un ise sırasıyla %8.32 ve %15.00 oranında akseptöre geçtiği saptanmıştır. Sonuç olarak Mo(VI) iyonlarının seçimli ekstraksiyon çalışmalarında ortamda bulunan alkali metal ve tuzlarından etkilenmediği, toprak alkali metali iyonlarının varlığında ise etkilendiği ve taşıyıcı ligandın bu iyonları da taşıdığı gözlenmiş olup, ekstraksiyon geri alım verimini artırırken ekstraksiyon süresini uzatmaktadır. Alkali ve toprak alkali metal iyonların varlığında Mo(VI) iyonlarının seçimli olarak taşıyıcı ligant TNOA ile ekstraksiyon işlemlerinde başarıyla kullanılabilceği gözlenmiştir.

#### **4.1.3.2 Mo(VI) İyonlarının Diğer Ağır Metal İyonlarının Varlığında Seçimli Ekstraksiyonu**

Mo(VI) iyonlarının seçimli ekstraksiyonunu incelemek amacıyla;  $Zn(NO_3)_2$ ,  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ ,  $Co(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ ,  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  ve  $Pb(NO_3)_2$ 'in stok çözeltileri hazırlanmış donör fazda 100 mg/L Mo(VI) çözeltisi yanında 30 mg/L Cu(II), 30 mg/L Fe(III), 30 mg/L Pb(II), 30 mg/L Zn(II), 30 mg/L Co(II) olacak şekilde stok çözeltilerden eklenerek, donör faz için çözeltileri hazırlanmıştır. Mo(VI) iyonlarının ekstraksiyonu için deneysel çalışmalarda bulunan optimum parametreler (donör faz ve akseptör faz hacmi 100 mL ve pH'ı 2.00, organik faz hacmi 100 mL ve derişimi  $5.00 \times 10^{-3} M$  TNOA, sıcaklık 298.15 K, peristaltik pompa hızı 50 mL/dk) kullanılarak, deneysel işlemler gerçekleştirilmiştir.

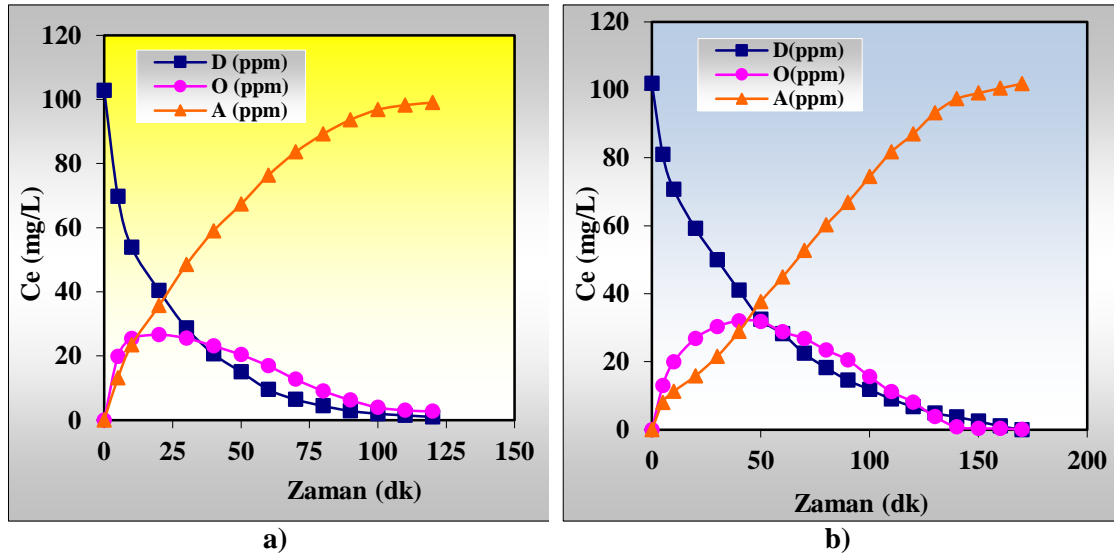
Deneyslerde değişen Mo(VI) iyon derişimleri başlangıç anına göre belirlenen süreler sonunda donör ve akseptör fazlardan zaman zaman alınan örnekler alınıp spektrofotometrik olarak analiz edilmiş, deneysel işlemlerin sonunda donör ve akseptör fazlarda kalan çözeltilerden diğer metal iyonlarının derişimleri ICP-OES cihazı kullanarak belirlenmiştir.

Tablo 4.9'da donör fazda sadece Mo(VI) iyonlarının bulunduğu deney sonuçları ve Mo(VI) yanında derişimleri 30'ar mg/L olan Cu(II), Fe(III), Pb(II), Zn(II) ve Co(II) iyonlarının da bulunduğu deney sonuçları yan yana verilmiştir. Şekil 4.14'te bu deneyler için fazlardaki Mo(VI) iyon derişimlerinin zamana karşı

oluşturulan grafikleri ve Şekil 4.15’de ise bu deneylere ait ekstraksiyon kinetiği grafikleri verilmiştir.

Tablo 4.9: Donör fazda sadece Mo(VI) iyonlarının bulunduğu ve Mo(VI) iyonlarının yanında diğer metal iyonların varlığında fazlardaki Mo(VI) derişiminin zamanla değişim değerleri.

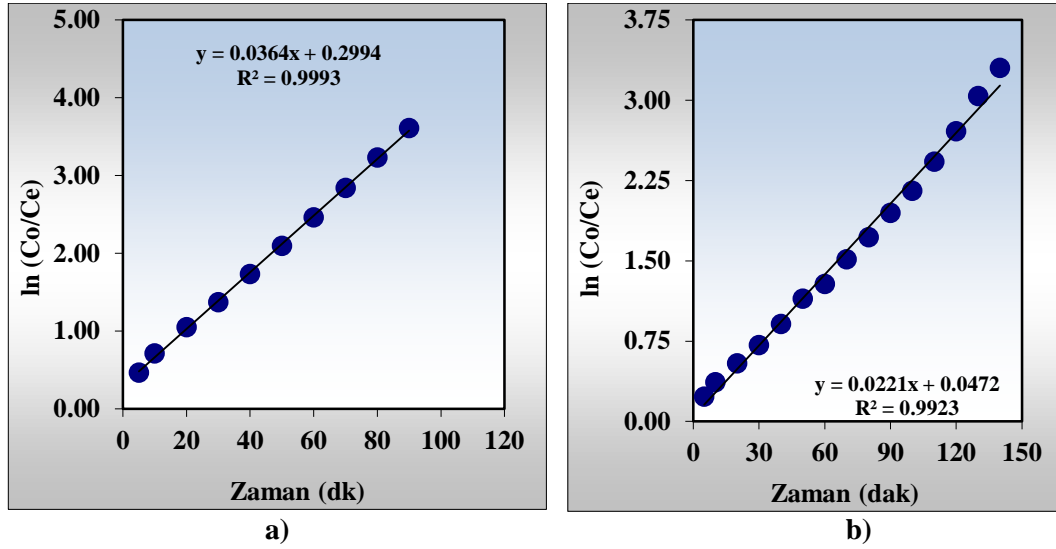
[[Mo <sup>6+</sup> ] = 100 mg/L, [Cu, Fe, Pb, Zn, Co] = 0 mg/L				[[Mo <sup>6+</sup> ] = 100 mg/L, [Cu, Fe, Pb, Zn, Co] = 30 mg/L			
t (dk)	D. Faz (mg/L)	Org. Faz (mg/L)	Aks. Faz (mg/L)	t (dk)	D. Faz (mg/L)	Org. Faz (mg/L)	Aks. Faz (mg/L)
0	102.77	0.00	0.00	0	101.92	0.00	0.00
5	69.75	19.89	13.13	5	80.95	12.95	8.02
10	53.93	25.41	23.43	10	70.74	19.93	11.25
20	40.45	26.65	35.67	20	59.22	26.86	15.84
30	28.75	25.57	48.45	30	50.02	30.33	21.57
40	20.62	23.14	59.01	40	41.02	32.02	28.88
50	15.03	20.40	67.34	60	28.25	28.78	44.89
60	9.53	16.90	76.34	80	18.22	23.45	60.25
70	6.45	12.71	83.61	100	11.84	15.63	74.45
80	4.45	9.10	89.22	120	6.78	8.12	87.02
90	2.87	6.23	93.67	140	3.75	0.82	97.35
100	2.02	3.95	96.8	150	2.48	0.39	99.05
110	1.50	3.04	98.23	160	1.06	0.38	100.48
120	1.02	2.73	99.02	170	0.00	0.08	101.84



Şekil 4.14: a) Donör fazda sadece Mo(VI) iyonlarının bulunduğu, b) Molibden yanında ağır metal iyonların bulunduğu deneyler için fazlardaki Mo(VI) derişiminin zamanla değişim değerleri.

Ortamda ağır metal iyonları varlığında seçimli ekstraksiyon çalışmalarında, Mo(VI) iyonlarının donör fazdan akseptör faza transportunda ekstraksiyon verimleri ağır metallerin yokluğunda ve varlığında sırasıyla %96.35 ve %99.90 olarak

bulunmuş ve geri alım veriminin arttığı gözlenmiştir. Bunun yanı sıra ekstraksiyon süresi 120 dakikadan 170 dakikaya çıkmıştır.



Şekil 4.15: Fazlardaki molibden iyonlarının zamana karşı  $\ln(C_o/C_e)$  değişim grafikleri a) Donör fazda ağır metal iyonlarının bulunmadığı ortam, b) Donör fazda ağır metal iyonlarının da bulunduğu ortam.

Diğer ağır metal iyonların varlığında Mo(VI) iyonlarının ekstraksiyonu çalışmalarında, bu iyonların donör fazda varlığı veya olmadığı durumlarda gerçekleştirilen deneyler için hesaplanan kinetik veriler Tablo 4.10’da verilmiştir.

Tablo 4.10: Ağır metal iyonları ortamında gerçekleştirilen deneyler için kinetik hesaplama bulguları.

Ortamdaki Mo ve Cu, Fe, Pb, Zn, Co metal iyonları derişimleri (mg/L)	$k_1 \cdot 10^2$ dk <sup>-1</sup>	$k_2 \cdot 10^2$ dk <sup>-1</sup>	$t_{max}$ dk	$C_{Bmax}$ mg/L	$J_d^{max}$ dk	$J_a^{max}$ dk
[Mo]:100mg/L, [Cu, Fe, Pb, Zn, Co]: 0 mg/L	3.69	5.91	21.2	29.32	-0.017	0.017
[Mo]: 100mg/L, [Cu, Fe, Pb, Zn, Co]: 30 mg/L	2.21	2.55	42.0	34.84	-0.0087	0.0087

Tablo 4.10’a göre Mo(VI) iyonların diğer ağır metal iyonların varlığında seçimli ekstraksiyonunda hız sabiti  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $J_a^{max}$  ve  $J_d^{max}$  değerlerinde bir azalmanın  $t_{1/2}$  ve  $C_{Bmax}$  değerlerinde ise bir artışın olduğu gözlenmiştir. Sonuç olarak, Mo(VI) iyonlarının seçimli ekstraksiyon çalışmalarında ortamda bulunan ağır metal ve tuzlarından etkilenmediği fakat ekstraksiyon geri alım süresinin uzadığı tespit edilmiştir. Seçimli ekstraksiyon deneysel çalışmalarımız sonunda akseptör fazdan alınan çözeltilerde ağır metal iyonlarının ICP-OES ile yapılan ölçümler sonucunda

$\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+3}$ ,  $\text{Pb}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$  ve  $\text{Co}^{+3}$  iyonlarından hiçbirine rastlanmamıştır (Tablo 4.11). Bu ağır metal iyonlarının donör fazdan akseptör faza TNOA tarafından taşınmamasının nedeni donör faz ortamının asidik, akseptör fazın ise bazik olmasından kaynaklanmaktadır. Bu tür metal iyonlar donör fazın ortamı bazik, akseptör fazın ise asidik olması durumunda TNOA ligantı tarafından taşınmaktadır. Organik fazda taşıyıcı olarak kullanılan TNOA ligandımız, donör fazdan ağır metal iyonlarının yanında sadece Mo(VI) iyonlarını akseptör faza taşımasından dolayı Mo(VI) iyonlarının seçimli ekstraksiyonun başarılı bir şekilde uygunabileceği belirlenmiştir.

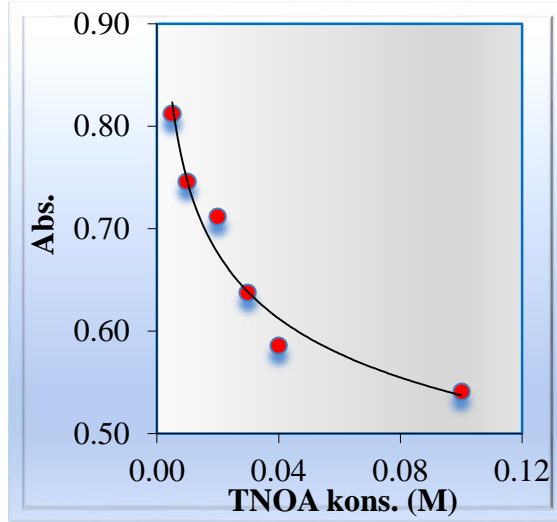
Tablo 4.11: Mo(VI) iyonlarının seçimli ekstraksiyonunda ağır metallerin akseptör faza geri alım yüzdeleri.

Ağır Metaller	% Ekstraksiyon
Cu(II)	0.00
Fe(III)	0.00
Pb(II)	0.00
Zn(II)	0.00
Co(III)	0.00

## 4.2 Cu(II) İyonlarının Ekstraksiyonu

### 4.2.1 Cu(II) İyonlarının Kesikli Sistemle Ekstraksiyonu

Sürekli ekstraksiyon çalışmalarında taşıyıcı ligant TNOA derişiminin belirlenmesi için kerozen içinde farklı derişimlerde ( $5.00 \times 10^{-3}$ ,  $1.00 \times 10^{-2}$ ,  $2.00 \times 10^{-2}$ ,  $3.00 \times 10^{-2}$  ve  $4.00 \times 10^{-2}$  M) TNOA çözeltileri hazırlanmış ve 100 mg/L Cu(II) çözeltilerinden organik faza taşınım verimleri incelenmiştir. Bu ön deneysel işlemde sulu faz(donör) ve organik faz hacimlerinin oranı birebir olarak alınmış ve 298.15 K'de deneyler tekrarlanmıştır (Şekil 4.16). Herbir deney tüpü [8 mL TNOA/8 mL Cu(II) çözeltisi] 15 saniye çalkalan ve bu işlemler 12 sefer tekrarlandıktan sonra organik ve sulu fazın birbirinden ayrılması için tüpler 10 dakika kadar bekletilmiştir. Organik ve donör faz birbirinden ayrıldıktan sonra donör fazda kalan Cu(II) iyonlarının derişimleri belirlenmiştir.



Şekil 4.16: Farklı derişimlerde TNOA derişimine karşı sulu fazdan organik faza Cu(II) iyonlarının absorbans değerleri.

Şekil 4.17'den görüldüğü gibi donör fazda kalan Cu(II) iyonlarının absorbans değerleri TNOA konsantrasyonu artıkça absorbans değerlerinin düştüğü yani konsantrasyon artıkça organik faza geçen Cu(II) iyonlarının ekstraksiyon verimi yükselmiştir. Cu(II) iyonlarının organik faza geçen en düşük ekstraksiyon verimi  $5.00 \times 10^{-3}$  M'luk TNOA ligandı ile gerçekleşmiştir. Taşıyıcı ligand derişimi artıkça organik faza taşınan metal iyonlarının veriminin artması beklenen bir sonuçtur. MDLM sistemimizde Cu(II) iyonlarının ekstraksiyonunun çalışılmasında  $5.00 \times 10^{-3}$  M'luk TNOA taşıyıcı ligandının kullanılmasına karar verilmiştir iyonları diğer derişimlere göre daha az taşınmıştır.

#### 4.2.2 Sürekli Ekstraksiyon Çalışmaları

Cu(II) iyonlarının ekstraksiyonunda, donör faz olarak farklı pH'lardaki Cu(II) iyonlarının çözeltisi, akseptör faz olarak  $H_2SO_4$  asit çözeltisi ve organik faz olarak da TNOA/kerozen çözeltisi kullanılarak incelenmiştir.

Sürekli olarak çalıştırılan sistemimizde yapılan çalışmalarda incelenen parametreler:

1. pH'ın etkisi
2. Sıcaklığın etkisi

3. Akseptör faz derişiminin etkisi
4. TNOA derişimin etkisi
5. Organik faz akış hızı etkisi

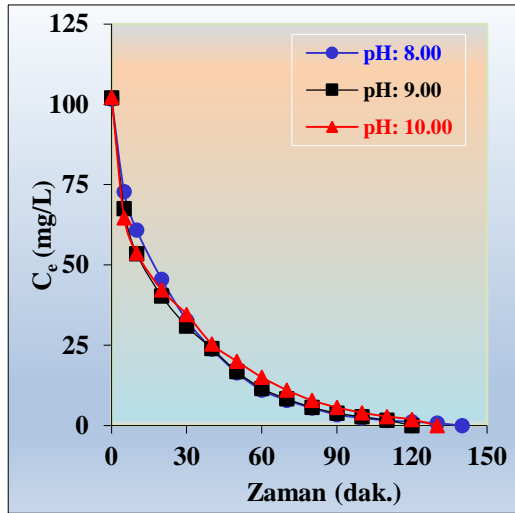
#### 4.2.2.1 Faklı pH'lardaki Donör Fazlarının Ekstraksiyona Etkisi

Farklı pH'larda hazırlanan bakır çözeltilisinden (pH: 8.00, 9.00 ve 10) Cu(II) iyonlarının ekstraksiyonun etkisi incelenirken; donör, akseptör ve organik faz hacimleri 100 mL, donör faz başlangıç Cu(II) iyonu derişimi 100 mg/L, akseptör faz 1.00 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, organik fazdaki TNOA derişimi 5.00x10<sup>-3</sup> mol/L, ortam sıcaklığı 298.15 K ve peristaltik pompanın çözeltili aktarım hızı 50 mL/dk olacak şekilde ayarlanarak, çalışılmıştır. Donör fazın pH'nı ayarlamak için seyreltik NaOH çözeltilisi kullanılmıştır. Farklı pH'larda gerçekleştirilen deneylerden elde edilen veriler kullanılarak, oluşturulan Tablo 4.12'de, her üç fazdaki Cu(II) iyonlarının zamanla değişim değerleri ve Şekil 4.17'de ise zamana karşı Cu(II) iyon derişimlerinin değişim değerlerinin grafikleri verilmiştir.

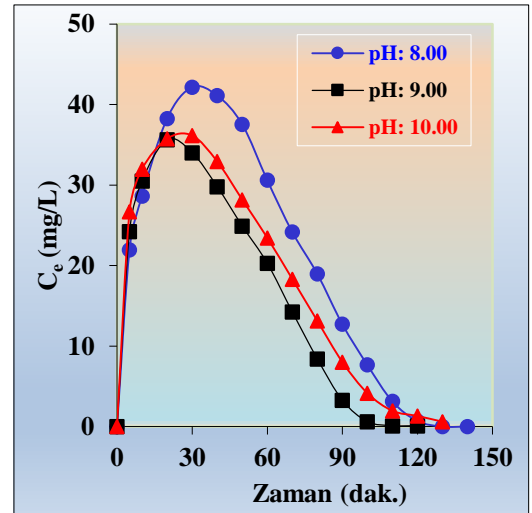
Tablo 4.13 ve Şekil 4.18'den görüldüğü üzere donör fazın üç farklı pH ortamında Cu(II) iyonlarının donör fazdan akseptör faza geçiş süreleri birbirine çok yakın çıkmıştır. Bu sonuçlara göre Cu(II) iyonlarının donör fazdan akseptör faza geri alım verim değeri >%99 üzerinde olması ve akseptör faz olarak kullanılan 1.00 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltilisinin geri alım reaktifi için uygun bir çözeltili olduğu saptanmıştır. Donör fazdan akseptör faza geri alım süreleri donör fazın pH: 8.00, 9.00 ve 10.0'da sırasıyla 140, 120, 130 dk olarak bulunmuştur.

Tablo 4.12: MDLM sistemiyle TNOA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında donör fazlardaki Cu(II) iyon derişiminin farklı pH'larda zamanla değişim değerleri.

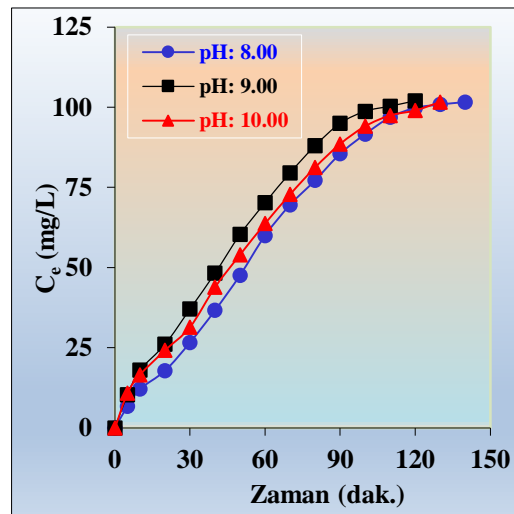
pH: 8.00				pH: 9.00				pH: 10.00			
t (dk)	D. (mg/L)	O. (mg/L)	A. (mg/L)	t (dk)	D. (mg/L)	O. (mg/L)	A. (mg/L)	t (dk)	D. (mg/L)	O. (mg/L)	A. (mg/L)
0	101.63	0.00	0.00	0.00	102.1	0.00	0.00	0	102.22	0.00	0.00
5	72.88	21.98	6.77	5	67.54	24.24	10.32	5	64.66	26.71	10.85
10	60.84	28.65	12.14	10	53.56	30.53	18.01	10	53.66	31.98	16.58
20	45.52	38.27	17.84	20	40.38	35.64	26.08	20	42.25	35.75	24.22
40	23.84	41.13	36.66	40	24.04	29.80	48.26	40	25.41	32.93	43.88
60	11.02	30.62	59.99	60	11.57	20.29	70.24	60	15.03	23.45	63.74
80	5.45	18.98	77.2	80	5.69	8.39	88.02	80	7.85	13.12	81.25
100	2.35	7.67	91.61	90	3.87	3.26	94.97	100	4.00	4.14	94.08
120	1.15	0.70	99.78	100	2.75	0.61	98.74	120	1.89	1.31	99.02
140	0.00	0.02	101.61	120	0.00	0.10	102.00	130	0.00	0.60	101.62



a)



b)

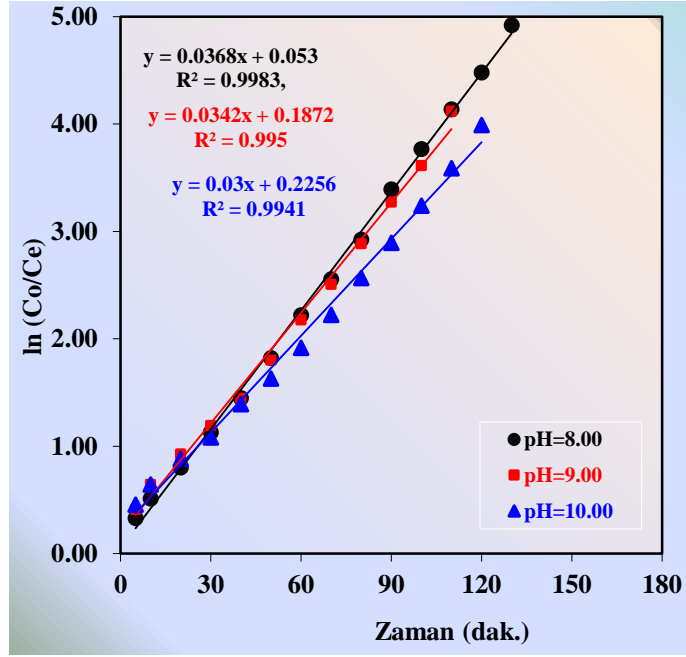


c)

Şekil 4.17: TnOA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında, donör fazlardaki Cu(II) iyon derişiminin farklı pH'larda zamanla değişim grafikleri.



Dönör fazın farklı pH aralıklarında Cu(II) iyonlarının organik faza ekstraksiyonuna ilişkin zamana karşı  $\ln C_o/C_e$  grafikleri Şekil 4.18’de verilmiştir. doğru elde edildiği için Cu(II) iyonlarının ekstraksiyonu birinci dereceden kinetiğe uygundur. TNOA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında farklı derişimlerdeki dönör fazlar ile gerçekleştirilen deneyler için hesaplanan kinetik veriler, Tablo 4.13’de birlikte toplu olarak verilmiştir.



Şekil 4.18: : TnOA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında farklı pH’lardaki donör fazlar ile gerçekleştirilen deneyler için zamana karşı  $\ln(C_o/C_e)$  grafikleri .

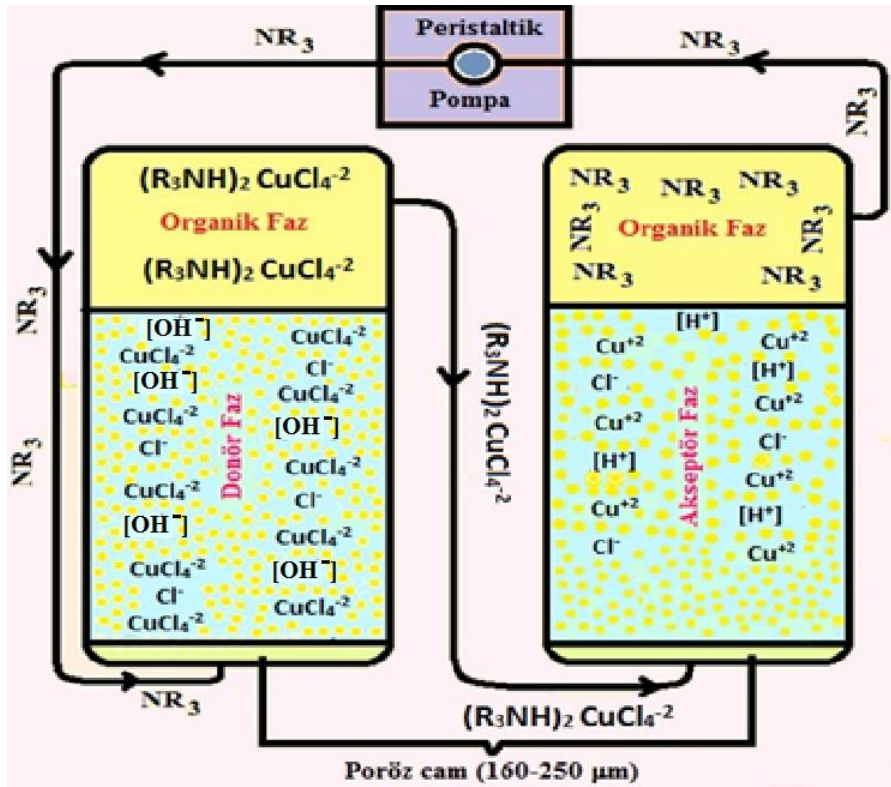
Tablo 4.13: MDLM sistemiyle TNOA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında farklı pH’lardaki donör fazlar ile yapılan deneyler için kinetik hesaplama bulguları.

pH	$k_1 \cdot 10^2$ (dk <sup>-1</sup> )	$k_2 \cdot 10^2$ (dk <sup>-1</sup> )	$t_{1/2}$ (dk)	$t_{max}$ (dk)	$C_{Bmax}$ (mg/L)	$J_d^{max}$ (dk)	$J_a^{max}$ (dk)
8.00	3.68	2.84	18.83	30	42.16	-0.012	0.012
9.00	3.42	3.66	20.26	20	35.64	-0.013	0.013
10.00	3.00	2.99	23.10	30	36.15	-0.011	0.011

Elde edilen verilere göre donör fazın üç farklı pH aralığında çalışılmasıyla elde edilen  $k_1$  değerleri  $3.68 \times 10^{-2}$ ,  $3.42 \times 10^{-2}$  ve  $3.00 \times 10^{-2}$  dk<sup>-1</sup> olarak bulunmuştur (Şekil 4.18). Tablo 4.13’den görüldüğü üzere akış hızının maksimum olduğu pH: 9.00’da, hız sabiti  $k_2$  değerinin diğer pH ortamlarından daha yüksek çıkması ( $k_1 < k_2$ )

nedeniyle bir sonraki çalışmalarımız için donör fazın pH'ı 9.00 olarak alınmasına karar verilmiştir.

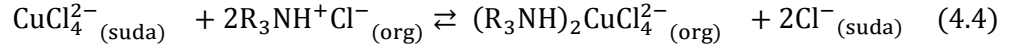
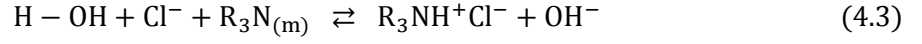
MDLM sistemimizde Cu(II) iyonlarının organik taşıyıcı olarak TNOA kullanıldığında aşağıda verilen Şekil 4.19'deki gibi ara yüzey anyon-değişirme mekanizmasına göre ekstrakte olduğu saptanmıştır.



Şekil 4.19: Fazlar arası Cu(II) iyonlarının taşınım mekanizması.

Şekil 4.19'a göre aminler öncelikle amin tuzlarını ( $R_3NH^+Cl^-$ ) oluşturup, Cu(II) iyonları difüzyon yoluyla taşıyıcı ile kompleks oluşturmak üzere donör ile organik fazın ara yüzeyine taşınırlar.  $(R_3NH)_2CuCl_4^{2-}$  kompleksi organik taşıyıcıda kısmen ayrışıp, ara yüzeyde oluşan bileşik sıvı membrana taşınır ve daha sonra organik faz/akseptör faz ara yüzeyinde ayrışır. Taşıyıcı ligant, TNOA, sonra tekrar donör faz/organik faz ara yüzeyine döner ve klorür iyonları da Cu(II) iyonları ile aynı yönde membrandan geçerler (Po'spiech ve diğ., 2007; Chang ve diğ., 2011; Lazarova ve diğ., 2011; Alguacil ve diğ., 2012; Sadyrbaeva ve diğ., 2013)

Donör fazdan organik faza ekstraksiyon denklemi Eşitlik 4.3'de organik fazdan akseptör faza ekstraksiyon denklemi ise Eşitlik 4.4'de verilmiştir.



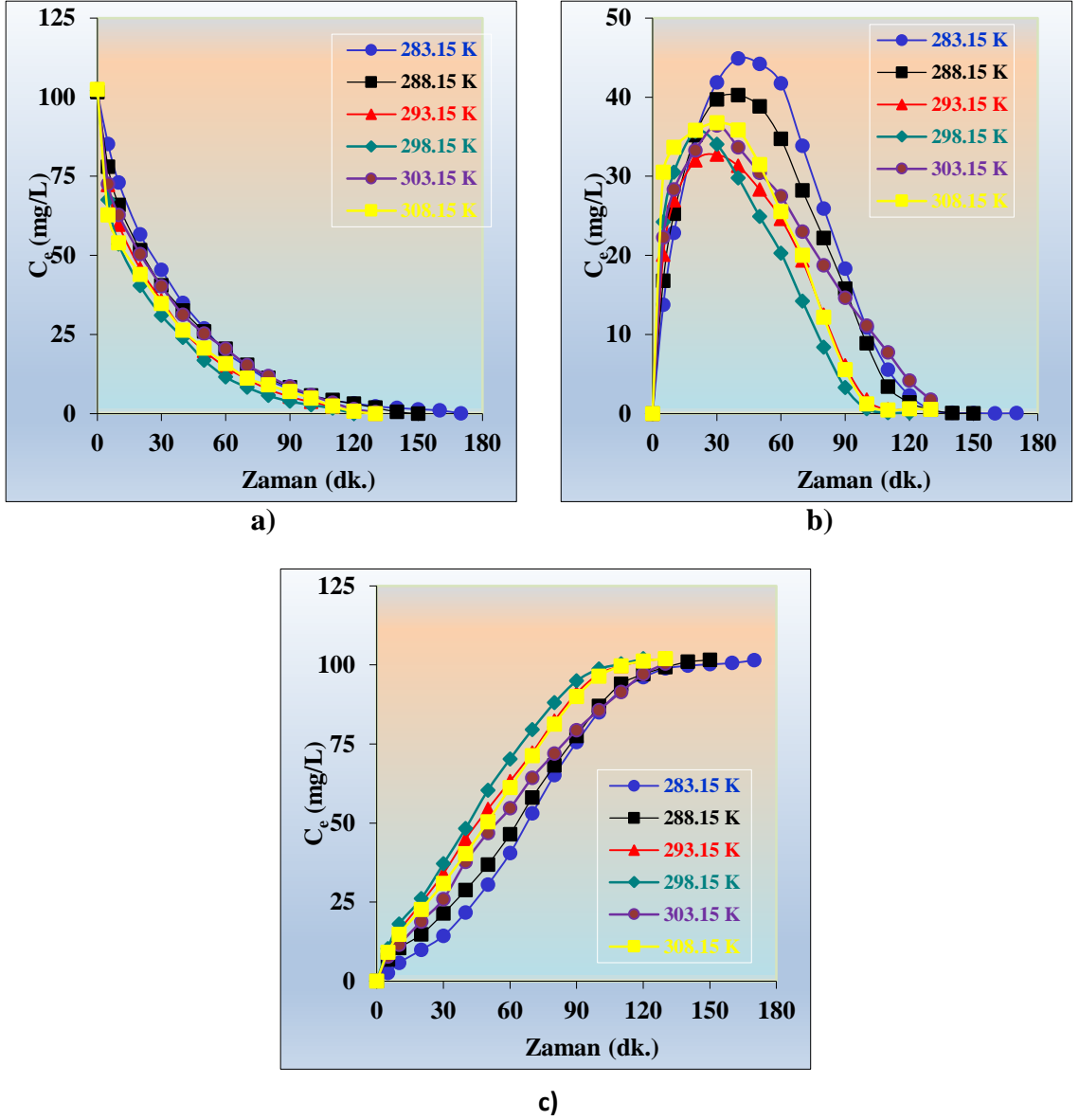
#### 4.2.2.2 Ortam Sıcaklığının Etkisi

Ortam sıcaklığının etkisi incelenirken; donör, akseptör ve organik faz hacimleri 100 mL, donör faz başlangıç Cu(II) iyonu derişimi 100 mg/L, pH değeri 9.00, organik fazdaki TNOA derişimi  $5.00 \times 10^{-3}$  mol/L ve peristaltik pompanın çözelti aktarım hızı 50 mL/dk olacak şekilde ayarlanarak, çalışılmıştır. Bu şartlarda çalıştırılan sürekli ekstraksiyon sistemi kullanılarak, altı farklı sıcaklık için (283.15, 288.15, 293.15, 298.15, 303.15 ve 308.15 K) sulu ve organik fazlardaki Cu(II) iyonlarının her üç fazda konsantrasyonlarının zamanla değışimi incelenmiştir. Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneylerden elde edilen veriler kullanılarak, oluşturulan her üç fazdaki Cu(II) iyonlarının zamanla değışim değeri Tablo 4.14'de, verilmiştir. Şekil 4.20'de ise farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneyler için üç fazdaki Cu(II) iyonlarının derişimlerinin değışiminin zamana karşı grafikleri verilmiştir. Ayrıca donör fazdan organik faza Cu(II) iyonlarının farklı sıcaklıklarda ekstraksiyonuna ilişkin zamana karşı  $\ln(C_0/C_e)$  grafiği Şekil 4.21'de ve çalışmada elde edilen diğer kinetik veriler ise Tablo 4.15'de verilmiştir.

Tablo 4.14: TNOA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında, farklı sıcaklıklarda fazlardaki Cu(II) iyon derişiminin zamanla değişimi.

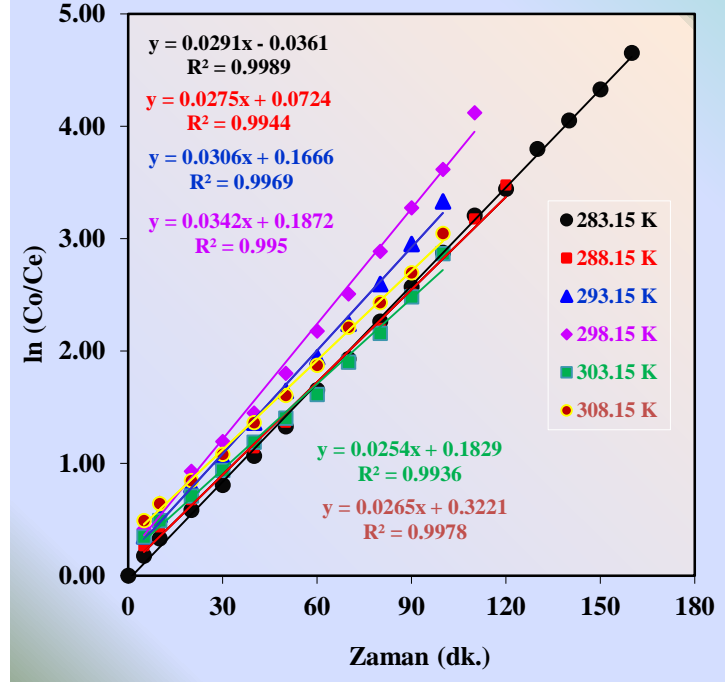
T: 283.15 K				T: 288.15 K				T: 293.15 K			
t (dk)	D. (mg/L)	O. (mg/L)	A. (mg/L)	t (dk)	D. (mg/L)	O. (mg/L)	A. (mg/L)	t (dk)	D. (mg/L)	O. (mg/L)	A. (mg/L)
0	101.631	0.00	0.00	0	101.63	0.00	0.00	0	102.45	0.00	0.00
5	85.230	13.75	2.65	5	77.98	16.80	6.85	5	72.23	20.09	10.13
10	73.000	22.84	5.79	10	65.93	25.28	10.42	10	59.67	26.94	15.84
20	56.660	35.1	9.87	20	51.66	35.20	14.77	20	45.78	32.00	24.67
30	45.430	41.87	14.33	30	40.51	39.73	21.39	30	35.75	32.73	33.97
40	35.000	44.9	21.73	40	32.58	40.24	28.81	40	26.27	31.30	44.88
60	19.450	41.74	40.44	60	20.45	34.74	46.44	60	14.66	24.62	63.17
80	10.580	25.93	65.12	80	11.28	22.19	68.16	80	7.65	12.49	82.31
100	5.740	10.87	85.02	100	5.74	8.88	87.01	90	5.35	6.08	91.02
120	3.250	2.29	96.09	120	3.14	1.40	97.09	100	3.66	1.76	97.03
140	1.770	0.08	99.78	130	1.85	0.47	99.31	110	2.28	0.50	99.67
160	0.970	0.03	100.63	140	0.57	0.06	101.00	120	0.69	0.59	101.18
170	0.050	0.06	101.52	150	0.00	0.02	101.61	130	0.00	0.53	101.93
T: 298.15 K				T: 303.15 K				T: 308.15 K			
t (dk)	D. (mg/L)	O. (mg/L)	A. (mg/L)	t (dk)	D. (mg/L)	O. (mg/L)	A. (mg/L)	t (dk)	D. (mg/L)	O. (mg/L)	A. (mg/L)
0	102.10	0.00	0.00	0	102.57	0.00	0.00	0	102.46	0.00	0.00
5	67.54	24.24	10.32	5	72.57	22.25	7.75	5	62.81	30.52	9.13
10	53.56	30.53	18.01	10	62.75	28.31	11.51	10	53.98	33.64	14.83
20	40.38	35.64	26.08	20	50.42	33.29	18.86	20	43.98	35.79	22.68
30	30.98	34.03	37.09	30	40.22	36.44	25.91	30	34.75	36.78	30.93
40	24.04	29.80	48.26	40	31.22	33.66	37.69	40	26.28	35.86	40.32
50	16.87	24.91	60.32	50	25.27	30.45	46.85	50	20.63	31.47	50.36
60	11.57	20.29	70.24	60	20.45	27.47	54.65	60	15.74	25.54	61.18
80	5.69	8.39	88.02	80	11.87	18.74	71.96	80	9.02	12.19	81.25
90	3.87	3.26	97.97	100	5.84	11.11	85.62	100	4.88	1.22	96.36
100	2.75	0.61	98.74	120	1.40	4.15	97.02	110	2.35	0.44	99.67
110	1.66	0.11	100.33	130	0.45	1.74	100.38	120	0.69	0.59	101.18
120	0.00	0.10	102.00	140	0.00	0.11	102.46	130	0.00	0.53	101.93

Tablo 4.14 ve Şekil 4.20'den görüldüğüne üzere çalışılan altı sıcaklık (283.15-308.15) için Cu(II) iyonlarının donör fazdan akseptör artan sıcaklıklarda sırasıyla faza yüzde geri alım verimleri 99.89, 99.98, 99.53, 99.90, 99.89 ve %99.48 Őeklinindedir. Dnr fazdan Cu(II) iyonlarının artan sıcaklıkla verimleri oldukça yüksek oranda (>99.45) ıkmıştır.



Şekil 4.20: TNOA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında, fazlardaki Cu(II) iyon derişiminin farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneyler için zamanla değişim grafikleri a) donör faz, b) organik faz, c) akseptör.

Şekil 4.21 ve Tablo 4.15'den görüldüğü üzere sürekli sistemde TNOA organik ligandı ile yapılan farklı sıcaklık çalışmalarında reaksiyon hız sabiti değerleri, değişen sıcaklıklarda (283.15, 288.15, 293.15, 298.15, 303.15 ve 308.15K) sırasıyla;  $2.91 \times 10^{-2}$ ,  $2.75 \times 10^{-2}$ ,  $3.06 \times 10^{-2}$ ,  $3.42 \times 10^{-2}$ ,  $2.54 \times 10^{-2}$  ve  $2.65 \times 10^{-2} \text{ dk}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır. Diğer parametrelerin belirlenmesi amacıyla sıcaklık 298.15 K'de sabit tutulup, akseptör fazın optimum derişiminin belirlenmesine geçilmiştir.



Şekil 4.21: TNOA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında, farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneyler için oluşturulan zamana karşı  $\ln(C_o/C_e)$  grafiği.

Tablo 4.15: TNOA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneyler için kinetik hesaplama bulguları

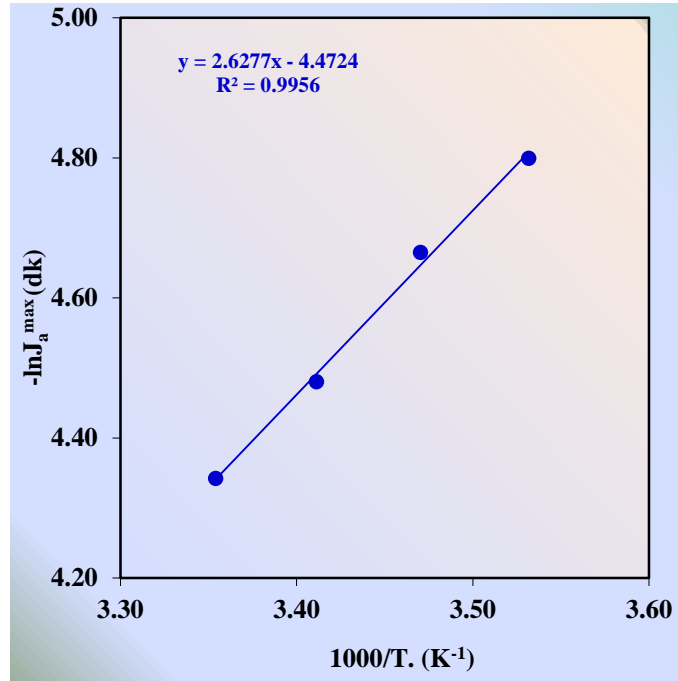
T (K)	$k_1 \times 10^2$ (dk <sup>-1</sup> )	$k_2 \times 10^2$ (dk <sup>-1</sup> )	$t_{1/2}$ (dk)	$t_{max}$ (dk)	$C_{Bmax}$ (mg/L)	$J_d^{max} \times 10^3$ (dk)	$J_a^{max} \times 10^3$ (dk)
283.15	2.91	1.79	23.81	43.38	46.73	-8.24	8.24
288.15	2.75	2.39	25.20	38.96	40.03	-9.42	9.42
293.15	3.06	3.10	22.64	32.47	37.45	-11.30	11.30
298.15	3.42	3.66	20.26	28.26	36.29	-13.00	13.00
303.15	2.54	2.65	27.28	38.52	36.92	-9.55	9.55
308.15	2.65	2.77	26.15	36.91	36.87	-9.96	9.96

Reaksiyon hız sabiti  $k_1$ , değerinin 298.15 K'e kadar bir artışın olduğu (283.15 K hariç) bu sıcaklıktan sonra ise anlamsız bir şekilde değiştiği bulunmuştur. Hız sabiti  $k_2$  değeri ise 298.15 K kadar arttığı 298.15 K'den sonra ise azaldığı saptanmıştır. Hesaplanan diğer verilere bakıldığında ( $t_{1/2}$ ,  $t_{max}$ ,  $C_{Bmax}$ ,  $J_d^{max}$  ve  $J_a^{max}$ ) değerlerde düzenli bir artışın veya azalışın olmadığı görülmektedir. 298.15 K'den sonra elde edilen verilerde sapmaların ve değişkenliklerin olması her üç fazdaki çözelti viskozitesini değişmesi, sıcaklık artışı ile Cu(II) iyonlarının mobilitesinin artmasından kaynaklanabilir. Tablo 4.15'de geri alım sürelerine bakıldığında 298.15 K'ne kadar sürenin azaldığı 298.15 K'den sonra ise bu sürenin biraz arttığı görülmektedir. TNOA ligant taşıyıcılı organik faz damlacıkları artan sıcaklığa bağlı

olarak, d6n6r ve aksept6r fazdan ge7iş s6relerinin azalmasına ve geri alın s6relerinin artmasına neden olabilmektedir.

Cu(II) iyolarının ekstraksiyonu 7alışmalarımızda sıcaklığın taşınımında olduk7a etkili olduğu elde edilen kinetik verilerden g6r6lmektedir( Tablo 4.16) da Cu(II) iyonlarının taşınımı, ard arda tersinmez birinci merteye reaksiyonlar şeklinde olduğundan maksimum membran 7ıkış ( $J_a^{max}$ ) hızlarından, aktivasyon enerjisini Eşitlik 4.2'ten yararlanarak, oluşturulan grafiğin (şekil 4.22) eğiminden hesaplanmıştır. Grafikte d6rt farklı sıcaklık (283.15, 288.15, 293.15 ve 298.15 K) kullanılmıştır. 298.15K'den sonraki sıcaklıklarda maksimum membran 7ıkış ( $J_a^{max}$ ) hızlarının d6şmesi nedeniyle bir doğru elde edilememiş ve aktivasyon enerji değeri doğru olarak hesaplanamadığından 303.15 ve 308.15 K sıcaklıklar i7in hesaplanan maksimum membran 7ıkış değerleri dikkate alınmamıştır.

Aktivasyon enerjisi ( $E_a$ ) değerleri, şekil 4.22'de maksimum membran 7ıkış hızlarına karşılık  $1/T$  değerlerinin grafiği ge7irilerek, elde edilen doğrunun eğiminden hesaplanmıştır.



şekil 4.22: TNOA taşıyıcı i7in d6rt farklı sıcaklıklardaki Arrhenius grafiği.

Şekil 4.22’de çizilen grafikten elde edilen doğrunun eğiminden TNOA için aktivasyon enerjisi 5.22 kkal/mol olarak bulunmuştur. Elde edilen veriye göre TNOA taşıyıcısı için aktivasyon enerjisinin 10 kkal/mol’den küçük olması, kullandığımız MDLM sistemiyle Cu(II) iyonlarının taşınımının difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir (Lazarova ve Boyadzhiev, 1993).

#### 4.2.2.3 Farklı Akseptör Faz Derişimlerinin Etkisi

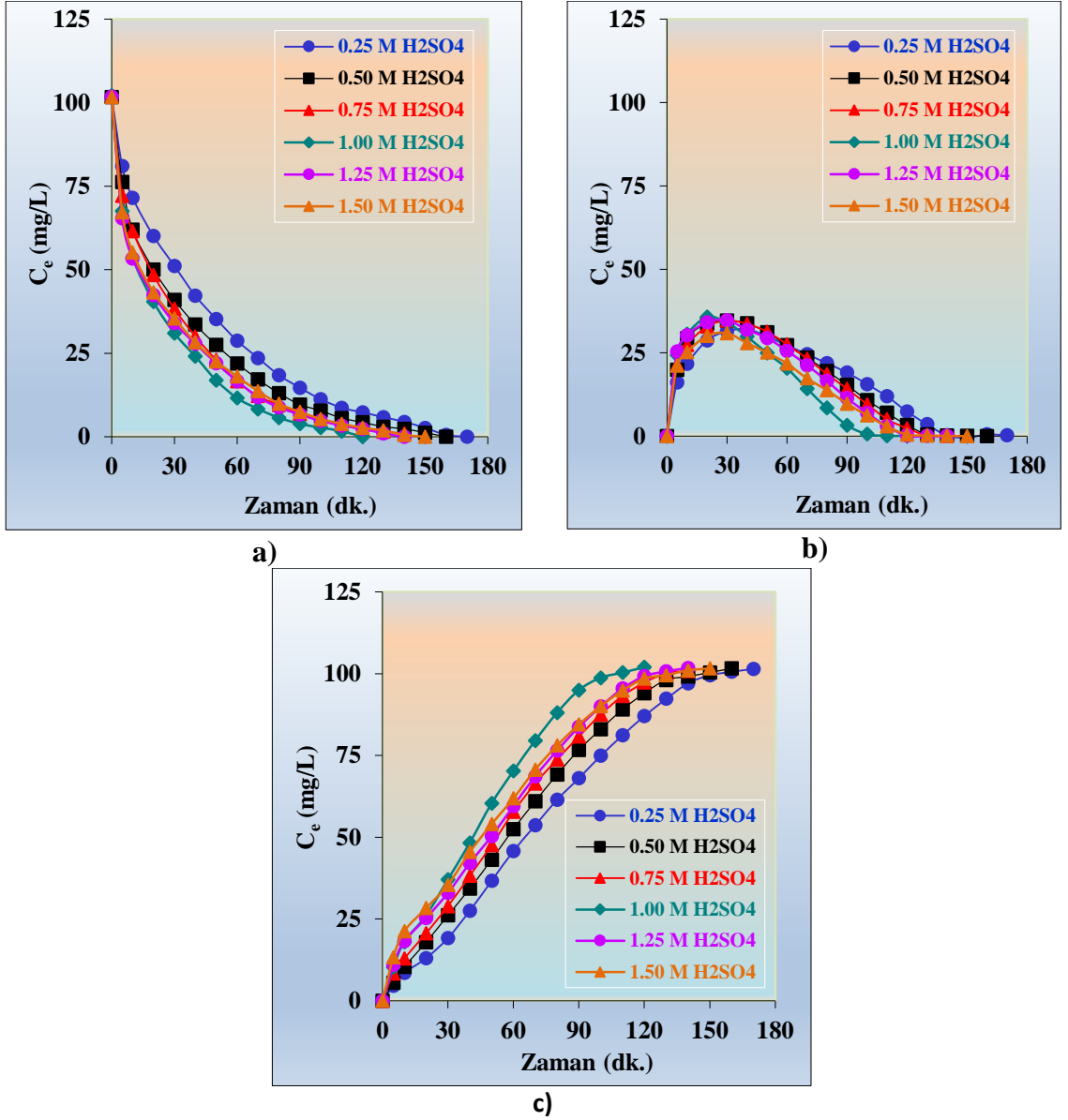
Farklı akseptör faz derişimlerinin etkisi incelenirken; donör, akseptör ve organik faz hacimleri 100 mL, donör faz başlangıç Cu(II) iyon derişimi 100 mg/L, pH değeri 9.00, akseptör faz 0.25, 0.50, 0.75, 1.00, 1.25 ve 1.50 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, organik fazdaki TNOA derişimi 5.00x10<sup>-3</sup> mol/L, ortam sıcaklığı 298.15 K ve peristaltik pompanın organik fazın aktarım hızı 50 mL/dk olacak şekilde ayarlanarak, çalışılmıştır. Akseptör fazda farklı H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> derişimleri kullanılarak, gerçekleştirilen deneylerden elde edilen veriler Tablo 4.16’da, Cu(II) iyonlarının derişimlerinin zamana karşı oluşturulan grafikleri ise Şekil 4.23’de verilmiştir. Yukarıdaki şartlarda çalıştırılan sürekli ekstraksiyon MDLM sistemiyle akseptör fazında geri alım reaktifi olarak altı farklı derişimde sülfürik asit kullanılarak, zamanla değışim değerleri incelenmiştir.

Tablo 4.16 ve Şekil 4.23’den görüldüğü üzere akseptör fazda altı H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> derişimi (0.25-1.50 M) ile çalışılan deneyler için Cu(II) iyonlarının donör fazdan akseptör faza geri alım verimleri >%99.00 olarak bulunmuştur. Akseptör fazı için altı farklı sülfürik asit ile organik fazdan Cu(II) iyonlarının geri alım süreleri 120 ile 170 dk. arasında değışmektedir. Akseptör fazdaki H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> derişimi 0.25’ten 1.00 M’a yükseldiğinde Cu(II) iyonlarının taşınımı daha uzun sürede gerçekleşirken, 1.00 M’dan 1.50 M’a yükseldiğinde ise taşınım süresi artmıştır. Elde edilen sonuçlara göre Cu(II) iyonlarının ekstraksiyon veriminin >%99 üzerinde çıkması ve akseptör fazda kullanılan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözelti derişiminin düşük ve yüksek konsantrasyonlarda da çalışılabileceği görülmektedir.



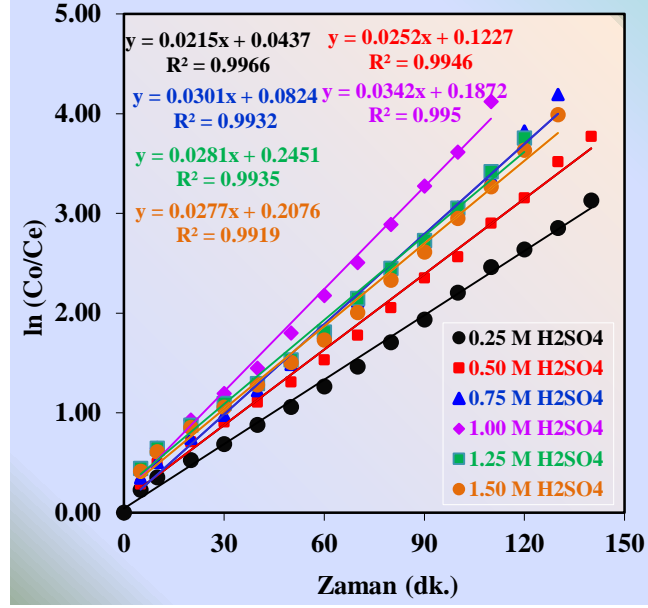
Tablo 4.16: TNOA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında, farklı akseptör derişimlerinde fazlardaki Cu(II) iyon derişiminin zamanla değişim verileri.

Aks. Faz H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : 0.25 M				Aks. Faz H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : 0.50 M				Aks. Faz H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : 0.75 M			
t (dk)	D. (mg/L)	O. (mg/L)	A. (mg/L)	t (dk)	D. (mg/L)	O. (mg/L)	A. (mg/L)	t (dk)	D. (mg/L)	O. (mg/L)	A. (mg/L)
0	101.75	0.00	0.00	0	101.63	0.00	0.00	0	101.87	0.00	0.00
5	81.04	16.09	4.62	5	76.28	19.87	5.48	5	72.10	21.43	8.34
10	71.51	21.69	8.55	10	61.98	29.30	10.35	10	61.55	27.36	12.96
20	60.05	28.67	13.03	20	50.04	33.70	17.89	20	48.43	32.77	20.67
30	51.12	31.42	19.21	30	40.92	34.59	26.12	30	38.33	34.61	28.93
40	42.23	32.00	27.52	40	33.56	33.78	34.29	40	30.03	33.62	38.22
50	35.23	29.86	36.66	50	27.45	31.07	43.11	60	16.62	27.50	57.75
60	28.76	27.19	45.80	60	21.97	27.21	52.45	80	9.52	18.58	73.77
70	23.57	24.53	53.65	70	17.16	23.51	60.96	100	4.77	9.56	87.54
80	18.44	21.81	61.50	80	13.02	19.48	69.13	120	2.22	2.35	97.30
100	11.23	15.58	74.94	100	7.81	10.79	83.03	130	1.54	0.22	100.11
120	7.28	7.38	87.09	120	4.33	3.30	94.00	140	1.02	0.04	100.81
140	4.45	0.21	97.09	130	3.02	0.55	98.06				
150	2.21	0.08	99.46	140	2.34	0.17	99.12				
160	0.57	0.54	100.64	150	1.23	0.06	100.34				
170	0.00	0.25	101.50	160	0.00	0.03	101.60				
Aks. Faz H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : 1.00 M				Aks. Faz H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : 1.25 M				Aks. Faz H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : 1.50 M			
t (dk)	D. (mg/L)	O. (mg/L)	A. (mg/L)	t (dk)	D. (mg/L)	O. (mg/L)	A. (mg/L)	t (dk)	D. (mg/L)	O. (mg/L)	A. (mg/L)
0	102.10	0.00	0.00	0	101.75	0.00	0.00	0	101.63	0.00	0.00
5	67.54	24.24	10.32	5	65.40	25.32	11.03	5	67.16	21.13	13.34
10	53.56	30.53	18.01	10	53.34	30.19	18.22	10	55.16	25.19	21.28
20	40.38	35.64	26.08	20	42.42	34.05	25.28	20	43.24	30.05	28.34
30	30.98	34.03	37.09	30	34.04	34.73	32.98	30	35.36	30.82	35.45
40	24.04	29.80	48.26	40	27.87	31.82	42.06	40	28.28	27.88	45.47
50	16.87	24.91	60.32	50	22.02	29.39	50.34	50	22.56	25.04	54.03
60	11.57	20.29	70.24	60	16.65	25.54	59.56	60	18.03	21.72	61.88
70	8.32	14.23	79.55	80	8.78	16.50	76.47	80	9.88	13.72	78.03
80	5.69	8.39	88.02	100	4.81	6.95	89.99	100	5.33	6.20	90.10
100	2.75	0.61	98.74	120	2.38	0.13	99.24	120	2.69	0.44	98.50
110	1.66	0.11	100.33	130	1.00	0.03	100.72	140	0.57	0.05	101.01
				140	0.00	0.03	101.72	150	0.00	0.00	101.60



Şekil 4.23: TNOA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında, farklı akseptör faz derişimlerinde fazlardaki Cu(II) iyon derişiminin zamanla değişim grafikleri.

Şekil 4.26’da ise bu deneylerden elde edilen verilere ait ekstraksiyon kinetiği grafiği verilmiştir. Elde edilen verilere göre altı farklı  $H_2SO_4$  derişimi için sırasıyla  $k_1$  değerleri (0.25-1.50 M)  $2.15 \times 10^{-2}$ ,  $2.52 \times 10^{-2}$ ,  $3.01 \times 10^{-2}$ ,  $3.42 \times 10^{-2}$ ,  $2.81 \times 10^{-2}$  ve  $2.77 \times 10^{-2} \text{ dk}^{-1}$  olarak bulunmuştur. TNOA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında farklı derişimlerdeki akseptör fazlar ile gerçekleştirilen deneyler için hesaplanan kinetik veriler, Tablo 4.17’de toplu olarak verilmiştir.



Şekil 4.24: TNOA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında, farklı derişimlerdeki akseptör fazlar ile gerçekleştirilen deneyler için zamana karşı  $\ln(C_o/C_e)$  grafiği.

Tablo 4.17: TnOA İle sürekli ekstraksiyon çalışmalarında farklı derişimlerdeki Akseptör Fazlar ile yapılan deneyler için kinetik hesaplama bulguları.

H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Kons.(M)	$k_1 \times 10^2$ (dk <sup>-1</sup> )	$k_2 \times 10^2$ (dk <sup>-1</sup> )	$t_{1/2}$ (dk)	$t_{max}$ (dk)	$C_{Bmax}$ (mg/L)	$J_d^{max} \times 10^3$ (dk)	$J_a^{max} \times 10^3$ (dk)
0.25	2.15	2.89	39.96	39.96	32.03	-9.01	9.01
0.50	2.52	2.88	37.08	37.08	34.91	-9.90	9.90
0.75	3.01	3.48	30.86	30.86	34.78	-11.89	11.89
1.00	3.42	3.66	28.25	28.25	36.28	-13.01	13.01
1.25	2.81	3.23	33.14	33.14	34.83	-11.07	11.07
1.50	2.77	3.94	30.13	30.13	31.04	-12.02	12.02

Akseptör fazdaki H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> derişimi 0.25 M'dan 1.00 M'a kadar olan çalışmada reaksiyon hız sabit  $k_1$ 'in değerlerinde düzenli bir artışın olduğu tablodan görülmektedir. 1.00 M'dan sonraki derişimlerde ise  $k_1$  değerinin düştüğü, hız sabiti  $k_2$  değerine bakıldığında 1.00 M'a kadar arttışın olduğu 1.00 M'dan sonra da tekrar düştüğü bulunmuştur. Diğer verilere bakıldığında ( $t_{1/2}$ ,  $t_{max}$ ,  $C_{Bmax}$ ,  $J_d^{max}$  ve  $J_a^{max}$ ) değerlerde düzenli bir artışın veya azalışın olmadığı, reaksiyon hız sabiti  $k_2$  değerlerine benzer maksimum membran giriş ve çıkış hızları 1M'a kadar önce artış sonrasında ise azalmanın olduğu tespit edilmiştir. 1.00 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile yapılan çalışmada organik fazda bakır ligant kompleksinin (R<sub>3</sub>NH)<sub>2</sub>CuCl<sub>4</sub><sup>2-</sup> en yüksek  $C_{Bmax}$  değerine ulaşıldığı, başlangıçtaki Cu(II) iyon derişiminin yarıya düştüğü ( $t_{1/2}$ ) en kısa zaman ile  $t_{max}$  zamanının aynı olduğu tespit edilmiştir. Akseptör fazdaki

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> derişiminin artması çözeltili yoğunluğunun artmasına ve çözeltili viskozitesininde değişmesine neden olmaktadır. Akseptör fazın yoğunluk ve viskozitesin değişmesi, organik fazdaki bakır ligant kompleksinin (R<sub>3</sub>NH)<sub>2</sub>CuCl<sub>4</sub><sup>2-</sup>) akseptör fazdan geçerken temas süresi ve geri alım verimleri üzerinde etkili olması elde edilen kinetik verilerde bazı sapmalara neden olduğu söylenebilir.

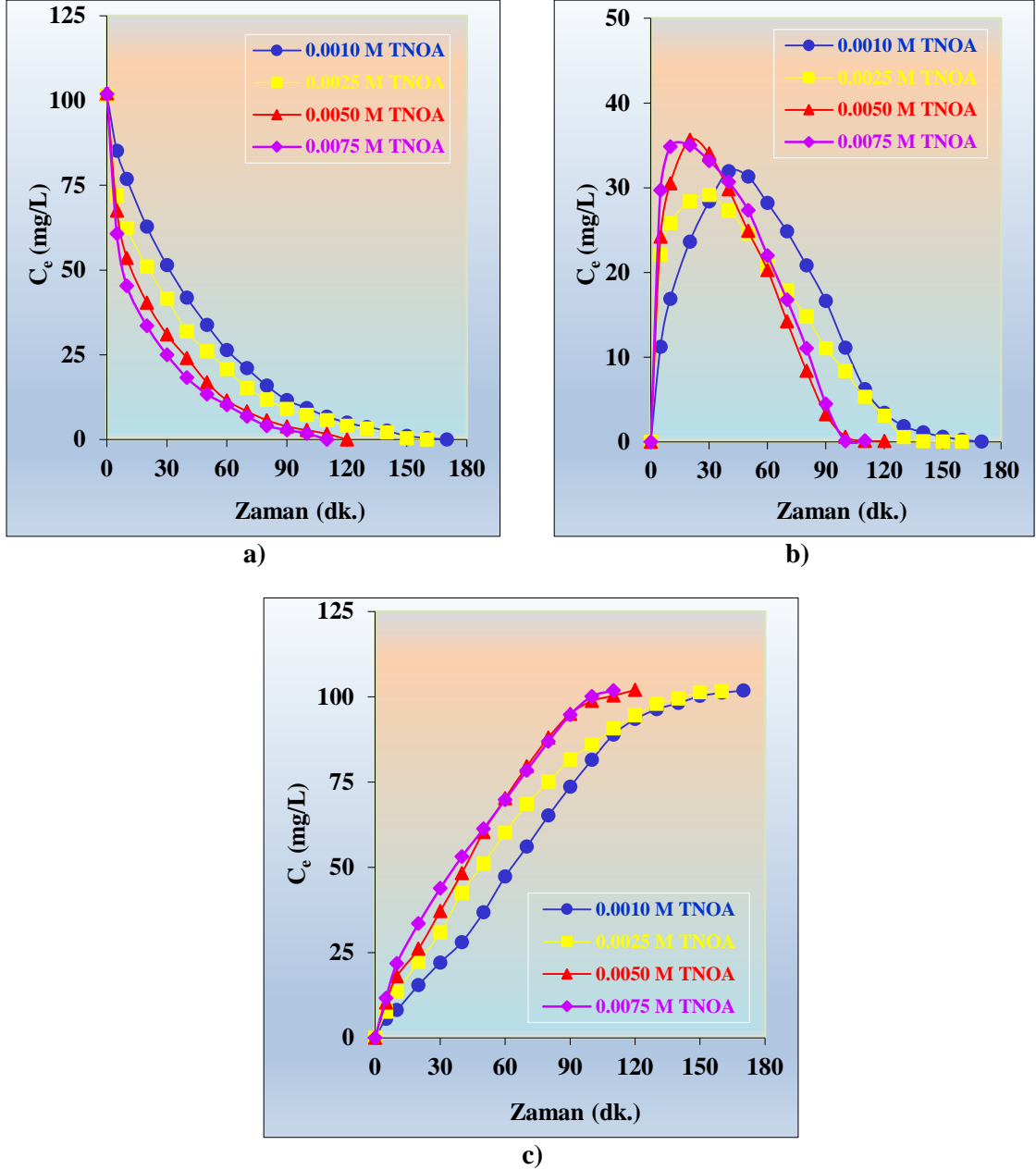
Chang ve ark., 2011 yılında bizim yaptığımız çalışmaya benzer bir çalışma yapmışlar ve organik fazdan Cu(II) iyonlarının geri alımı için H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub> ve HCl çözeltilerinin farklı derişimlerini (0.05-2.00 M) kullanmışlardır. Yaptıkları çalışmada en yüksek geri alım verimini (>%99) 1.50 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile gerçekleştirmişlerdir. Kullandıkları üç farklı mineral asitin geri alım verimleri sırasıyla H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>>HCl>HNO<sub>3</sub> şeklinde olduğunu tespit etmişlerdir(Chang ve diğ., 2011). Bizim yaptığımız çalışmada da en yüksek verim >%99.00'dan büyük çıkmış bulunan değerler literatür bilgileriyle uyumlu olduğu saptanmıştır. 1.00 M M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'li akseptör fazın diğer parametrelerin belirlenmesinde kullanılmasına karar verilmiştir.

#### 4.2.2.4 TNOA Derişiminin Etkisi

Cu(II) iyonlarının ekstraksiyonu için farklı ligant derişiminin etkisinin incelenirken; donör, akseptör ve organik faz hacimleri 100 mL, donör faz başlangıç Cu(II) iyonu derişimi 100 mg/L, pH değeri 9.00, akseptör faz 1.00 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, organik fazdaki TNOA derişimleri 1.00x10<sup>-3</sup>, 2.50x10<sup>-3</sup>, 5.00 x10<sup>-3</sup> ve 7.50 x10<sup>-3</sup> mol/L, ortam sıcaklığı 298.15 K ve peristaltik pompanın çözeltili aktarım hızı 50 mL/dk olacak şekilde ayarlanarak, çalışılmıştır. Farklı ligant derişimleri kullanılarak, gerçekleştirilen deneylerden elde edilen veriler Tablo 4.18'de ve Şekil 4.25'de ise Cu(II) iyonlarının derişimlerinin zamana karşı oluşturulan grafikleri verilmiştir. Yukarıdaki şartlarda çalıştırılan sürekli ekstraksiyon sistemiyle akseptör fazda geri alım sırasındaki dört farklı ligant derişiminde zamanla değişim değerleri incelenmiştir.

Tablo 4.18: Farklı derişimlerde hazırlanan TNOA ile Cu(II) iyonlarının her üç fazdaki derişimlerinin zamanla değişim değerleri.

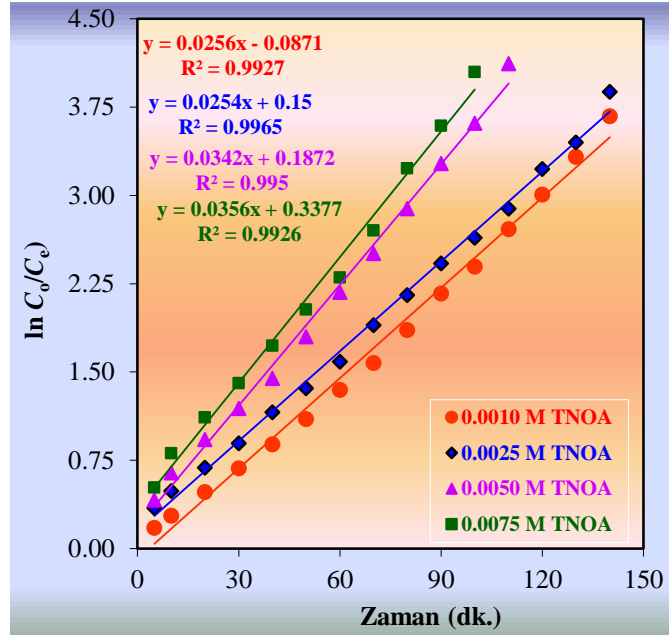
[TNOA]: $1.00 \times 10^{-3}$ M				[TNOA]: $2.50 \times 10^{-3}$ M			
t (dk)	D. (mg/L)	O. (mg/L)	A. (mg/L)	t (dk)	D. (mg/L)	O. (mg/L)	A. (mg/L)
0	101.87	0	0	0	101.63	0	0
5	85.14	11.22	5.51	5	71.87	22.11	7.65
10	76.84	16.9	8.13	10	62.34	25.85	13.44
20	62.78	23.64	15.45	20	51.03	28.38	22.22
30	51.45	28.37	22.05	30	41.58	29.17	30.88
40	41.87	31.96	28.04	40	31.89	27.29	42.45
50	33.78	31.31	36.78	50	26.04	24.56	51.03
60	26.41	28.21	47.25	60	20.75	20.73	60.15
70	21.02	24.84	56.01	70	15.23	17.88	68.52
80	15.87	20.84	65.16	80	11.79	14.82	75.02
90	11.65	16.64	73.58	90	9.02	11.05	81.56
100	9.28	11.14	81.45	100	7.24	8.37	86.02
110	6.75	6.24	88.88	110	5.66	5.31	90.66
120	5.02	3.43	93.42	120	4.04	3.07	94.52
130	3.65	1.88	96.34	130	3.22	0.56	97.85
140	2.58	1.13	98.16	140	2.10	0.08	99.45
160	0.45	0.25	101.17	150	0.34	0.04	101.25
170	0.00	0.05	101.82	160	0.00	0.03	101.60
[TNOA]: $5.00 \times 10^{-3}$ M				[TNOA]: $7.50 \times 10^{-3}$ M			
t (dk)	D. (mg/L)	O. (mg/L)	A. (mg/L)	t (dk)	D. (mg/L)	O. (mg/L)	A. (mg/L)
0	102.1	0.00	0.00	0	101.98	0.00	0.00
5	67.54	24.24	10.32	5	60.68	29.70	11.60
10	53.56	30.53	18.01	10	45.34	34.86	21.78
20	40.38	35.64	26.08	20	33.52	35.01	33.45
30	30.98	34.03	37.09	30	25.02	33.19	43.77
40	24.04	29.80	48.26	40	18.22	30.68	53.08
50	16.87	24.91	60.32	50	13.40	27.33	61.25
60	11.57	20.29	70.24	60	10.20	22.00	69.78
70	8.32	14.23	79.55	70	6.84	16.77	78.37
80	5.69	8.39	88.02	80	4.04	11.07	86.87
100	2.75	0.61	98.74	90	2.81	4.48	94.69
110	1.66	0.11	100.33	100	1.78	0.10	100.10
120	0	0.10	102.00	110	0.00	0.16	101.82



Şekil 4.25: Farklı derişimlerde hazırlanan TNOA ile Cu(II) iyonlarının her üç fazdaki derişimlerinin zamanla değişim grafikleri.

Tablo 4.18 ve Şekil 4.25'den görüldüğü üzere akseptör fazda dört farklı TNOA ( $1.00 \times 10^{-3}$ ,  $2.50 \times 10^{-3}$ ,  $5.00 \times 10^{-3}$  ve  $7.50 \times 10^{-3}$  mol/L) ile çalışılan deneyler için Cu(II) iyonlarının donör fazdan akseptör faza geçiş süresi TNOA konsantrasyonu arttıkça azalmıştır. Organik faz için TNOA derişimleri ile organik fazdan Cu(II) iyonlarının geri alım yüzdeleri her bir derişim için sırasıyla 99.95, 99.97, 99.90, %99.84 olarak bulunmuştur. Ekstraksiyon süreleri ise sırasıyla 170, 160, 120 ve 110 dk olarak gerçekleşmiştir. TNOA derişimin artmasıyla geri alım sürelerininde azalmanın olması beklenen bir durumdur. Yukarıdaki verilere göre

donör fazın organik faza ekstraksiyonuna ait zaman karşı  $\ln(C_o/C_e)$  grafiği Şekil 4.26'da ve hesaplanan kinetik veriler, Tablo 4.19'de verilmiştir.



Şekil 4.26: Cu(II) iyonlarının farklı derişimlerde hazırlanan TNOA ile organik faz ile ekstraksiyonunda gerçekleştirilen deneyler için oluşturulan zamana karşı  $\ln(C_o/C_e)$  grafiği.

Tablo 4.19: TNOA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında farklı derişimlerdeki organik fazlar ile yapılan deneyler için kinetik hesaplama bulguları.

TNOA Kons. $\times 10^3$ (M)	$k_1 \times 10^2$ ( $dk^{-1}$ )	$k_2 \times 10^2$ ( $dk^{-1}$ )	$t_{1/2}$ (dk)	$t_{max}$ (dk)	$C_{Bmax}$ (mg/L)	$J_d^{max} \times 10^3$ (dk)	$J_a^{max} \times 10^3$ (dk)
1.00	2.56	3.05	27.07	35.88	34.11	-10.21	10.21
2.50	2.54	3.94	27.28	31.60	29.29	-1145	11.45
5.00	3.42	3.66	20.26	28.25	36.28	-13.01	13.01
7.50	3.56	4.00	19.47	26.51	35.28	-13.87	13.87

Elde edilen verilere göre dört farklı TNOA derişimleri için sırasıyla  $k_1$  değerleri  $2.56 \times 10^{-2}$ ,  $2.54 \times 10^{-2}$ ,  $3.52 \times 10^{-2}$  ve  $3.56 \times 10^{-2} dk^{-1}$  olarak bulunmuştur (Şekil 4.27). Optimum koşullardaki Cu(II) iyonlarının yarılanma süresi 28.25'dir. Elde edilen sonuçlara göre organik fazdaki TNOA'nın derişimi arttıkça reaksiyon hız sabiti ( $k_1, k_2$ ) değerleri artmıştır. Cu(II) iyonlarının ekstraksiyon hızlarının da buna paralel olarak arttığı gözlemlenmiştir. Literatürde de organik fazdaki ligant derişimi arttığında Cu(II) iyonlarının taşınım hızının arttığı görülmektedir (Alaguraj ve diğ., 2009).

Bu sonuçlara göre Cu(II) iyonlarının ekstraksiyon veriminin  $>99\%$  üzerinde çıkması ve organik fazda kullanılan TNOA derişimleri düşük konsantrasyonlarda da

çalışılabileceği ve taşıyıcı reaktif derişimin yüksek tutulmasına gerek olmadığı saptanmıştır.

#### 4.2.2.5 Organik Faz Akış Hızının Ekstraksiyona Etkisi

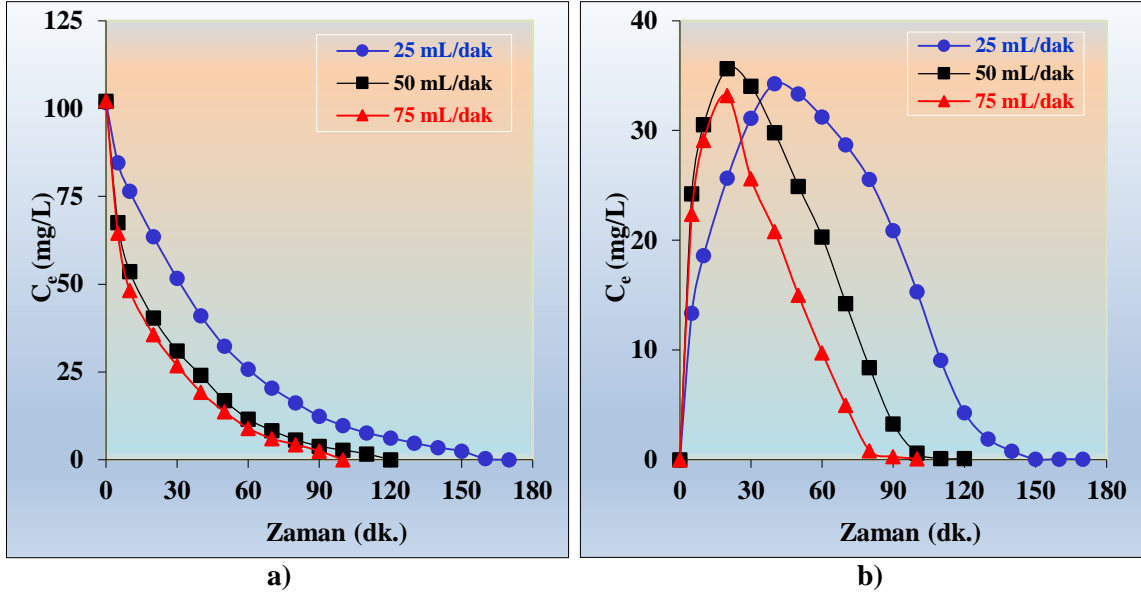
Organik faz akış hızının ekstraksiyona etkisinin incelenmesinde; donör, akseptör ve organik faz hacimleri 100 mL, donör faz başlangıç Cu(II) iyonu derişimi 100 mg/L, pH değeri 9.00, akseptör faz 1.00 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, organik fazdaki TNOA derişimi 5.00 x10<sup>-3</sup> mol/L, ortam sıcaklığı 298.15 K ve peristaltik pompanın çözelti aktarım hızları 25, 50 ve 75 mL/dk olacak şekilde ayarlanarak, çalışılmıştır. Farklı organik akış hızlarında gerçekleştirilen deneylerden elde edilen veriler kullanılarak, oluşturulan Tablo 4.20’de, her üç fazdaki Cu(II) iyonlarının zamanla değişim değerleri ile birlikte her üç fazdaki Cu(II) iyonlarının derişimlerinin değişiminin zamana karşı oluşturulan grafikleri Şekil 4.27’de verilmiştir. Ayrıca, farklı organik akış hızlarında donör fazda belirlenen zamanla azalan Cu(II) iyonlarının derişimleri kullanılarak, zamana karşı ln(C<sub>0</sub>/C<sub>e</sub>) değişim grafikleri çizilerek reaksiyon hız sabiti değerleri her bir aktarım hızı için hesaplanmıştır (Şekil 4.28).

Tablo 4.20: TNOA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında, fazlardaki Cu(II) iyon derişiminin farklı organik akış hızlarında zamanla değişim değerleri.

25 mL/dk				50 mL/dk				75mL/dk			
t (dk)	D. (mg/L)	O. (mg/L)	A. (mg/L)	t (dk)	D. (mg/L)	O. (mg/L)	A. (mg/L)	t (dk)	D. (mg/L)	O. (mg/L)	A. (mg/L)
0	101.75	0.00	0.00	0	102.10	0.00	0.00	0	102.22	0.00	0.00
5	84.55	13.36	3.84	5	67.54	24.24	10.32	5	64.58	22.38	15.26
10	76.45	18.6	6.7	10	53.56	30.53	18.01	10	48.25	29.12	24.85
20	63.52	25.66	12.57	20	40.38	35.64	26.08	20	35.69	33.2	33.33
30	51.66	31.13	18.96	30	30.98	34.03	37.09	30	26.84	25.6	49.78
40	41.05	34.26	26.44	40	24.04	29.80	48.26	40	19.28	20.8	62.14
50	32.34	33.33	36.08	50	16.87	24.92	60.32	50	13.68	14.98	73.56
60	25.78	31.23	44.74	60	11.57	20.29	70.24	60	8.99	9.75	83.48
80	16.25	25.54	59.96	70	8.32	14.23	79.55	70	6.02	4.95	91.25
100	9.75	15.32	76.68	80	5.69	8.39	88.02	80	4.34	0.82	97.06
120	6.22	4.29	91.24	90	3.87	3.26	94.97	90	2.48	0.29	99.45
140	3.48	0.79	97.48	100	2.75	0.61	98.74	100	0.00	0.08	102.14
160	0.34	0.06	101.35	110	1.66	0.11	100.33				
170	0.00	0.04	101.71	120	0.00	0.10	102.00				

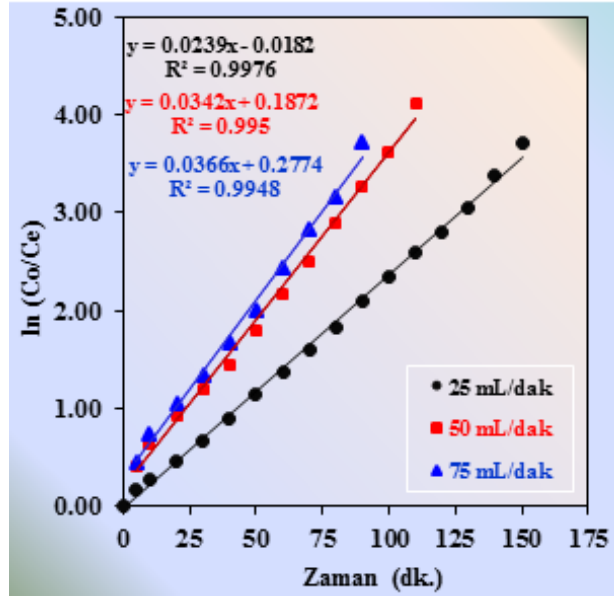


Tablo 4.20 ve Şekil 4.27'den görüldüğü üzere akseptör fazda üç farklı aktarım hızı (25, 50 ve 75 mL/dk) ile çalışılan deneyler için Cu(II) iyonlarının donör fazdan akseptör faza geçiş süresi aktarım hızı arttıkça azalmıştır. Farklı aktarım hızlarında Cu(II) iyonlarının geri alım yüzdeleri (25, 50 ve 75 mL/dk) sırasıyla 99.96, 99.90 ve %99.92 olduğu görülmektedir. Ekstraksiyon verim süreleri ise (25, 50 ve 75 mL/dk) sırasıyla 170, 120 ve 100 dk olarak bulunmuştur.



Şekil 4.27: Fazlardaki Cu(II) iyon derişiminin farklı organik akış hızları ile gerçekleştirilen deneyler için zamanla değişim grafikleri a) donör faz, b) organik, faz c) akseptör faz.

Farklı organik faz akış hızlarında donör fazdan organik faza tekrar organik fazdan akseptör faza Cu(II) iyonlarının taşınımında hesaplanan kinetik veriler Tablo 4.21’de verilmiştir.



Şekil 4.28: Farklı organik akış hızlarında gerçekleştirilen deneyler için oluşturulan zamana karşı  $\ln(C_o/C_e)$  grafiği.

Tablo 4.21: Farklı organik akış hızlarında gerçekleştirilen deneyler için kinetik hesaplama bulguları.

Org. faz akış hızı (mL/dk)	$k_1 \times 10^2$ (dk <sup>-1</sup> )	$k_2 \times 10^2$ (dk <sup>-1</sup> )	$t_{1/2}$ (dk)	$t_{max}$ (dk)	$C_{Bmax}$ (mg/L)	$J_d^{max} \times 10^3$ (dk)	$J_a^{max} \times 10^3$ (dk)
25	2.39	2.66	28.99	38.45	36.55	-9.27	9.27
50	3.42	3.66	20.26	28.25	36.28	-13.01	13.01
75	3.66	4.52	18.93	24.66	33.50	-14.83	14.83

Elde edilen verilere göre donör fazın üç farklı organik akış hızında çalışılmasıyla bulunan  $k_1$  değerleri (25, 50 ve 75 mL/dk) sırasıyla  $2.39 \times 10^{-2}$ ,  $3.42 \times 10^{-2}$  ve  $3.66 \times 10^{-2} \text{ dk}^{-1}$  olarak bulunmuştur (Şekil 4.29). Hız sabiti  $k_2$ , maksimum membran giriş ve çıkış değerleri organik akış hızı arttıkça artmıştır. Farklı organik akış hızının arttırılması ile organik fazdaki bakır ligant kompleksinin  $(R_3NH)_2CuCl_4^{2-}$   $t_{max}$  ve  $C_{Bmax}$  değerlerinde bir düşüşün olduğu gözlenmiştir. 25 mL/dk hızında çok yavaş aktarım gerçekleşirken, 75 mL/dk ise gereğinden fazla hızlı olması nedeniyle sistemde köpüklenme meydana gelmiştir. Köpüklenmeden dolayı peristaltik pompa durdurularak fazların kendiliğinden ayrılması için bir süre

beklenilmiştir. Üç farklı organik akış hızında çalışılan deneyler için Cu(II) iyonlarının donör fazdan akseptör faza geri alım veriminin  $>99\%$  üzerinde çıkması 50 mL/dk aktarım hızında çalışmanın en uygun akış hızı kanatine varılmıştır.

### 4.2.3 Cu(II) İyonların Seçimli Ekstraksiyonu

#### 4.2.3.1 Cu(II) İyonlarının Alkali ve Toprak Alkali Metal İyonlarının Varlığında Seçimli Ekstraksiyonu

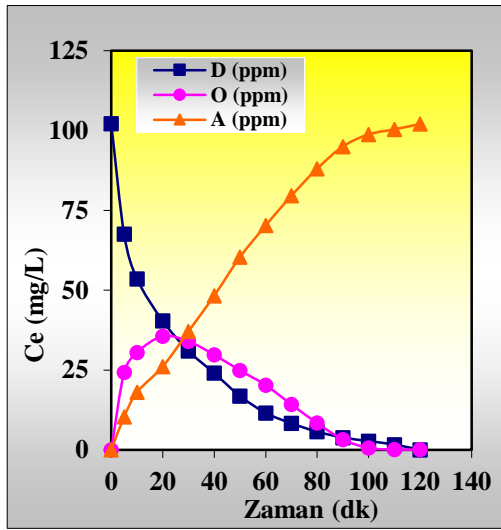
Cu(II) iyonların alkali ve toprak alkali metal iyonların varlığında seçimli ekstraksiyonunu incelemek amacıyla donör fazda 100 mg/L Cu(II) çözeltisi yanında NaCl, KCl, CaCl<sub>2</sub>, BaCl<sub>2</sub>'ün 40'ar mg/L stok çözeltileri hazırlanmıştır. NaCl, KCl, CaCl<sub>2</sub> ve BaCl<sub>2</sub> çözeltileri ile 100 mg/L Cu(II) çözeltileri karıştırılarak, toplam hacim 100 mL'ye tamamlanmıştır. Önceki çalışmalarda belirlenen ekstraksiyon sistemi şartlarında (donör faz ve akseptör faz hacmi 100 mL ve donör faz için pH: 9.00, organik faz hacmi 100 mL, ligant taşıyıcı derişimi  $5.00 \times 10^{-3}$  M TNOA, sıcaklık 298.15 K, peristaltik pompa hızı 50 mL/dk) deneyler gerçekleştirilmiştir.

Tablo 4.22'de donör fazda sadece Cu(II) iyonlarının bulunduğu deney sonuçları ve Cu(II) iyonları yanında alkali ve toprak alkali metal iyonlarının da bulunduğu deney sonuçları yan yana verilmiştir. Şekil 4.29'da bu deneyler için fazlardaki Cu(II) iyon derişimlerinin zamana karşı oluşturulan grafikleri ve Şekil 4.30'da ise yine bu deneylere ait zamana karşı  $\ln C_0/C_e$  grafikleri verilmiştir.

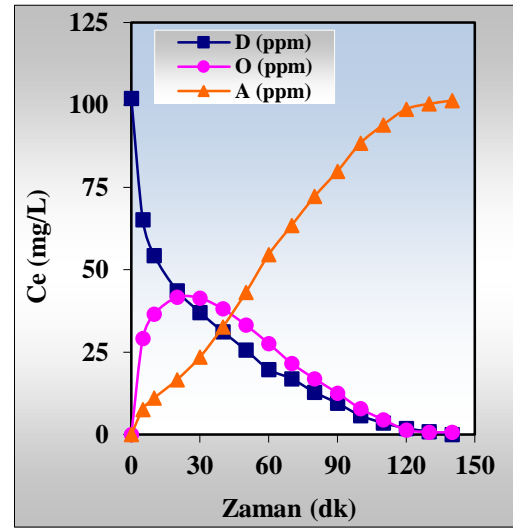
Ortamda alkali ve toprak alkali metal iyonları varlığında seçimli ekstraksiyon çalışmalarında, Optimum şartlarda Cu(II) iyonlarının akseptör faza geri alım verimi  $99.50\%$  iken Cu(II) iyonlarının donör fazdan akseptör faza taşınımında alkali ve toprak alkali metallerin varlığında ekstraksiyon verimi  $99.31\%$  olarak bulunmuştur. Bu sonuçlardan geri alım veriminin çok değişmediği fakat geri alım süresinin 20 dakika kadar bir artışın olduğu gözlenmiştir.

Tablo 4.22: Donör fazda sadece Cu(II) iyonlarının bulunduğu ve Cu(II) iyonlarının varlığında alkali ve toprak alkali metal iyonlarının bulunduğu deneyler için fazlardaki Cu(II) iyon derişiminin zamanla değişim değerleri.

[Cu <sup>2+</sup> ]: 100 mg/L [Alkali ve T.A. Metaller]: 0 mg/L				[Cu <sup>2+</sup> ]: 100 mg/L [Alkali ve T.A. Metaller]: 40'ar mg/L			
t (dk)	D. Faz (mg/L)	Org. Faz (mg/L)	Aks. Faz (mg/L)	t (dk)	D. Faz (mg/L)	Org. Faz (mg/L)	Aks. Faz (mg/L)
0	102.10	0.00	0.00	0	101.98	0.00	0.00
5	67.54	24.24	10.32	5	65.16	29.19	7.63
10	53.56	30.53	18.01	10	54.34	36.58	11.07
20	40.38	35.64	26.08	20	43.63	41.69	16.66
30	30.98	34.03	37.09	30	37.04	41.40	23.54
40	24.04	29.80	48.26	40	31.16	38.14	32.68
50	16.87	24.92	60.32	50	25.63	33.24	43.11
60	11.57	20.29	70.24	60	19.75	27.62	54.62
70	8.32	14.23	79.55	70	16.93	21.62	63.43
80	5.69	8.39	88.02	80	12.81	16.92	72.25
90	3.87	3.26	94.97	100	5.75	7.85	88.38
100	2.75	0.61	98.74	120	1.87	1.41	98.70
110	1.66	0.11	100.33	130	0.93	0.74	100.31
120	0.00	0.10	102.00	140	0.00	0.70	101.28

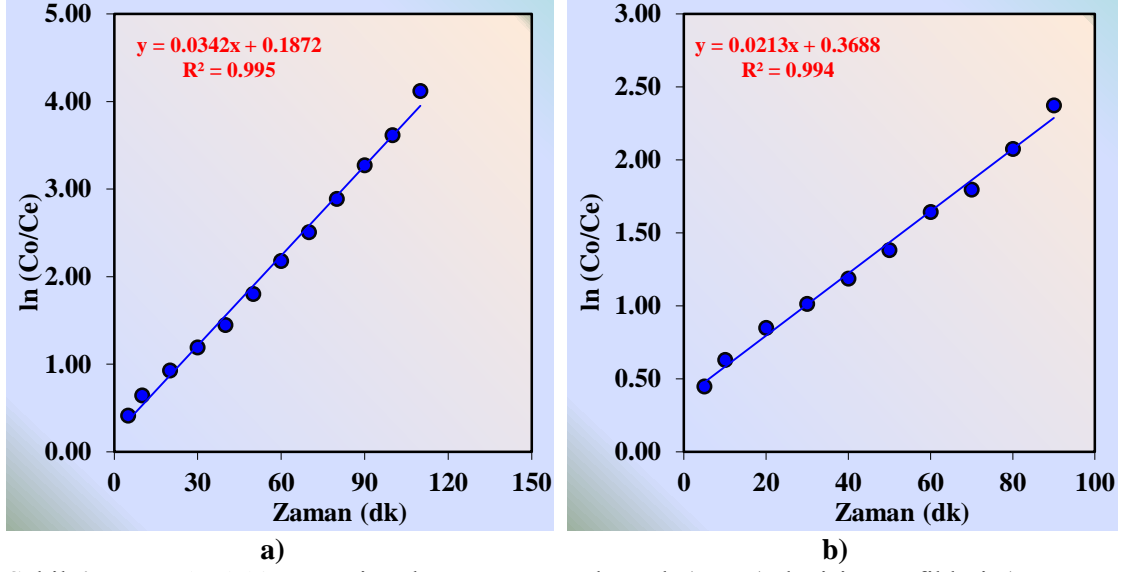


a)



b)

Şekil 4.29: Fazlardaki Cu(II) iyonlarının zamanla değişim grafikleri a) Donör fazda alkali ve toprak alkali metali iyonlarının bulunmadığı ortam, b) Donör fazda alkali ve toprak alkali metal iyonlarının da bulunduğu ortam.



Şekil 4.30: Fazlardaki Cu(II) iyonlarının zamana karşı  $\ln(C_o/C_e)$  değişim grafikleri a) Donör fazda alkali ve toprak alkali metali iyonlarının bulunmadığı ortam, b) Donör fazda alkali ve toprak alkali metal iyonlarının da bulunduğu ortam.

Optimum şartlarda Cu(II) iyonlarının ekstraksiyon kinetik verileri ile alkali ve toprak alkali metallerin varlığında Cu(II) iyonlarının seçimli ekstraksiyonuna ait hesaplanan kinetik veriler Tablo 4.23’de verilmiştir.

Tablo 4.23: Alkali ve Toprak Alkali metali iyonları ortamında gerçekleştirilen deneyler için kinetik hesaplama bulguları.

Ortamdaki Cu(II), Alkali ve T.A. metal iyonları derişimleri	$k_1 \times 10^2$ (dk <sup>-1</sup> )	$k_2 \times 10^2$ (dk <sup>-1</sup> )	$t_{1/2}$ (dk)	$t_{max}$ (dk)	$C_{Bmax}$ (mg/L)	$J_d^{max} \times 10^3$ (dk)	$J_a^{max} \times 10^3$ (dk)
[Cu]:100 mg/L, [A. ve T.A. metaller]: 0 mg/L	3.42	3.66	20.26	28.25	36.28	-13.01	13.01
[Cu]: 100 mg/L , [A. ve T.A. metaller]: 40 mg/L	2.13	4.47	32.53	31	24.74	-10.85	10.85

Donör fazda hiç alkali ve toprak alkali metali iyonları bulunmadığı durumda sistemde  $C_{Bmax}$  değeri 36.28 mg/L iken bu iyonların varlığında ise 24.74 mg/L olduğu yine aynı şekilde  $t_{max}$  değeri ilk durumda 28.25 dk iken ikinci durumda 31 dk olarak değiştiği görülmektedir. Alkali ve toprak alkali metal iyonlarının varlığında Cu(II) iyonlarının seçimli ekstraksiyonunda maksimum membran giriş ve çıkış hızlarında azalmanın olduğu tespit edilmiştir. Ortamda bulunan alkali ve toprak alkali metali iyonları ekstraksiyon verimini çok değiştirmezken, ekstraksiyon süresini uzatmaktadır.

Seçimli ekstraksiyon çalışmalarında alev fotometre ile yapılan ölçümler sonucunda akseptör fazda Na, K ve Ba iyonlarına rastlanmamıştır. Ca(II) iyonu ise yaklaşık %12.00 oranında akseptöre geçtiği saptanmıştır.

Sonuç olarak, donör fazda alkali ve toprak alkali metali iyonlarının varlığında Cu(II) iyonlarının ekstraksiyonu deneylerinde Na, K ve Ba iyonlarının organik ve akseptör fazlara geçişinin olmadığı ve dolayısıyla Cu(II) iyonlarının ekstraksiyonunda önemli bir etkisi olmadığı belirlenmiştir. Ca(II) iyonlarının %12.00 oranında akseptöre geçişi Cu(II) iyonlarının geri alım süresini biraz arttırdığı sonucuna varılmıştır. Elde edilen tüm verilere göre, alkali ve toprak alkali metallerinin tuzların varlığında Cu(II) iyonlarının seçimli olarak ekstraktant TNOA ile ekstraksiyonun yüksek verimle gerçekleştiği gözlenmiştir.

#### **4.2.3.2 Cu(II) İyonlarının Diğer Ağır Metal İyonlarının Varlığında Seçimli Ekstraksiyonu**

Cu(II) iyonlarının seçimli ekstraksiyonunu incelemek amacıyla;  $Zn(NO_3)_2$ ,  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ ,  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ,  $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ 'ın stok çözeltileri hazırlanmış donör fazda 100 mg/L Cu(II) çözeltisi yanında 50 mg/L Fe(III), 50 mg/L Zn(II), 50 mg/L Mo(VI) olacak şekilde stok çözeltilerden eklenerek donör faz hazırlanmıştır. Cu(II) iyonlarının ekstraksiyonu için deneysel çalışmalarda bulunan optimum parametreler (donör faz ve akseptör faz hacmi 100 mL ve donör faz pH'ı 9.00, organik faz hacmi 100 mL, derişimi  $5.00 \times 10^{-3}$  M TNOA, sıcaklık 298.15 K, peristaltik pompa hızı 50 mL/dk) deneyler gerçekleştirilmiştir.

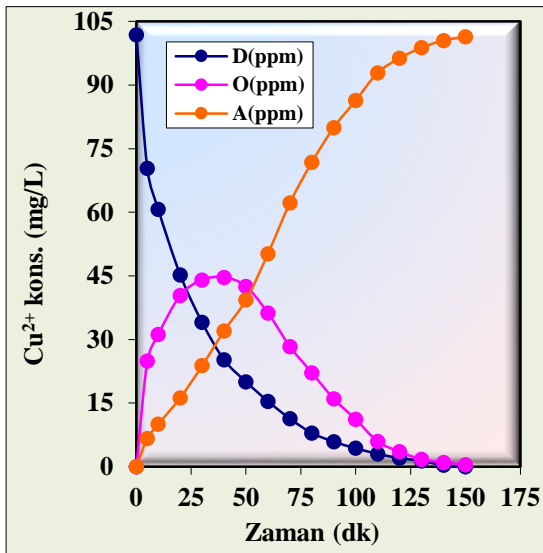
Deneylerde değişen Cu(II) iyon derişimleri başlangıç anına göre belirlenen süreler sonunda donör ve akseptör fazlardan zaman zaman alınan örnekler spektrofotometrik olarak analiz edilmiş, analiz deney sonunda donör ve akseptör fazlardaki ağır metal iyonlarının derişimleri ise ICP-OES ile belirlenmiştir.

Aşağıda verilen Tablo 4.24'de donör fazda sadece Cu(II) iyonlarının bulunduğu deney sonuçları ve Cu(II) yanında 50 mg/L Mo(VI), 50 mg/L Fe(III), 50 mg/L Zn(II) iyonlarının da bulunduğu deney sonuçları yan yana verilmiştir. Şekil 4.31'de bu deneyler için fazlardaki Cu(II) derişimlerinin zamana karşı oluşturulan

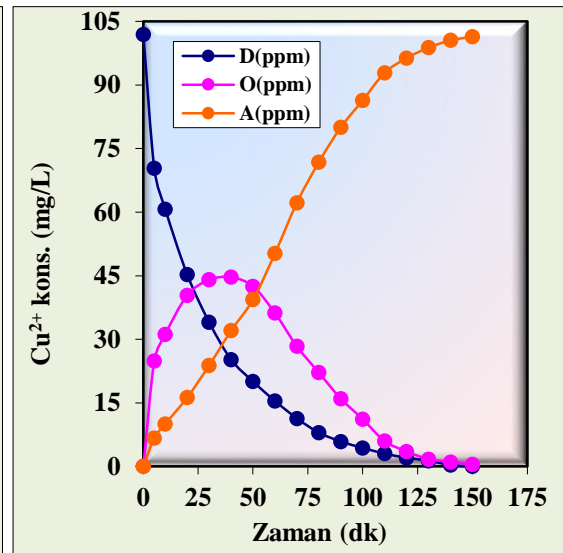
grafikleri ve Şekil 4.32’de ise bu deneylere ait zamana karşı  $\ln C_0/C_e$  grafikleri verilmiştir.

Tablo 4.24: Donör fazda sadece Cu(II) iyonlarının bulunduğu ve Cu(II) iyonların yanında diğer ağır metaller iyonların bulunduğu deneyler için fazlardaki Cu(II) derişiminin zamanla değışim değeri.

[Cu <sup>2+</sup> ]:100 mg/L, [Mo, Fe, Zn]: 0.00 mg/L			[Cu <sup>2+</sup> ]: 100 mg/L, [Mo, Fe, Zn]: 50 mg/L				
t (dk)	D.Faz (mg/L)	O.Faz (mg/L)	A.Faz (mg/L)	t (dk)	D.Faz (mg/L)	O.Faz (mg/L)	A.Faz (mg/L)
0	102.1	0.00	0.00	0	101.87	0.00	0.00
5	67.54	24.24	10.32	5	70.34	24.87	6.66
10	53.56	30.53	18.01	10	60.67	31.18	10.02
20	40.38	35.64	26.08	20	45.25	40.37	16.25
30	30.98	34.03	37.09	30	34.02	44.03	23.82
40	24.04	29.80	48.26	40	25.20	44.65	32.02
50	16.87	24.91	60.32	50	20.02	42.50	39.35
60	11.57	20.29	70.24	60	15.42	36.21	50.24
70	8.32	14.23	79.55	70	11.32	28.34	62.21
80	5.69	8.39	88.02	80	7.95	22.14	71.78
90	3.87	3.26	94.97	100	4.35	11.14	86.38
100	2.75	0.61	98.74	110	3.02	5.98	92.87
110	1.66	0.11	100.33	120	2.02	3.51	96.34
120	0.00	0.10	102.00	130	1.35	1.71	98.81
				140	0.34	1.01	100.53
				150	0.00	0.48	101.39

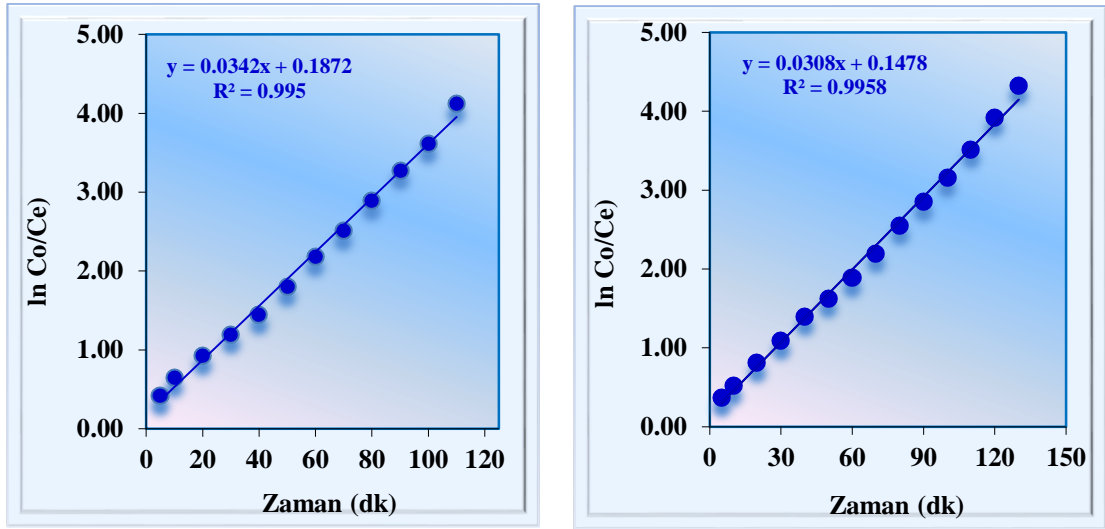


a)



b)

Şekil 4.31: a) Donör fazda sadece Cu(II) iyonlarının bulunduğu ve b) Cu(II) iyonlarının yanında ağır metal iyonları bulunduğu deneyler için fazlardaki Cu(II) derişiminin zamanla değışim değeri.



a)

b)

Şekil 4.32: Fazlardaki Cu(II) iyonlarının zamana karşı  $\ln(C_o/C_e)$  değişim grafikleri a) Donör fazda ağır metal iyonlarının bulunmadığı ortam, b) Donör fazda ağır metal iyonlarının bulunduğu ortam.

Optimum şartlarda Cu(II) iyonlarının ekstraksiyon kinetik verileri ile diğer ağır metallerin varlığında Cu(II) iyonlarının seçimli ekstraksiyonuna ait hesaplanan kinetik veriler Tablo 4.25’de verilmiştir.

Tablo 4.25: Ağır metal iyonları ortamında gerçekleştirilen deneyler için kinetik hesaplama bulguları.

Ortamdaki Cu(II), Ağır metal iyonları derişimleri (mg/L)	$k_1 \times 10^2$ dk <sup>-1</sup>	$k_2 \times 10^2$ dk <sup>-1</sup>	$t_{1/2}$ dk	$t_{max}$ dk	$C_{Bmax}$ mg/L	$J_d^{max}$ dk	$J_a^{max}$ dk
[Cu]: 100 mg/L, [Mo, Fe, Zn]: 0 mg/L	3.42	3.66	20.26	28.24	36.28	-0.0130	0.0130
[Cu]: 100 mg/L, [Mo, Fe, Zn]: 50 mg/L	3.08	2.08	22.50	39.26	45.02	-0.0092	0.0092

Ortamda ağır metal iyonları varlığında seçimli ekstraksiyon çalışmalarında, Cu(II) iyonlarının donör fazdan akseptör faza transportunda ekstraksiyon verimleri ağır metallerin yokluğunda ve varlığında sırasıyla %99.90 ve %99.53 olarak bulunmuş ve geri alım veriminin ise çok değişmediği gözlenmiştir. Bunun yanı sıra ekstraksiyon süresi 120 dakikadan 150 dakikaya çıkmıştır. Hız sabiti  $k_1$  ve  $k_2$  değerlerinin düştüğü gözlenmiştir.

Donör fazda hiç ağır metal iyonları bulunmadığı durumda sistemde  $C_{Bmax}$  değeri 36.28 mg/L iken bu iyonların varlığında ise 45.02 mg/L olduğu yine aynı



şekilde  $t_{max}$  değeri ilk durumda 28.24 dk iken ikinci durumda 39.26 dk olarak değiştiği görülmektedir. Ortamda bulunan ağır metali iyonları ekstraksiyon verimini çok değiştirmezken, Cu(II) iyonlarının akseptör faza geçiş süresini uzatmaktadır. Seçimli ekstraksiyon çalışmalarında ICP-OES ile yapılan ölçümler sonucunda Cu(II) iyonlarıyla beraber donör fazdaki Mo(III), Fe(III) ve Zn(II) iyonlarından Mo(VI) %2.20, Fe(III) %0.80 ve Zn iyonları ise %3.60 oranında akseptör faza taşınmıştır (Tablo 4.26). Yani organik ligant donör faza konulan tüm metalleri Cu(II) iyonlarıyla beraber akseptör faza az da olsa taşımıştır.

Tablo 4.26: Cu(II) iyonlarının seçimli ekstraksiyonunda ağır metallerin akseptör faza geri alım yüzdeleri.

<b>Ağır Metaller</b>	<b>% Ekstraksiyon</b>
Zn(II)	3.60
Fe(III)	0.80
Mo(VI)	2.20

Elde edilen tüm verilere göre, ağır metallerinin varlığında çalışılan optimum şartlarda Cu(II) iyonlarının seçimli olarak ekstraksiyonun yüksek verimle gerçekleştiği gözlenmiştir.

### **4.3 Pb(II) İyonlarının Ekstraksiyonu**

#### **4.3.1 Sürekli Ekstraksiyon Çalışmaları**

Bu çalışmada Pb(II) iyonlarının donör fazdan organik faza organik fazdan tekrar akseptör faza ekstraksiyonu için taşıyıcı olarak ligant olarak D<sub>2</sub>EHPA kullanılmıştır. Birçok araştırmacı Pb(II) iyonlarının sıvı membran tekniği ile transport çalışmalarında D<sub>2</sub>EHPA'yı taşıyıcı ligand olarak kullanmışlardır. (Gumi ve diğ., 2000; Escobar ve diğ., 2004; Gurel ve diğ.,2005; Benomar ve diğ., 2011; Gherasim ve diğ., 2011; Süren ve diğ., 2012).

Pb(II) iyonlarının ekstraksiyon işlemlerinde; Pb(II) iyonlarının sıvı membran düzeneği ile ekstraksiyonu, donör faz olarak sabit pH'lardaki Pb(II) çözeltisi,

akseptör faz olarak H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> asit çözeltisi ve organik faz olarak da D<sub>2</sub>EHPA/kerozen çözeltisi kullanılarak, incelenmiştir.

Yapılan çalışmalarda incelenen parametreler:

1. Donör fazın pH'sı 7.00 iken ortam sıcaklığının etkisi,
2. Farklı akseptör faz derişimlerinin etkisi
3. Farklı organik faz derişimlerinin etkisi
4. Farklı pH lardaki Donör Fazın etkisi
5. Donör fazın pH'sı 6.50 iken ortam sıcaklığının etkisi.

#### 4.3.1.1 Sıcaklığın Etkisi

Pb(II) iyonlarının donör fazdaki çözelti pH değeri 7.00'de tampon çözelti ile sabit tutularak, ortam sıcaklığının etkisinin incelenmesinde; donör, akseptör ve organik faz hacimleri 100 mL, donör faz başlangıç Pb(II) iyonu derişimi 100 mg/L, organik fazdaki D<sub>2</sub>EHPA derişimi  $7.50 \times 10^{-3}$  mol/L, akseptör fazda 0.23 M HNO<sub>3</sub> ve peristaltik pompanın çözelti aktarım hızı 50 mL/dk olacak şekilde ayarlanarak çalışılmıştır.

Yukarıda bahsedilen şartlarda çalıştırılan sürekli ekstraksiyon sistemimizi kullanarak, beş farklı sıcaklık için (288.15, 293.15, 298.15, 303.15 ve 308.15 K) donör, akseptör ve organik fazlardaki Pb(II) iyonlarının konsantrasyonlarının zamanla değışimi ve geri alım verimleri incelenmiştir. Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneylerden elde edilen veriler Tablo 4.27'de, her üç fazdaki Pb(II) iyonlarının zamanla değışim değerleri görölmektedir. Şekil 4.33'te ise donör, akseptör ve organik fazdaki Pb(II) iyon derişimlerinin farklı sıcaklıklardaki değışiminin zamana karşı oluşturulan grafikleri verilmiştir.

Tablo 4.27 ve Şekil 4.33'ten göröldüğü üzere akseptör fazda beş farklı sıcaklık (288.15-308.15 K) ile çalışılan deneyler için Pb(II) iyonlarının donör fazdan akseptör faza geçiş süresi genel olarak sıcaklık arttıkça artmıştır. Farklı sıcaklıklarda Pb(II) iyonlarının geri alım yüzdeleri sırasıyla (288.15, 293.15, 298.15, 303.15 ve

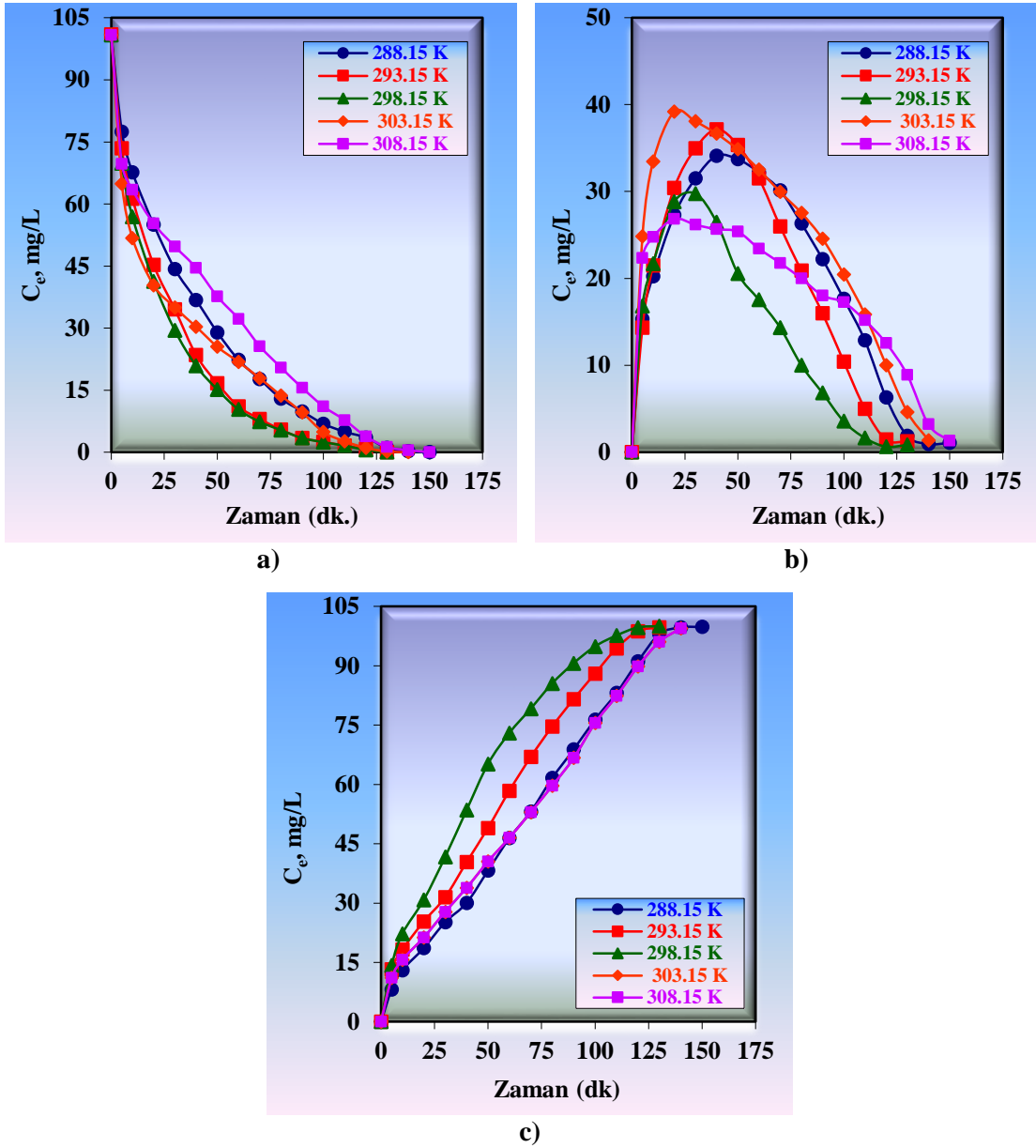
308.15 K) 98.95, 98.77, 98.77, 98.66 ve %98.71 olduğu görülmektedir. Ekstraksiyon geri alım süreleri çalışılan sıcaklıklarda 130 ile 150 dakika arasında değişmektedir. Verim yüzdeleri ise birbirine çok yakın değerlerde bulunmuştur.

Tablo 4.27: D<sub>2</sub>EHPA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında, fazlardaki Pb(II) iyon derişiminin farklı sıcaklıklarda zamanla değişimi.

T: 288.15 K				T: 293.15 K				T: 298.15 K			
t (dk)	D. (mg/L)	O. (mg/L)	A. (mg/L)	t (dk)	D. (mg/L)	O. (mg/L)	A. (mg/L)	t (dk)	D. (mg/L)	O. (mg/L)	A. (mg/L)
0	100.89	0.00	0	0	100.95	0.00	0	0	100.83	0.00	0
5	77.41	15.30	8.18	5	73.43	14.30	13.22	5	69.78	16.80	14.25
10	67.61	20.24	13.04	10	61.25	21.47	18.23	10	56.91	21.67	22.25
20	54.98	27.27	18.64	20	45.23	30.39	25.33	20	41.23	28.79	30.81
30	44.21	31.49	25.19	30	34.51	34.96	31.48	30	29.42	29.75	41.66
40	36.75	34.10	30.04	40	23.46	37.15	40.34	40	20.88	26.45	53.5
50	28.95	33.70	38.24	50	16.63	35.34	48.98	50	15.13	20.55	65.15
60	22.27	32.20	46.42	60	11.03	31.51	58.41	60	10.31	17.52	73
80	12.93	26.33	61.63	70	8.03	25.97	66.95	70	7.35	14.33	79.15
90	9.84	22.21	68.84	80	5.44	20.87	74.64	80	5.31	10.00	85.52
100	6.84	17.64	76.41	90	3.41	15.98	81.56	90	3.41	6.80	90.62
120	3.52	6.28	91.09	100	2.51	10.42	88.02	100	2.41	3.55	94.87
130	1.01	1.87	98.01	110	1.58	4.99	94.38	110	1.58	1.63	97.62
140	0.23	0.94	99.72	120	0.78	1.43	98.74	120	0.54	0.63	99.66
150	0.00	1.06	99.83	130	0.00	1.24	99.71	130	0.00	0.83	100

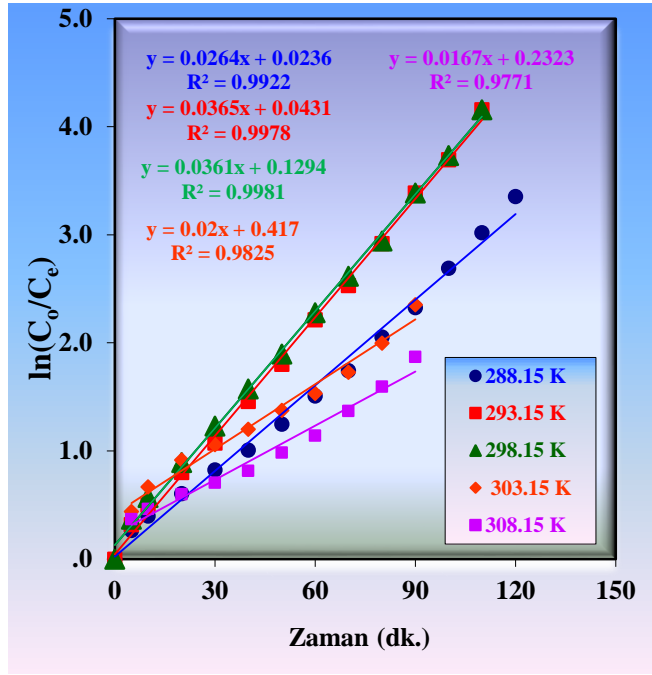
  

T: 303.15 K				T: 308.15 K			
t (dk)	D. (mg/L)	O. (mg/L)	A. (mg/L)	t (dk)	D. (mg/L)	O. (mg/L)	A. (mg/L)
0	100.83	0.00	0.00	0	100.83	0.00	0.00
5	64.90	24.83	11.09	5	69.69	22.35	11.09
10	51.72	33.45	15.66	10	63.41	24.77	15.66
20	40.32	39.18	21.33	20	55.26	26.84	21.33
30	34.96	38.07	27.80	30	49.69	26.17	27.80
40	30.31	36.65	33.87	40	44.54	25.65	33.87
50	25.47	34.84	40.52	50	37.60	25.37	40.52
60	21.78	32.52	46.53	60	32.21	23.42	46.53
70	18.05	29.78	53.00	70	24.60	22.76	53.00
80	13.02	28.16	59.65	80	18.44	21.99	59.65
100	4.84	20.44	75.54	100	8.38	19.91	75.54
110	2.63	15.84	82.37	120	2.75	13.58	89.82
120	1.01	10.00	89.82	130	1.25	8.89	96.07
130	0.17	4.59	96.07	140	0.47	3.19	99.48



Şekil 4.33: MDLM sistemiyle D<sub>2</sub>EHPA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında, fazlardaki Pb(II) iyon derişiminin farklı ortam sıcaklıkları ile gerçekleştirilen deneyler için zamanla değişim grafikleri a) donör faz, b) organik faz, c) akseptör faz.

Pb(II) iyonlarının organik faza ekstraksiyonun zamana karşı karşı  $\ln(C_o/C_e)$  grafiği Şekil 4.34'te ve hesaplanan kinetik değerleride Tablo 4.28'da toplu olarak verilmiştir. Elde edilen verilere göre beş farklı sıcaklıklar için sırasıyla  $k_1$  değerleri (288.15, 293.15, 298.15, 303.15 ve 308.15 K)  $2.64 \times 10^{-2}$ ,  $3.65 \times 10^{-2}$ ,  $3.61 \times 10^{-2}$ ,  $2.00 \times 10^{-2}$  ve  $1.67 \times 10^{-2} \text{ dk}^{-1}$  olarak bulunmuştur. 293.15 ve 298.15 K sıcaklıklarda elde edile  $k_1$  hız sabiti birbirine çok yakın çıkmıştır.



Şekil 4.34: MDLM sistemiyle D<sub>2</sub>EHPA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında, farklı aktarım hızlarında gerçekleştirilen deneyler için oluşturulan zamana karşı ln(C<sub>0</sub>/C<sub>e</sub>) grafiği.

Tablo 4.28: D<sub>2</sub>EHPA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında farklı sıcaklıklarda yapılan deneyler için kinetik hesaplama bulguları.

T (K)	$k_1 \times 10^2$ (dk <sup>-1</sup> )	$k_2 \times 10^2$ (dk <sup>-1</sup> )	$t_{1/2}$ (dk)	$t_{max}$ (dk)	$C_{Bmax}$ (mg/L)	$J_d^{max} \times 10^3$ (dk)	$J_a^{max} \times 10^3$ (dk)
288.15	2.64	2.94	26.25	38.88	35.14	-10.24	10.24
293.15	3.65	4.09	18.98	25.85	35.03	-14.21	14.21
298.15	3.62	5.22	19.14	22.87	30.49	-15.79	15.79
303.15	2.00	2.11	34.65	48.66	36.09	-7.56	7.56
308.15	1.67	6.61	41.49	27.83	15.99	-10.50	10.50

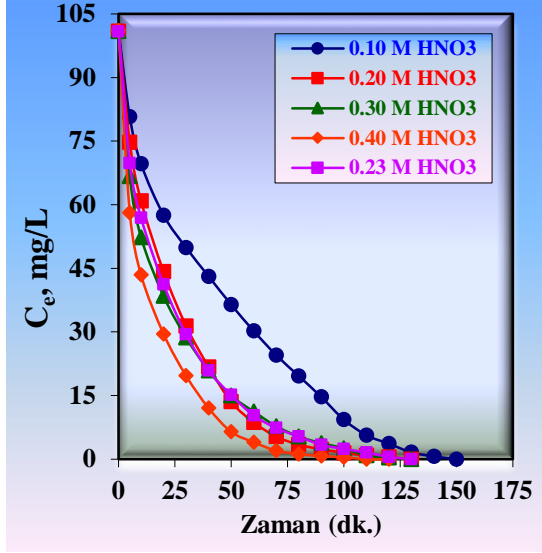
Hız sabiti  $k_2$ , maksimum membran giriş ve çıkış hızı değerleri sıcaklık 288.15 den 298.15 K'ne çıktığında artmıştır. 303.15 ve 308.15 K'de organik fazdaki ligant kompleksinin (PbR<sub>2</sub>)  $t_{max}$  ve  $C_{Bmax}$  değerlerinde bir düşüşün olduğu, gözlenmiştir. 298.15 K üzerindeki sıcaklıklarda çalışmanın gerek çözeltinin vikoze değerinin değişmesi gerekse organik fazın her iki fazın geçişte temas süresinin azalmasından kaynaklanan kinetik verilerde sapmalara neden olmaktadır. Beş farklı sıcaklıklarda çalışılan deneyler için Pb(II) iyonlarının donör fazdan akseptör faza geri alım veriminin >%98 üzerinde çıkması, uygun kinetik verilerin alınabilmesi ve ekstraksiyonu etkileyen diğer parametrelerin belirlen için optimum sıcaklık 298.15K seçilmiştir.

#### 4.3.1.2 Farklı Akseptör Faz Derişimlerinin Etkisi

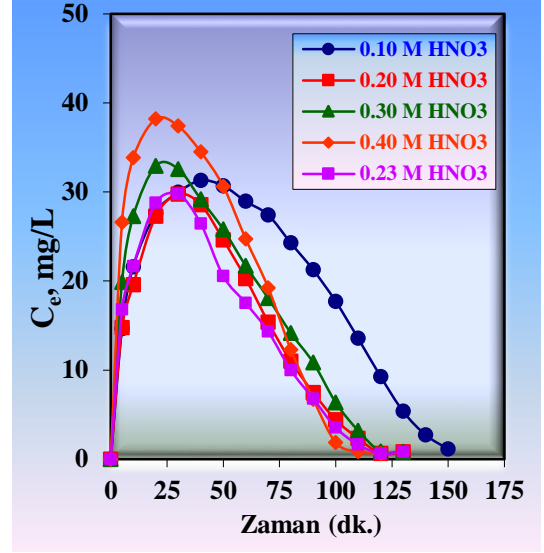
Farklı akseptör faz derişimlerinin etkisi incelenirken; donör, akseptör ve organik faz hacimleri 100 mL, donör faz başlangıç Pb(II) iyonu derişimi 100 mg/L ve pH değeri 7.00, akseptör fazda kullanılan HNO<sub>3</sub>'in derişimleri sırasıyla 0.10, 0.20, 0.23, 0.30 ve 0.40 M, organik fazdaki D<sub>2</sub>EHPA derişimi 7.50x10<sup>-3</sup> mol/L, ortam sıcaklığı 298.15 K ve peristaltik pompanın çözelti aktarım hızı 50 mL/dk olacak şekilde ayarlanarak, çalışılmıştır. Akseptör fazda farklı HNO<sub>3</sub> derişimleri kullanılarak, gerçekleştirilen deneylerde her üç fazdaki Pb(II) iyonlarının derişimlerinin zamana karşı değışim değerleri Tablo 4.29 ve Şekil 4.35 verilmiştir.

Tablo 4.29: D<sub>2</sub>EHPA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında, fazlardaki Pb(II) iyon derişiminin farklı akseptör faz derişimlerindeki zamanla değışim değerleri.

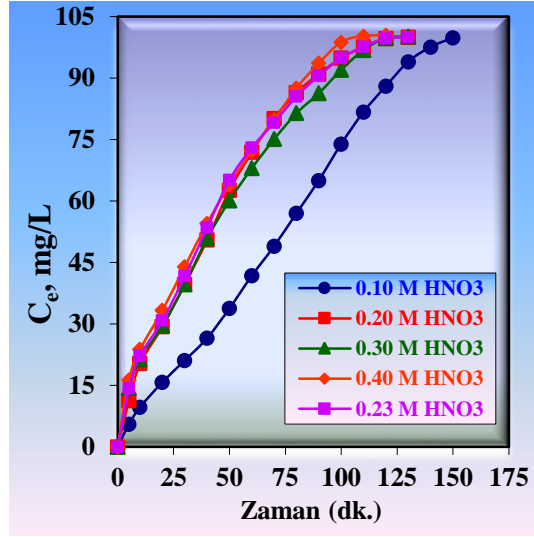
Aks. Faz HNO <sub>3</sub> : 0.10 M				Aks. Faz HNO <sub>3</sub> : 0.20 M				Aks. Faz HNO <sub>3</sub> : 0.23 M			
t (dk)	D. (mg/L)	O. (mg/L)	A. (mg/L)	t (dk)	D. (mg/L)	O. (mg/L)	A. (mg/L)	t (dk)	D. (mg/L)	O. (mg/L)	A. (mg/L)
0	100.95	0.00	0.00	0	100.95	0.00	0.00	0	100.83	0.00	0.00
5	80.75	14.66	5.54	5	74.73	14.76	11.34	5	69.78	16.80	14.25
10	69.65	21.61	9.69	10	60.91	19.58	20.34	10	56.91	21.67	22.25
20	57.54	27.63	15.78	20	44.23	27.28	29.32	20	41.23	28.79	30.81
40	43.12	31.30	26.53	40	21.76	28.57	50.50	40	20.88	26.45	53.50
60	30.23	28.96	41.76	60	8.67	20.27	71.89	60	10.31	17.52	73.00
80	19.62	24.30	57.03	80	3.42	10.98	86.43	70	7.35	14.33	79.15
100	9.32	17.73	73.90	90	2.34	7.47	91.02	80	5.31	10.00	85.52
110	5.66	13.57	81.72	100	1.53	4.4	94.90	100	2.41	3.55	94.87
120	3.65	9.28	88.02	120	0.54	0.63	99.66	110	1.58	1.63	97.62
140	0.65	2.73	97.57	130	0.00	0.83	100.00	120	0.54	0.63	99.66
150	0.00	1.13	99.82	140	0.00	0.74	100.09	130	0.00	0.83	100
Aks. Faz HNO <sub>3</sub> : 0.30 M				Aks. Faz HNO <sub>3</sub> : 0.40 M							
t (dk)	D. (mg/L)	O. (mg/L)	A. (mg/L)	t (dk)	D. (mg/L)	O. (mg/L)	A. (mg/L)				
0	100.95	0.00	0.00	0	101.07	0.00	0.00				
5	66.76	19.86	14.33	5	58.14	26.59	16.34				
10	52.34	27.27	21.34	10	43.45	33.85	23.77				
20	38.46	32.93	29.56	20	29.54	38.20	33.33				
40	20.88	29.18	50.89	40	12.03	34.50	54.54				
60	11.22	21.71	68.02	60	4.00	24.72	72.35				
80	5.33	14.17	81.45	80	1.22	12.30	87.55				
100	2.56	6.35	92.04	100	0.45	1.86	98.76				
120	0.33	0.86	99.76	110	0.00	0.84	100.23				
130	0.00	0.83	100.12	120	0.00	0.62	100.45				



a)



b)

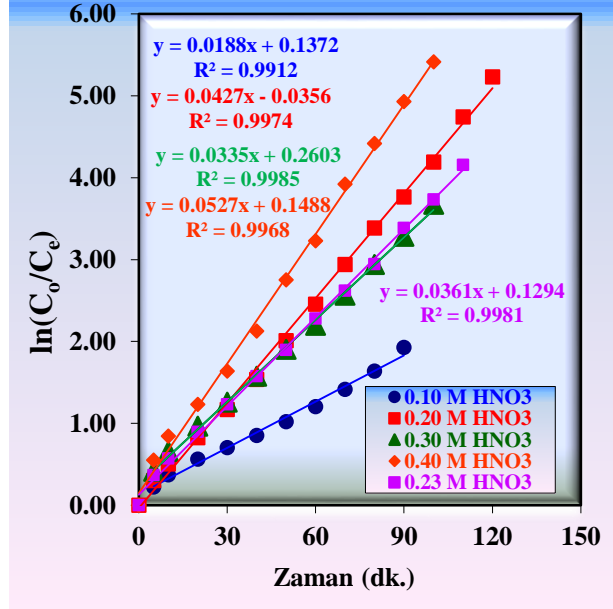


c)

Şekil 4.35: MDLM sistemiyle D<sub>2</sub>EHPA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında, fazlardaki Pb(II) iyon derişiminin farklı akseptör faz derişimleri ile gerçekleştirilen deneyler için zamanla değişim grafikleri .

Tablo 4.29 ve Şekil 4.335'den görüldüğü üzere akseptör fazda beş farklı HNO<sub>3</sub> asit derişimi (0.10 0.20, 0.23, 0.30 ve 0.40) ile çalışılan deneyler için Pb(II) iyonlarının donör fazdan akseptör faza geçiş verimleri sırasıyla 98.88, 98.65, 98.77, 98.79 ve %98.82 olarak bulunmuştur. Akseptör fazı için beş farklı nitrik asit ile organik fazdan Pb(II) iyonlarının geri alım alım süreleri 150, 140, 130, 130, 120 dk arasında değiştiği ve nitrik asidin derişime bağlı olarak artan derişimlerde geri alım süresinin azaldığı tespit edilmiştir.

Pb(II) iyonlarının donör fazdan organik faza ekstraksiyonun zamana karşı karşı  $\ln(C_o/C_e)$  grafiği Şekil 4.36'da ve diğer hesaplanan kinetik değerleride Tablo 4.30'da verilmiştir.



Şekil 4.36: Farklı akseptör faz derişimlerini kullanarak gerçekleştirilen deneyler için oluşturulan zamana karşı  $\ln(C_o/C_e)$  grafiği.

Farklı akseptör faz derişimlerini kullanarak, yapılan deneysel işlemler sonucunda elde edilen verilerden Pb(II) iyonlarının donör fazdan organik faza ekstraksiyonda hız sabiti  $k_1$  verileri, zamana karşı oluşturulan  $\ln C_o/C_e$  değerlerinin grafiğe geçirilerek doğruların eğiminden hesaplanmıştır. Beş farklı HNO<sub>3</sub> derişimi için sırasıyla  $k_1$  değerleri  $1.88 \times 10^{-2}$  (0.10 M HNO<sub>3</sub>)  $4.27 \times 10^{-2}$  (0.20 M HNO<sub>3</sub>),  $3.61 \times 10^{-2}$  (0.23 M HNO<sub>3</sub>)  $3.35 \times 10^{-2}$  (0.30 M HNO<sub>3</sub>) ve  $5.27 \times 10^{-2} \text{ dk}^{-1}$  (0.40 M HNO<sub>3</sub>) olarak bulunmuştur.

Tablo 4.30: D<sub>2</sub>EHPA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında farklı derişimlerdeki akseptör fazlar ile yapılan deneyler için kinetik hesaplama bulguları.

HNO <sub>3</sub> Kons. (M)	$k_1 \times 10^2$ (dk <sup>-1</sup> )	$k_2 \times 10^2$ (dk <sup>-1</sup> )	$t_{1/2}$ (dk)	$t_{\max}$ (dk)	$C_{B\max}$ (mg/L)	$J_d^{\max} \times 10^3$ (dk)	$J_a^{\max} \times 10^3$ (dk)
0.10	1.88	2.30	36.86	47.99	33.45	-7.63	7.63
0.20	4.27	5.08	16.22	21.45	33.97	-17.09	17.09
0.23	3.61	5.22	19.19	22.90	30.49	-15.80	15.80
0.30	3.35	3.99	20.68	27.33	33.96	-13.41	13.41
0.40	5.27	4.21	13.14	21.17	41.40	-17.27	17.27



Tablo 4.30’da verilen değerlere bakıldığında artan asit derişimine bağlı olarak elde edilen kinetik verilerinin aralarında düzgün azalma ve artma şeklinde bir korelasyon olmadığı görülmektedir.

Literatürde Pb(II) iyonlarının sıvı membran sistemi ile gerçekleştirilen transport çalışmalarına bakıldığında akseptör faz çözeltisi olarak seyreltik HNO<sub>3</sub> çözeltisi kullanılmıştır. Yaptığımız çalışmaya benzer bir çalışmayı Benomar ve ark., 2011 yılında yapmışlar ve yaptıkları çalışmada akseptör fazdaki HNO<sub>3</sub>’in derişimi 0.23 olarak, ekstraksiyon yüzdesini %93.80 olarak bulmuşlardır. (Benomar ve diğ., 2011).

Pb(II) iyonlarının sürekli ekstraksiyon çalışmalarımızda elde edilen verilere ve literatürde yapılan çalışmayı da dikkate alarak, bir sonraki deneysel işlemlerde optimum koşulları belirlemek için akseptör fazın derişiminin 0.30 M HNO<sub>3</sub> olarak kullanılmasına karar verilmiştir.

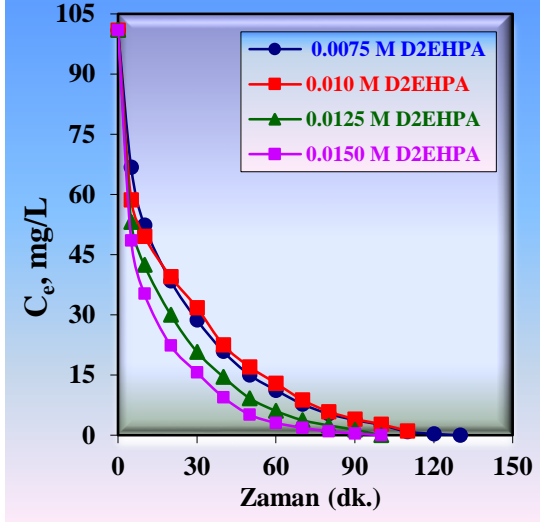
#### **4.3.1.3 Taşıyıcı Ligant Derişiminin Etkisi**

MDLM sistemiyle Pb(II) iyonları donör fazdan akseptör faza taşınmasında kerozen D<sub>2</sub>EHPA’nın farklı derişimleri hazırlanmıştır. Farklı D<sub>2</sub>EHPA derişiminin etkisinin incelenmesinde; donör, akseptör ve organik faz hacimleri 100 mL, donör faz başlangıç Pb(II) iyonu derişimi 100 mg/L, donör faz pH’sı 7.00, akseptör fazdaki HNO<sub>3</sub> derişimi 0.30 M, organik fazdaki D<sub>2</sub>EHPA derişimleri  $7.50 \times 10^{-3}$ ,  $1.00 \times 10^{-2}$ ,  $1.25 \times 10^{-2}$  ve  $1.50 \times 10^{-2}$  M, ortam sıcaklığı 298.15 K ve peristaltik pompanın çözelti aktarım hızı 50 mL/dk olacak şekilde ayarlanarak çalışılmıştır. Belirtilen şartlarda çalıştırılan sürekli ekstraksiyon sistemi kullanılmış ve organik fazdaki dört farklı D<sub>2</sub>EHPA derişiminin zamanla değişim değerleri incelenmiştir. Farklı ligant derişimleri kullanılarak, Pb(II) iyonlarının derişimlerinin zamana karşı oluşturulan veriler Tablo 4.31’de ve Pb(II) iyonlarının derişimlerinin zamana karşı oluşturulan grafikleri de Şekil 4.37’de verilmiştir.

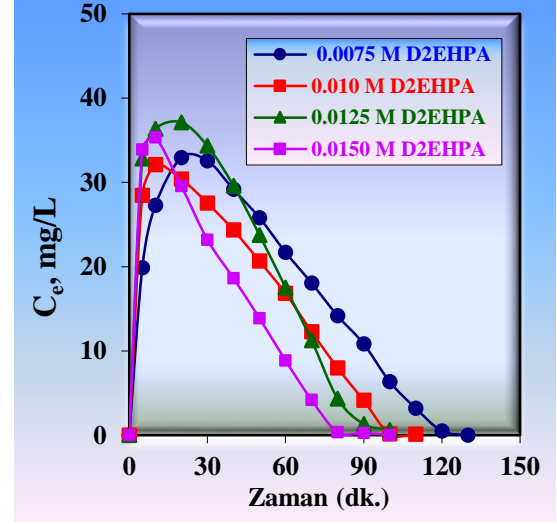
Tablo 4.31: Farklı derişimlerde hazırlanan organik fazlarda Pb(II) iyonlarının her üç fazdaki derişimlerinin zamanla değişim değerleri.

<b>7.50x10<sup>-3</sup> M D<sub>2</sub>EHPA</b>				<b>1.00x10<sup>-2</sup> M D<sub>2</sub>EHPA</b>			
<b>t</b>	<b>D.</b>	<b>O.</b>	<b>A.</b>	<b>t</b>	<b>D. (mg/L)</b>	<b>O.</b>	<b>A.</b>
<b>(dk)</b>	<b>(mg/L)</b>	<b>(mg/L)</b>	<b>(mg/L)</b>	<b>(dk)</b>	<b>(mg/L)</b>	<b>(mg/L)</b>	<b>(mg/L)</b>
0	100.95	0.00	0.00	0	100.89	0.00	0
5	66.76	19.86	14.33	5	58.68	28.46	13.75
10	52.34	27.27	21.34	10	49.52	32.12	19.25
20	38.46	32.93	29.56	20	39.48	30.39	31.02
30	28.71	32.57	39.67	30	31.78	27.55	41.56
40	20.88	29.18	50.89	40	22.52	24.35	54.02
50	15.02	25.80	60.13	50	17.02	20.66	63.21
60	11.22	21.71	68.02	60	12.94	16.83	71.12
80	5.33	14.17	81.45	70	8.81	12.29	79.79
100	2.56	6.35	92.04	80	5.88	7.99	87.02
110	0.88	3.20	96.87	90	4.02	4.13	92.74
120	0.33	0.51	100.11	100	2.72	0.15	98.02
130	0.00	0.00	100.51	110	1.02	0.12	99.75
<b>1.25x10<sup>-2</sup> M D<sub>2</sub>EHPA</b>				<b>1.50x10<sup>-2</sup> M D<sub>2</sub>EHPA</b>			
<b>t</b>	<b>D.</b>	<b>O.</b>	<b>A.</b>	<b>t</b>	<b>D.</b>	<b>O. (mg/L)</b>	<b>A.</b>
<b>(dk)</b>	<b>(mg/L)</b>	<b>(mg/L)</b>	<b>(mg/L)</b>	<b>(dk)</b>	<b>(mg/L)</b>	<b>(mg/L)</b>	<b>(mg/L)</b>
0	101.01	0.00	0.00	0	100.95	0.00	0.00
5	53.14	32.83	15.04	5	48.52	33.91	18.52
10	42.42	36.36	22.23	10	35.25	35.35	30.35
20	30.05	37.12	33.84	20	22.36	29.57	49.02
30	20.78	34.33	45.90	30	15.62	23.19	62.14
40	14.55	29.61	56.85	40	9.47	18.63	72.85
50	9.23	23.76	68.02	50	5.12	13.87	81.96
60	6.05	17.52	77.44	60	3.07	8.86	89.02
70	3.75	11.24	86.02	70	1.87	4.17	94.91
80	2.45	4.33	94.23	80	0.95	0.35	99.65
90	1.35	1.32	98.34	90	0.44	0.27	100.24
100	0.00	0.63	99.71	100	0.00	0.00	0.00

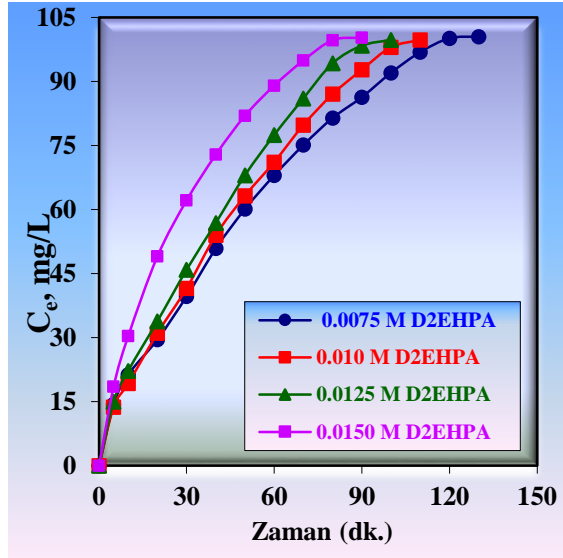
Tablo 4.31 ve Şekil 4.37'den görüldüğü üzere organik fazda dört farklı D<sub>2</sub>EHPA derişimleri (7.50x10<sup>-3</sup>, 1.00x10<sup>-3</sup>, 1.25x10<sup>-2</sup>ve 1.50x10<sup>-2</sup>) ile çalışılan deneyler için Pb(II) iyonlarının donör fazdan akseptör faza geçiş yüzdeleri sırasıyla 99.17, 98.77, 98.71 ve %98.74 şeklinde olduğu bulunmuştur. Organik faz için D<sub>2</sub>EHPA derişimleri ile organik fazdan Pb(II) iyonlarının geri alım alım süreleri ([D<sub>2</sub>EHPA]: 7.50x10<sup>-3</sup>, 1.00x10<sup>-2</sup>, 1.25x10<sup>-2</sup>, ve 1.50x10<sup>-2</sup> M) sırasıyla 130, 110, 100, 90 dk olduğu görülmektedir. D<sub>2</sub>EHPA konsantrasyonu artıkça ekstraksiyon süresinin azalmıştır. Taşıyıcı ligant derişiminin artması ile ekstraksiyon süresinin kısılması beklenen bir durumdur.



a)



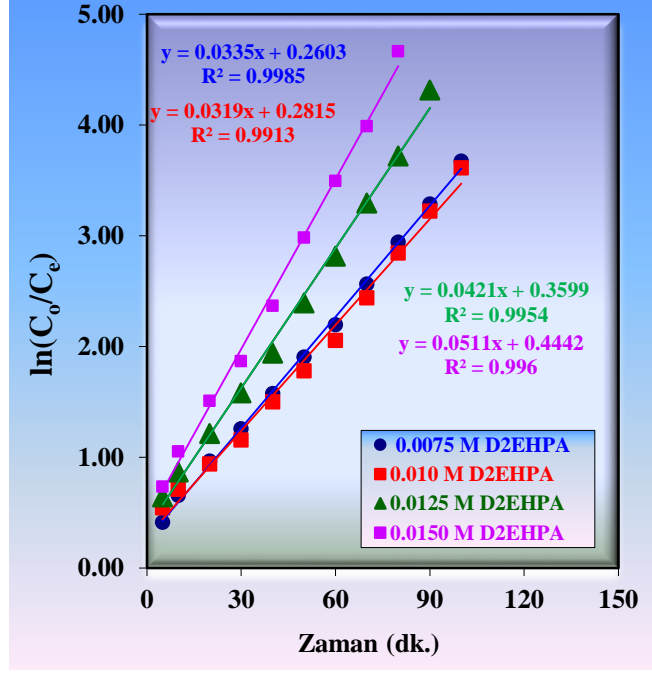
b)



c)

Şekil 4.37: Fazlardaki Pb(II) iyon derişiminin farklı organik faz derişimleri ile gerçekleştirilen deneyler için zamanla değişim grafikleri a) donör faz, b) organik faz, c) akseptör faz.

Organik fazdaki taşıyıcı ligant D<sub>2</sub>EHPA'nın farklı derişimlerdeki çözeltileri ile gerçekleştirilen deneysel işlemlerinde Pb(II) iyonlarının donör fazdan organik faza ekstraksiyonunda değişim değerlerinin zamana karşı ln(C<sub>o</sub>/C<sub>e</sub>) grafiği Şekil 4.38'de ve elde edilen bulgulardan da hesaplanan kinetik veriler Tablo 4.32'de verilmiştir.



Şekil 4.38: Sürekli ekstraksiyon çalışmalarında, farklı organik faz derişimlerinde gerçekleştirilen deneyler için oluşturulan zamana karşı  $\ln(C_0/C_e)$  grafiği.

Tablo 4.32: D<sub>2</sub>EHPA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında farklı derişimlerdeki organik fazlar ile yapılan deneyler için kinetik hesaplama bulguları

D <sub>2</sub> EHPA Kons. (M)	$k_1 \times 10^2$ (dk <sup>-1</sup> )	$k_2 \times 10^2$ (dk <sup>-1</sup> )	$t_{1/2}$ (dk)	$t_{max}$ (dk)	$C_{Bmax}$ (mg/L)	$J_d^{max} \times 10^3$ (dk)	$J_a^{max} \times 10^3$ (dk)
$7.50 \times 10^{-3}$	3.35	3.98	20.68	27.33	33.96	-13.41	13.41
$1.00 \times 10^{-2}$	3.19	6.45	21.72	21.59	25.05	-16.02	16.02
$1.25 \times 10^{-2}$	4.21	4.17	16.46	23.86	37.33	-15.42	15.42
$1.50 \times 10^{-2}$	5.11	5.83	13.56	18.31	34.71	-20.05	20.05

Şekil 4.40'da elde edilen verilere göre dört farklı D<sub>2</sub>EHPA derişimleri için ([D<sub>2</sub>EHPA]:  $7.50 \times 10^{-3}$ ,  $1.00 \times 10^{-2}$ ,  $1.25 \times 10^{-2}$ , ve  $1.50 \times 10^{-2}$  M) hesaplan hız sabiti  $k_1$  değerleri  $3.35 \times 10^{-2}$ ,  $3.19 \times 10^{-2}$ ,  $4.21 \times 10^{-2}$  ve  $5.11 \times 10^{-2}$  dk<sup>-1</sup> olarak bulunmuştur. Elde edilen bu doğruların R<sup>2</sup> değerleri bire oldukça yakındır. D<sub>2</sub>EHPA'nın konsantrasyonu arttıkça Maksimum membran giriş ve çıkış hızlarının ( $1.25 \times 10^{-2}$  M) değeri de artmıştır. Tablodan görüldüğü üzere  $1.00$  M D<sub>2</sub>EHPA ile çalışıldığında elde edilen kinetik verilerde sapmaların olduğu ve bu sapmaların deneysel işlemlerden veya kişisel hatalardan kaynaklanmış olabilir.

Elde edilen bu sonuçlara göre Pb(II) iyonlarının ekstraksiyon veriminin >%98 üzerinde çıkması ve organik fazda kullanılan D<sub>2</sub>EHPA derişimleri düşük konsantrasyonlarda bile çalışılabileceği görülmektedir. D<sub>2</sub>EHPA derişimi bundan sonraki çalışmalar için  $1.50 \times 10^{-2}$  M olarak çalışılmasına karar verilmiştir.

Deneysel olarak yaptığımız çalışmalar sonucunda elde ettiğimiz verilerin literatürde diğer araştırmacıların sonuçlarıyla karşılaştırılması aşağıda verilmiştir.

Suren ve diğ., (2012), benzer olarak Pb(II) iyonlarının HFSLM sistemi ile Pb(II) iyonlarının ekstraksiyonu üzerine çalışmışlar ve organik ligant olarak optimum koşullarda 0.030 M D<sub>2</sub>EHPA kullanarak en iyi sonuçları elde etmişlerdir.

Minhas ve diğ., (2010), Pb(II) iyonlarının hacimli sıvı membran tekniği ile organik ligant olarak calix[6]arene hexaester kullanarak taşımışlardır. Çalışmada çözücü türü, organik taşıyıcı derişimi, sıcaklık ve karıştırma hızı parametrelerinin Pb(II) iyonlarının taşınması üzerine etkileri incelenmiştir. Çözeltilerin membrana giriş hız sabitleri ve membrandan çıkış hız sabitleri organik taşıyıcı konsantrasyonu ve karıştırma hızı arttıkça artarken sıcaklık artışıyla azaldığını gözlemlemişlerdir. Çalışılan ortamda Pb(II) iyonlarının ekstraksiyon verimini %80.10 olarak bulmuşlardır.

Kazemi ve diğ., 2005, Pb(II) iyonlarının BLM yöntemiyle organik taşıyıcı olarak benzylaza-12-crown-4 ve oleik asit kullanılarak, seçimli giderimi üzerine çalışmışlardır. Akseptör fazda S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> iyonlarının varlığında %95 verimle Pb(II) iyonlarını 150 dakikada taşındığını gözlemişlerdir.

Sabry ve diğ., (2007), Pb(II) iyonlarının taşınımı için organik taşıyıcı olarak D<sub>2</sub>EHPA, emulsifier olarak Span 80 ve sıyırıcı olarak sülfürik asit kullanmışlardır. ELM sistemin kararlılığını ve Pb(II) giderimini etkileyen parametreler için emülsifikasyon hızını 1000 to 3000 rpm, emülsifikasyon zamanını 5 ile 30 dakika arasında ve yüzey aktif madde konsantrasyonu 2.00-%12.00 v/v tutarak gerçekleştirmişlerdir. Bu optimum koşullarda Pb(II) iyonlarını %99-99.50 verimle ekrakte etmişlerdir.

Akhond ve diğ., 1997, sıvı membran tekniği ile Pb(II) iyonlarının seçici giderimini organik taşıyıcı olarak aza-18-crown-6 and palmitik asit kullanarak yapmışlardır. Çalışmaları sonucunda Pb(II) iyonlarını %89.1 verimle taşımışlar ve sıvı membranın ve akseptör fazın doğasının ve kompozisyonunun taşıma üzerine önemli etkisinin olduğunu tespit etmişlerdir.

Khaoya ve diğ., (2012), Pb(II) iyonlarını batarya sanayisinde kullanılan atık sularından HFSLM yöntemi ile gidermişlerdir. Organik taşıyıcı olarak D<sub>2</sub>EHPA kullanılmış ve en iyi ekstraksiyon verimini 0.120 M D<sub>2</sub>EHPA ile elde etmişlerdir.

Literatürlerden de görüldüğü gibi diğer benzer çalışmalarda, Pb(II) iyonlarının ekstraksiyonu için organik taşıyıcı olarak 3.00x10<sup>-2</sup> M, 7.00x10<sup>-2</sup> M ve 1.20x10<sup>-1</sup> M D<sub>2</sub>EHPA kullanılmıştır (Benomar ve diğ., 2012; Khaoya ve diğ., 2012; Suren ve diğ.,2012). MDLM sistemi ile yapılan çalışmamızda ise 1.50x10<sup>-2</sup> M D<sub>2</sub>EHPA ile >%98 verimle Pb(II) iyonları taşınmıştır. Bu durum MDLM sisteminin diğer sistemlere göre daha ekonomik (daha az organik taşıyıcı ile daha yüksek verim) olduğunu göstermektedir.

#### 4.3.1.4 Farklı pH'lardaki Donör Fazın Etkisi

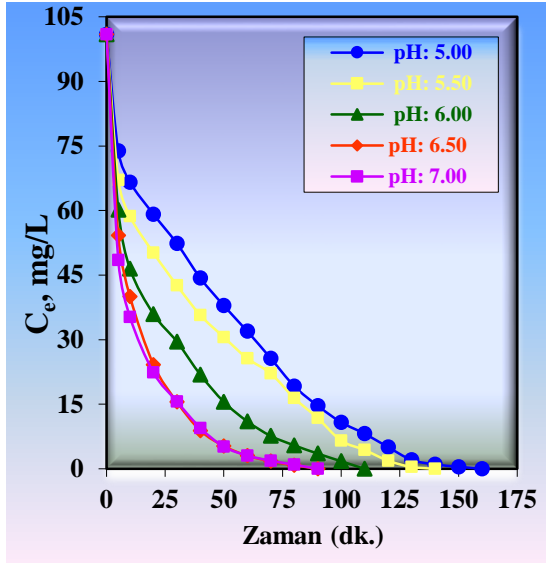
Pb(II) iyonlarının taşınımı üzerine farklı pH'ların etkisi incelenirken; donör, akseptör ve organik faz hacimleri 100 mL, donör faz başlangıç Pb(II) iyonu derişimi 100 mg/L, pH değerleri ise 5.00, 5.50, 6.00, 6.50 ve 7.00, akseptör faz derişimi 0.30 M HNO<sub>3</sub>, organik fazdaki D<sub>2</sub>EHPA derişimi 1.5x10<sup>-2</sup> mol/L, ortam sıcaklığı 298.15 K ve peristaltik pompanın çözelti aktarım hızı 50 mL/dk olacak şekilde ayarlanarak çalışılmıştır. Farklı pH'larda gerçekleştirilen deneylerden elde edilen veriler kullanılarak, oluşturulan Tablo 4.33'de, her üç fazdaki Pb(II) iyonlarının zamanla değişim değerleri ve Şekil 4.39'de ise farklı pH'larda gerçekleştirilen deneyler için üç fazdaki Pb(II) iyonlarının derişimlerinin değişiminin zamana karşı oluşturulan grafikleri verilmiştir. Farklı pH'lardaki donör fazdan Pb(II) iyonlarının organik faza ekstraksiyonunda zamanla azalan Pb(II) iyonlarının derişimleri hesaplanmış ve her bir pH aralığı için zamana karşı ln(C<sub>0</sub>/C<sub>e</sub>) değişim grafiği Şekil 4.40'da verilmiştir.

Tablo 4.33 ve Şekil 4.40'dan görüldüğü üzere organik fazda beş farklı pH'ta (5.0, 5.5, 6.0, 6.5 ve 7.0) çalışılan deneyler için Pb(II) iyonlarının donör fazdan akseptör faza geçiş yüzdeleri artan pH'larda sırasıyla 98.71, 98.83, 98.94, 98.77 ve %98.40 şeklindedir. Çalışılan herbir pH aralıklarında elde edilen geri alım verimleri %98 üzerindedir. Akseptör faz tarafından Pb(II) iyonlarının geri alım süreleri ise sırasıyla (5.00, 5.50, 6.00, 6.50 ve 7.00) 160, 140, 110, 90 ve 90 dk olarak bulunmuştur. Özellikle nötrale yakın pH aralıklarında da verimim yüksek çıkması ve

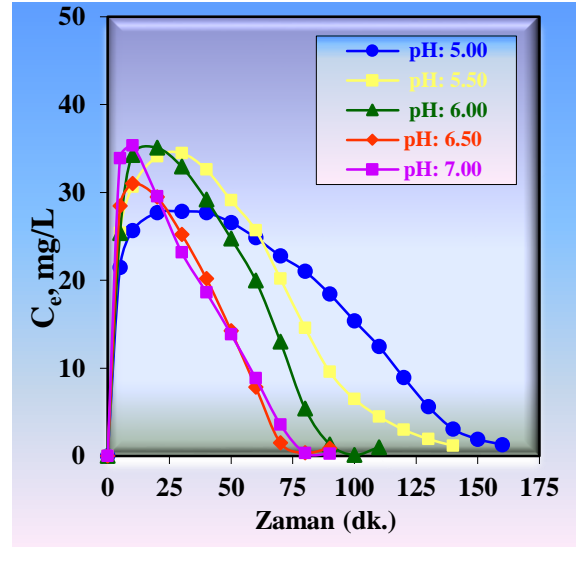
geri alım süresinin kısa olması dikkat çekicidir. Benomar ve ark (2011), Pb(II) iyonlarının ekstraksiyonunda donör fazın pH'sını 4.70'e ayarlamak için (CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>/CH<sub>3</sub>COOH) tamponu kullanmışlardır ve Pb(II) iyonların geri alım verimini %93.80 olarak bulmuşlardır.

Tablo 4.33: MDLM ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında farklı pH'larında hazırlanan donör Fazın zamanla değişim değerleri.

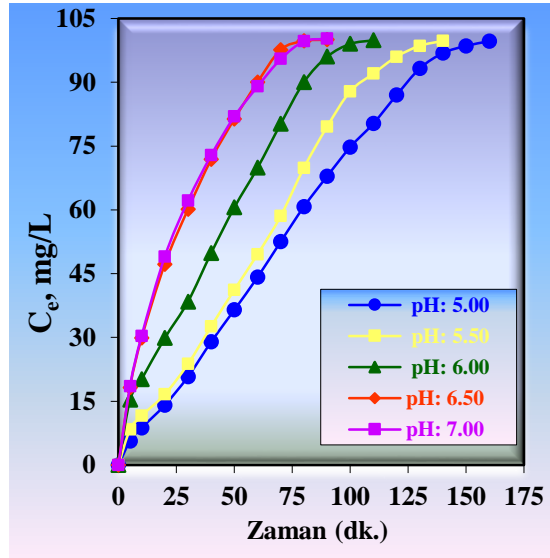
pH: 5.00				pH: 5.50				pH: 6.00			
t (dk)	D. (mg/L)	O. (mg/L)	A. (mg/L)	t (dk)	D. (mg/L)	O. (mg/L)	A. (mg/L)	t (dk)	D. (mg/L)	O. (mg/L)	A. (mg/L)
0	100.95	0.00	0.00	0	100.89	0.00	0.00	0	100.95	0	100.95
5	73.83	21.46	5.66	5	67.12	25.41	8.36	5	60.18	5	60.18
10	66.58	25.65	8.72	10	58.65	30.66	11.58	10	46.47	10	46.47
20	59.15	27.70	14.10	20	50.17	34.11	16.61	20	35.95	20	35.95
30	52.33	27.84	20.78	30	42.64	34.49	23.76	30	29.54	30	29.54
40	44.30	27.69	28.96	40	35.69	32.60	32.60	40	21.86	40	21.86
50	37.90	26.58	36.47	50	30.59	29.11	41.19	50	15.56	50	15.56
60	31.95	24.84	44.16	60	25.66	25.71	49.52	60	11.02	60	11.02
70	25.64	22.78	52.53	70	22.15	20.20	58.54	80	5.45	80	5.45
80	19.19	21.02	60.74	80	16.44	14.60	69.85	100	1.75	100	1.75
100	10.80	15.40	74.75	90	11.79	9.58	79.52	110	0.00	110	0.00
120	5.02	8.94	86.99	100	6.55	6.49	87.85				
130	2.07	5.63	93.25	110	4.37	4.50	92.02				
140	1.01	3.08	96.86	120	1.89	3.00	96.00				
150	0.47	1.92	98.56	130	0.41	1.93	98.55				
160	0.00	1.30	99.65	140	0.00	1.18	99.71				
pH: 6.50				pH: 7.00							
t (dk)	D. (mg/L)	O. (mg/L)	A. (mg/L)	t (dk)	D. (mg/L)	O. (mg/L)	A. (mg/L)				
0	100.95	0.00	0.00	0	100.95	0.00	0.00				
5	54.18	28.47	18.24	5	48.52	33.91	18.52				
10	40.02	31.03	29.84	10	35.25	35.35	30.35				
20	24.20	29.47	47.22	20	22.36	29.57	49.02				
30	15.53	25.24	60.12	30	15.62	23.19	62.14				
40	8.85	20.19	71.85	40	9.47	18.63	72.85				
50	5.28	14.25	81.36	50	5.12	13.87	81.96				
60	3.02	7.85	90.02	60	3.07	8.86	89.02				
70	1.75	1.50	97.64	70	1.87	3.59	95.49				
80	0.82	0.36	99.71	80	0.95	0.35	99.65				
90	0.00	0.88	100.01	90	0.00	0.27	100.24				



a)



b)



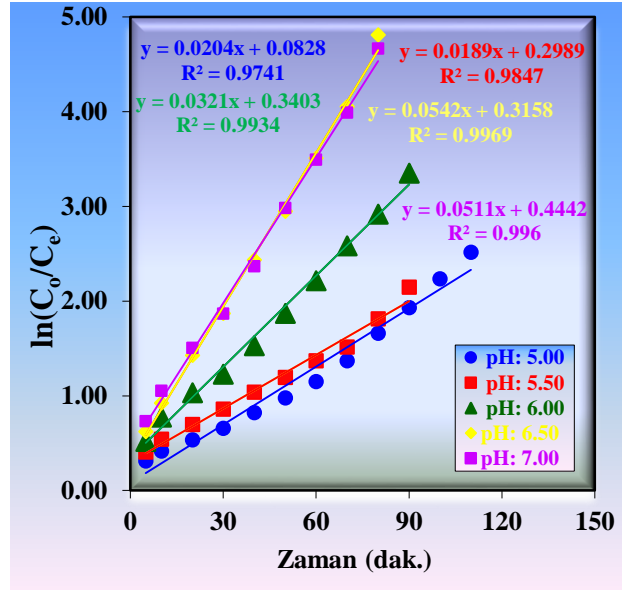
c)

Şekil 4.39: MDLM sistemiyle D<sub>2</sub>EHPA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında fazlardaki Pb(II) iyon derişiminin farklı donör faz pH'ları ile gerçekleştirilen deneyler için zamanla değişim grafikleri a) donör faz, b) organik faz, c) akseptör faz.

Pb(II) iyonların donör fazdan ekstraksiyonunda beş farklı pH aralığında hesaplanan  $k_1$  değerleri (5.00, 5.50, 6.00, 6.50 ve 7.00) sırasıyla  $2.04 \times 10^{-2}$ ,  $1.89 \times 10^{-2}$ ,  $4.21 \times 10^{-2}$ ,  $5.42 \times 10^{-2}$  ve  $5.11 \times 10^{-2} \text{ dk}^{-1}$  olarak bulunmuştur. pH değeri artıka maksimum membran giriş ve çıkış hızlarında bir artışın olduğu görölmektedir.



Özellikle pH 5.00 ve 5.50’de yarılanma süresi ve  $t_{max}$  değerleri birbirine yakın iken daha yüksek pH değerlerinde ise daha küçük değerlerde çıkmıştır.



Şekil 4.40: MDLM sistemiyle D<sub>2</sub>EHPA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında, farklı donör faz pH’larında gerçekleştirilen deneyler için oluşturulan zamana karşı  $\ln(C_0/C_e)$  grafiği.

Tablo 4.34: D<sub>2</sub>EHPA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında farklı pH’lardaki donör fazlar ile yapılan deneyler için kinetik hesaplama bulguları.

pH	$k_1 \times 10^2$ (dk <sup>-1</sup> )	$k_2 \times 10^2$ (dk <sup>-1</sup> )	$t_{1/2}$ (dk)	$t_{max}$ (dk)	$C_{Bmax}$ (mg/L)	$J_a^{max} \times 10^3$ (dk)	$J_a^{max} \times 10^3$ (dk)
5.00	2.04	4.06	33.97	30.00	29.84	-10.18	10.18
5.50	1.89	4.80	36.66	30.00	34.49	-10.32	10.32
6.00	4.21	4.17	16.46	20.00	35.09	-15.50	15.50
6.50	5.42	6.36	12.78	17.01	34.21	-21.55	21.55
7.00	5.11	5.52	13.56	18.82	35.70	-19.53	19.53

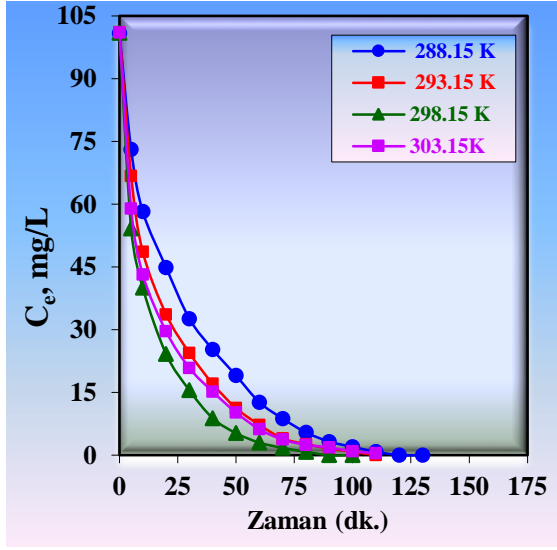
Tablo 4.33 ve Şekil 4.39’den görüldüğü üzere donör fazın beş farklı pH’da çalışılan deneyler için Pb(II) iyonlarının donör fazdan akseptör faza geçiş süresi pH 6.50 ile 7.00’de birbirine yakın çıkmıştır. Bu sonuçlara göre Pb(II) iyonlarının ekstraksiyon veriminin >%98 üzerinde çıkması ve akseptör fazda kullanılan 0.30 M HNO<sub>3</sub>’in geri alım reaktifi olarak kullanımının uygun olduğu, donör fazın nötrale yakın pH’larda çalışılabileceği görülmektedir. Bir sonraki çalışmada donör fazın pH değerini 6.50 olarak çalışılmasına karar verilmiştir. Bunun sebebi, yüksek verimlilik, daha kısa ekstraksiyon süresi, daha yüksek hız sabiti, daha küçük  $R_m^{max}$  ve  $t_{max}$  değerleridir. Çünkü pH 7.00 ve 7.00 değerinden büyük pH değerlerinde Pb(II) iyonlarının hidroksitleri halinde çökeltme riski nedeniyle optimum pH değeri olarak alınmamıştır.

#### 4.3.1.5 Donör Fazın pH'sı 6.50 İken Ortam Sıcaklığının Etkisi

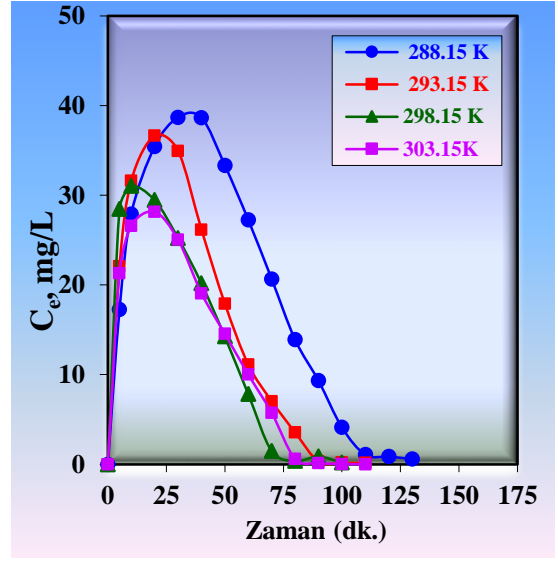
Donör faz çözeltisinin pH değeri 6.50'de Pb(II) iyonlarının taşınımında ortam sıcaklık etkisini incelenirken; donör, akseptör ve organik faz hacimleri 100 mL, donör faz başlangıç Pb(II) derişimi 100 mg/L, donör fazın pH'ı tampon çözelti ile 6.50, organik fazdaki D<sub>2</sub>EHPA derişimi 1.50x10<sup>-2</sup> mol/L ve peristaltik pompanın çözelti aktarım hızı 50mL/dk olacak şekilde ayarlanarak çalışılmıştır. Bu şartlarda çalıştırılan sürekli ekstraksiyon sistemi kullanılarak, dört farklı sıcaklık için (288.15, 293.15, 298.15 ve 303.15 K) sulu ve organik fazlardaki Pb(II) iyonlarının konsantrasyonlarının zamanla değişimi incelenmiştir. Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneylerden elde edilen veriler kullanılarak oluşturulan Tablo 4.35'de her üç fazdaki Pb(II) iyonlarının zamanla değişim değerleri görülmektedir. Şekil 4.41'de ise farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneyler için üç fazdaki Pb(II) iyonlarının derişimlerinin değişiminin zamana karşı oluşturulan grafikleri verilmiştir.

Tablo 4.35: D<sub>2</sub>EHPA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında fazlardaki Pb(II) iyon derişiminin farklı sıcaklıklarda zamanla değişim değerleri.

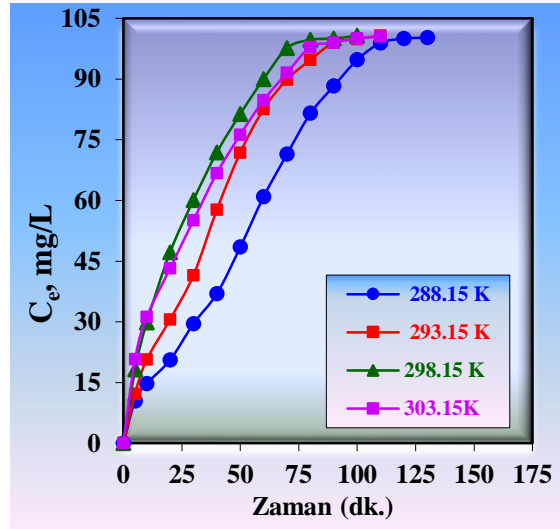
T: 288.15 K				T: 293.15 K			
t (dk)	D. (mg/L)	O. (mg/L)	A. (mg/L)	t (dk)	D. (mg/L)	O. (mg/L)	A. (mg/L)
0	100.89	0.00	0.00	0	101.07	0.00	0.00
5	73.11	17.26	10.52	5	66.74	22.08	12.25
10	58.25	27.89	14.75	10	48.62	31.60	20.67
20	44.88	35.43	20.58	20	33.65	36.65	30.59
30	32.62	38.69	29.58	30	24.42	34.94	41.53
40	25.27	38.64	36.98	40	17.06	26.15	57.68
60	12.66	27.25	60.98	60	7.24	11.11	82.54
80	5.44	13.89	81.56	80	2.62	3.55	94.72
100	1.98	4.12	94.79	90	1.60	0.31	98.98
120	0.00	0.87	100.02	100	0.80	0.18	99.91
130	0.00	0.60	100.29	110	0.00	0.17	100.72
T: 298.15 K				T: 303.15 K			
t (dk)	D. (mg/L)	O. (mg/L)	A. (mg/L)	t (dk)	D. (mg/L)	O. (mg/L)	A. (mg/L)
0	100.95	0.00	0.00	0	101.01	0.00	0.00
5	54.18	28.47	18.24	5	58.96	21.28	20.77
10	40.02	31.03	29.84	10	43.21	26.58	31.22
20	24.20	29.47	47.22	20	29.62	28.15	43.24
30	15.53	25.24	60.12	30	20.86	25.04	55.11
40	8.85	20.19	71.85	40	15.21	19.06	66.74
50	5.28	14.25	81.36	50	10.22	14.54	76.25
60	3.02	7.85	90.02	60	6.24	10.00	84.77
80	0.82	0.36	99.71	80	2.51	0.59	97.91
90	0.00	0.88	100.01	100	0.97	0.03	100.01
100	0.00	0.21	100.74	110	0.49	0.00	100.52



a)



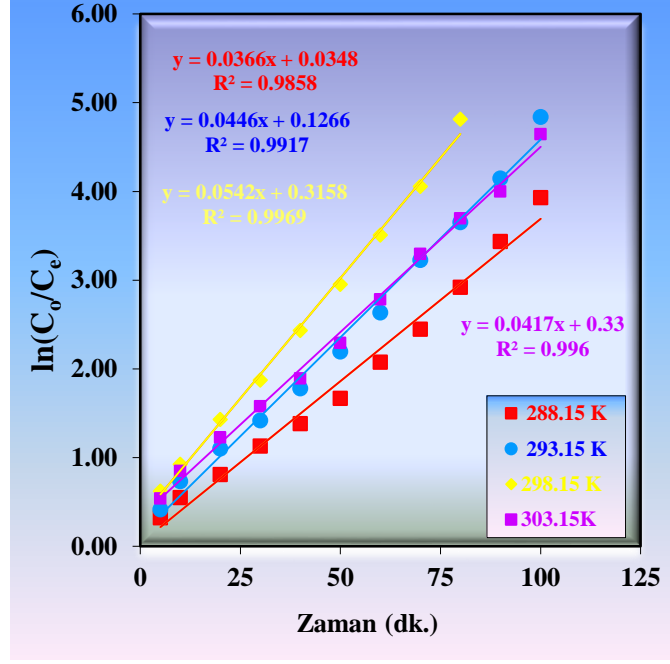
b)



c)

Şekil 4.41: MDLM sistemiyle D<sub>2</sub>EHPA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında, fazlardaki Pb(II) iyon derişiminin farklı ortam sıcaklıkları ile gerçekleştirilen deneyler için zamanla değişim grafikleri a) donör faz, b) organik faz, c) akseptör faz.

Tablo 4.36 ve Şekil 4.42'den görüldüğü üzere çalışılan dört sıcaklık (288.15, 293.15, 298.15 ve 303.15K) için Pb(II) iyonlarının donör fazdan akseptör faza transport verimleri sırasıyla 98.87, 98.82, 98.77 ve %98.76 olarak bulunmuştur. Akseptör faza geri alım süreleri ise sırasıyla 130, 110, 100 ve 110 olarak gerçekleşmiştir.



Şekil 4.42: MDLM sistemiyle D2EHPA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında, farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneyler için oluşturulan zamana karşı  $\ln(C_0/C_e)$  grafiği.

Pb(II) iyonlarının farklı sıcaklık aralıklarında gerçekleştirilen ekstraksiyon çalışmalarında elde edilen kinetik veriler Tablo 4.36’da verilmiştir.

Tablo 4.36: D<sub>2</sub>EHPA ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneyler için kinetik hesaplama bulguları.

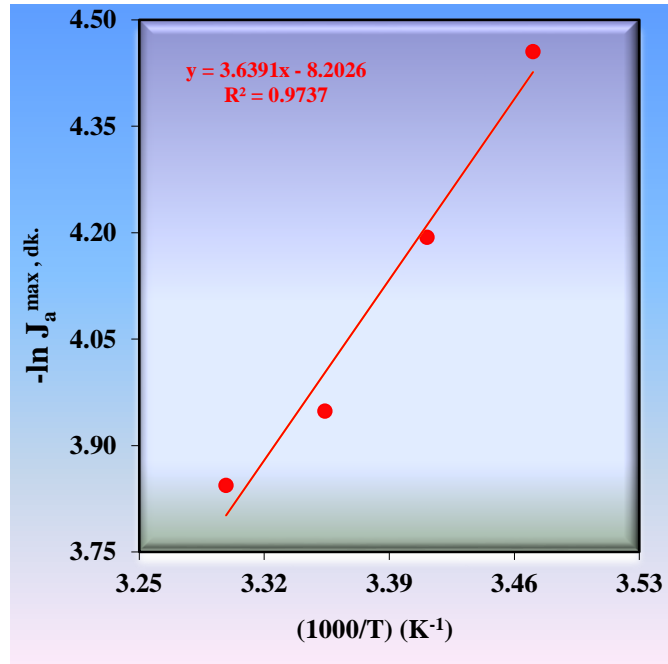
T (K)	$k_1 \times 10^2$ (dk <sup>-1</sup> )	$k_2 \times 10^2$ (dk <sup>-1</sup> )	$t_{1/2}$ (dk)	$t_{max}$ (dk)	$C_{Bmax}$ (mg/L)	$J_d^{max} \times 10^3$ (dk)	$J_a^{max} \times 10^3$ (dk)
288.15	3.66	2.76	18.93	31.35	42.45	-11.62	11.62
293.15	4.46	3.79	15.53	24.30	40.25	-15.09	15.09
298.15	5.42	5.07	12.78	19.07	38.38	-19.28	19.28
303.15	4.17	8.93	16.61	14.22	28.35	-21.40	21.40

Tablo 4.36’den görüldüğü üzere sürekli sistemde D<sub>2</sub>EHPA organik ligandı ile yapılan sıcaklık çalışmalarında reaksiyon hız sabiti değerleri, değişen sıcaklıklarda (293.15, 298.15, 303.15 ve 308.15 K) sırasıyla  $3.66 \times 10^{-2}$ ,  $4.46 \times 10^{-2}$ ,  $5.42 \times 10^{-2}$  ve  $4.17 \times 10^{-2}$  dk<sup>-1</sup> olarak hesaplanmıştır. Çalışılan dört farklı sıcaklık için Pb(II) iyonlarının taşınımında en kısa yarılanma süresi 12.78 dk olup, 298,15 K’de gerçekleşmiştir. 303.15 K hariç diğer sıcaklıklarda  $k_1$  hız sabiti ve yarılanma süresi  $t_{1/2}$  değeri düşük sıcaklıktan yüksek sıcaklığa kadar olan çalışmada arttığı,  $t_{max}$  ve  $C_{Bmax}$  değerleride düşük sıcaklıktan yüksek sıcaklığa kadar olan çalışmada düşmenin olduğu,  $k_2$  hız sabiti, maksimum membran giriş ve çıkış değerlerinin ise artmanın

olduğu görülmüştür. Çalışılan dört farklı sıcaklıkta ekstraksiyon yüzdeleri oldukça yüksek oranda (>%98) çıkmıştır. Bu sonuçlara göre D<sub>2</sub>EHPA ile sürekli ekstraksiyon sisteminde optimum sıcaklık 298.15K olarak alınabilir.

Pb(II) iyonunun taşınımı için elde edilen kinetik parametreler üzerine sıcaklık, Tablo 4.36'da verildiği gibi çok etkilidir. Membran sistemlerin taşınım prosesleri için literatürde belirtildiği gibi, maksimum membran giriş ( $J_d^{max}$ ) ve maksimum membran çıkış ( $J_a^{max}$ ) hızlarının değerleri kullanılarak, metal iyonlarının taşınımında aktivasyon enerjisini hesaplamak mümkündür.

Pb(II) iyonlarının membran sistemimizde taşınımına ait aktivasyon enerjisini hesaplamada 288.15 ile 303.15K arasında sıcaklıklar kullanılmış ve 1/T'ye karşılık maksimum membran çıkış hızlarının değerleri ( $\ln J_a^{max}$ ) grafiğe geçirilerek elde edilen doğrunun eğiminden aktivasyon enerji değeri bulunmuştur(Şekil 4.43).

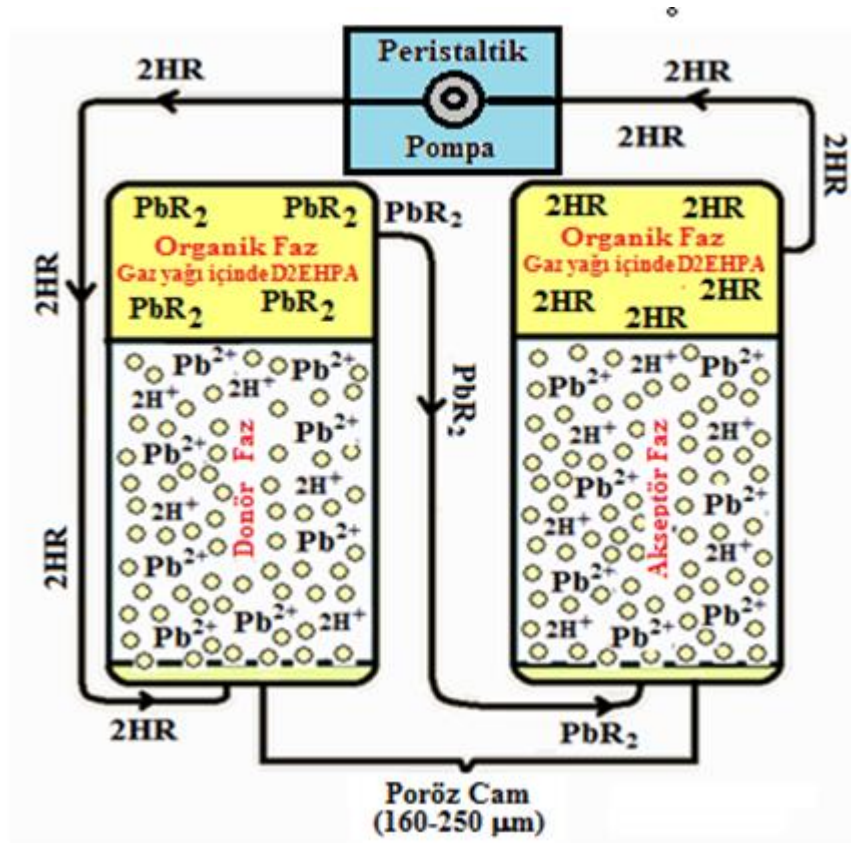


Şekil 4.43: 288.15-308.15K sıcaklık aralığında 1/T değerlerinin  $\ln J_a^{max}$  hızlarına karşılık grafiği.

Şekildeki çizilen grafikten elde edilen doğrular yardımıyla taşıyıcı D<sub>2</sub>EHPA için aktivasyon enerjisi 288.15-303.15 K sıcaklık aralığı için 7.23 kkal/mol olarak bulunmuştur. Literatürde de belirtildiği gibi, difüzyon kontrollü proseslerde

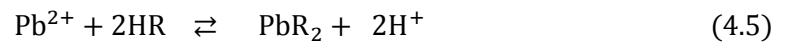
aktivasyon enerjisi değerleri 10 kkal/mol'den küçüktür (Lazarova ve Boyadzhiev, 1993). Bu çalışmada D<sub>2</sub>EHPA taşıyıcı için, Pb(II) iyonunun taşınım işlemi sonucu farklı sıcaklıklar için bulunan aktivasyon enerji değeri 10 kkal/mol'den küçük olması taşınımının difüzyon kontrollü olduğunu göstermiştir.

Kullandığımız MDLM sisteminde Pb(II) iyonlarının donör faz, organik faz ve akseptör fazdaki bulunan iyon türleri ve taşınma mekanizması Şekil 4.44'de verilmiştir.



Şekil 4.44: Pb(II) iyonlarının MDLM sistemi ile taşınmasının şeması.

MDLM sisteminde, Pb(II) iyonlarının taşınma mekanizması aşağıda verilen denge reaksiyonlarına göre olmaktadır:



Donör ve organik fazın ara yüzeyinde Eşitlik (4.5) reaksiyonu meydana gelmektedir. Burada HR, kerozende çözülmüş D<sub>2</sub>EHPA ve PbR<sub>2</sub> metal-ligant

kompleksini ifade etmektedir. Metal-ligant kompleksi,  $PbR_2$ ,  $Pb(II)$  iyonlarını akseptör faza taşır.



Organik faz ile akseptör fazın ara yüzeyinde Eşitlik (4.6) meydana gelir. Organik faz-akseptör faz ara yüzeyinde metal kompleksi hidronyum iyonları ile birleşir ve  $Pb^{2+}$  iyonları akseptör fazdaki  $HNO_3$  tarafından alınır. Sonra da taşıyıcı ligant,  $D_2EHPA$ , tekrar donör-organik faz ara yüzeyine döner ( Khaoya ve diğ.,2012; Suren ve diğ., 2012).

### 4.3.2 Seçimli Ekstraksiyon Çalışmaları

#### 4.3.2.1 $Pb(II)$ İyonlarının Alkali ve Toprak Alkali Metal İyonlarının Varlığında Seçimli Ekstraksiyonu

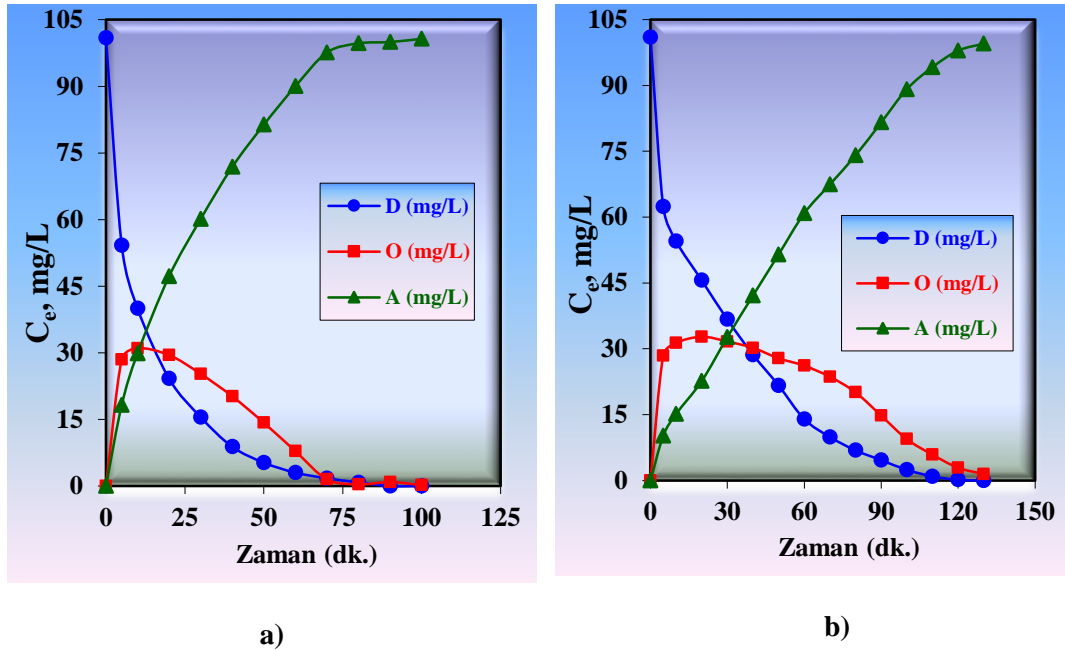
Kurşun iyonlarının seçimli ekstraksiyonunu incelemek amacıyla;  $NaCl$ ,  $KCl$ ,  $CaCl_2$ ,  $BaCl_2$  'ün stok çözeltileri hazırlanmış, donör fazda 100 mg/L kurşun çözeltisi yanında 40'ar mg/L  $NaCl$ ,  $KCl$ ,  $CaCl_2$  ve  $BaCl_2$  olacak şekilde stok çözeltilerden eklenerek donör faz hazırlanmıştır. Aynı ekstraksiyon sistemi optimum şartlarında (donör faz ve akseptör faz hacmi 100 mL ve donör fazın pH'ı 6.50, organik faz hacmi 100 mL ve derişimi  $1.5 \times 10^{-2}$  M  $D_2EHPA$ , akseptör fazda 0.30 M  $HNO_3$ , sıcaklık 298.15 K, peristaltik pompa hızı 50 mL/dk) deneyler gerçekleştirilmiştir. Deneylerde değişen  $Pb(II)$  derişimleri başlangıç anına göre belirlenen süreler sonunda donör ve akseptör fazlardan alınan örneklerin analiz edilmesiyle, deney sonunda fazlardaki alkali ve toprak alkali metali iyonlarının derişimleri ise alev fotometresinde belirlenmiştir.

Tablo 4.37'de donör fazda sadece  $Pb(II)$  iyonlarının bulunduğu deney sonuçları ve  $Pb(II)$  iyonlarının yanında alkali ve toprak alkali metal iyonlarının da bulunduğu deney sonuçları yan yana verilmiştir. Şekil 4.45'de bu deneyler için

fazlardaki Pb(II) iyon derişimlerinin zamana karşı oluşturulan grafikleri ve Şekil 4.46'da ise yine bu deneylere ait ekstraksiyon kinetiği grafikleri verilmiştir.

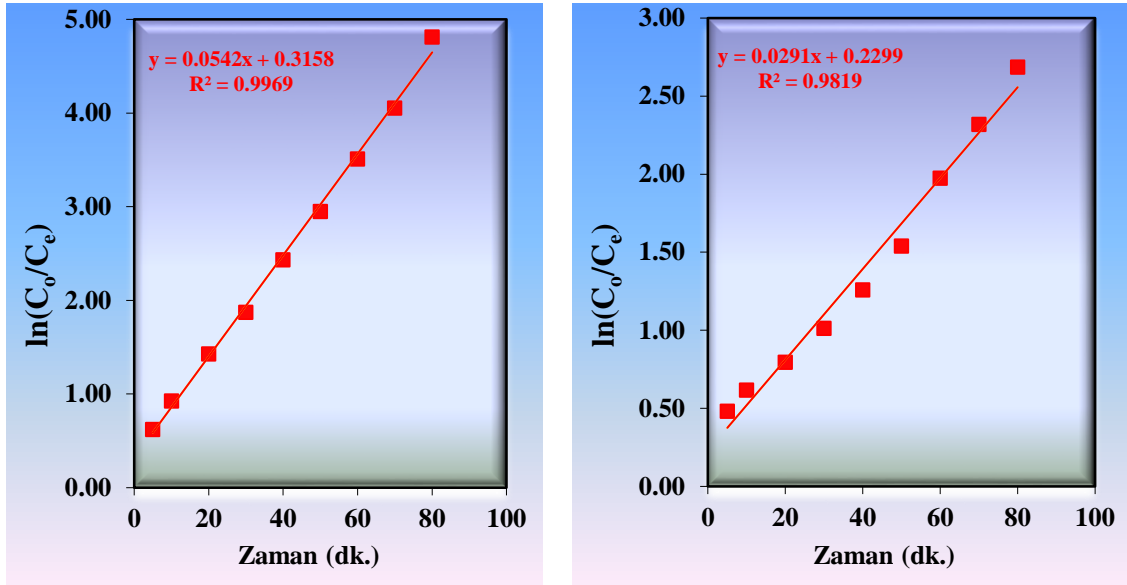
Tablo 4.37: Donör fazda sadece Pb(II) iyonlarının bulunduğu ve Pb(II) iyonlarının yanında Alkali ve Toprak Alkali metal iyonları bulunduğu deneyler için fazlardaki Pb(II) İyon derişiminin zamanla değişim değerleri.

[Pb <sup>2+</sup> ]: 100 mg/L, [Alkali ve T.A. Metaller]: 0 mg/L				[Pb <sup>2+</sup> ]: 100 mg/L, [Alkali ve T.A. Metaller]: 40'ar mg/L			
t (dk)	D. Faz (mg/L)	O. Faz (mg/L)	A. Faz (mg/L)	t (dk)	D. Faz (mg/L)	O. Faz (mg/L)	A. Faz (mg/L)
0	100.95	0.00	0.00	0	101.01	0.00	0.00
5	54.18	28.47	18.24	5	62.39	28.45	10.17
10	40.02	31.03	29.84	10	54.54	31.33	15.14
20	24.20	29.47	47.22	20	45.62	32.73	22.65
30	15.53	25.24	60.12	30	36.70	31.66	32.65
40	8.85	20.19	71.85	40	28.68	30.20	42.13
50	5.28	14.25	81.36	50	21.67	27.84	51.50
60	3.02	7.85	90.02	60	14.01	26.14	60.86
70	1.75	1.50	97.64	80	6.88	20.09	74.04
80	0.82	0.36	99.71	100	2.45	9.43	89.13
90	0.00	0.88	100.01	120	0.17	2.92	97.91
100	0.00	0.21	100.74	130	0.00	1.48	99.53



Şekil 4.45: Fazlardaki Pb(II) iyonlarının zamanla değişim grafikleri a) Donör fazda alkali ve toprak alkali metali iyonlarının bulunmadığı ortam, b) Donör fazda alkali ve toprak alkali metal iyonlarının da bulunduğu ortam.





a)

b)

Şekil 4.46: Fazlardaki Pb(II) iyonlarının zamana karşı  $\ln(C_0/C_e)$  değişim grafikleri a) Donör fazda alkali ve toprak alkali metali iyonlarının bulunmadığı ortam, b) Donör fazda alkali ve toprak alkali metal iyonlarının da bulunduğu ortam.

Optimum şartlarda Pb(II) iyonlarının ekstraksiyon kinetik verileri ile diğer alkali ve toprak metallerin varlığında Pb(II) iyonlarının seçimli ekstraksiyonuna ait hesaplanan kinetik veriler karşılaştırılmalı olarak Tablo 4.38’de verilmiştir.

Tablo 4.38: Alkali ve toprak alkali metali iyonları ortamında gerçekleştirilen deneyler için kinetik hesaplama bulguları.

Ortamdaki Pb(II), Alkali ve T.A. metal iyonları derişimleri	$k_1 \times 10^2$ (dk <sup>-1</sup> )	$k_2 \times 10^2$ (dk <sup>-1</sup> )	$t_{1/2}$ (dk)	$t_{max}$ (dk)	$C_{Bmax}$ (mg/L)	$J_d^{max} \times 10^3$ (dk)	$J_a^{max} \times 10^3$ (dk)
[Pb]=100 mg/L, [A. ve T.A. metaller]: 0.00 mg/L	5.42	5.07	12.78	19.07	38.38	-19.28	19.28
[Pb]= 100 mg/L, [A. ve T.A. metaller]: 40 mg/L	2.91	3.76	23.81	20.00	32.73	-12.10	12.10

Ortamda alkali ve toprak alkali metal iyonları varlığında seçimli ekstraksiyon çalışmalarında, Pb(II) iyonlarının donör fazdan akseptör faza transportunda ekstraksiyon verimleri alkali ve toprak alkali yokluğunda ve varlığında sırasıyla %98.77 ve %98.53 olarak bulunmuş ve ekstraksiyon geri alım verimin çok değişmediği gözlenmiştir. Alev fotometre ile yapılan ölçümler sonucunda akseptör fazda Na ve K iyonlarına rastlanmamıştır. Toprak alkali metalleri Ca(II) ve Ba(II)’nin akseptör faza alım verimi sırasıyla %10.75 ve %15.00 olarak bulunmuştur. Pb(II) iyonlarının akseptör faza taşınım süresi optimum koşullarda 100 dakika iken

alkali ve toprak alkali metal iyonların varlığında optimum şartlarda gerçekleştirilen çalışmada ise akseptör faza taşınım süresi 130 dakikaya çıkmıştır. Hız sabiti,  $C_{Bmax}$ , maksimum membran giriş ve çıkış hızlarında azalmanın olduğu,  $t_{1/2}$  ve  $t_{max}$  değerlerinde ise bir artışın olduğu bulunmuştur.

Sonuç olarak, donör fazda alkali ve toprak alkali metali iyonlarının varlığında Pb(II) iyonlarının ekstraksiyonu deneylerinde Na ve K iyonlarının organik ve akseptör fazlara geçişinin olmadığı ve dolayısıyla Pb(II) iyonlarının ekstraksiyonuna önemli bir etkisi olmadığı belirlenmiştir. Ca ve Ba sırasıyla %10.75 ve %15.00 oranında akseptöre geçerek, geçişi yavaşlattığı sonucuna varılmıştır. Elde edilen tüm verilere göre, alkali ve toprak alkali metallerinin tuzların varlığında Pb(II) iyonlarının seçimli olarak ekstraktant D<sub>2</sub>EHPA ile ekstraksiyonun yüksek verimle gerçekleştiği gözlenmiştir.

#### **4.3.2.2 Pb(II) İyonlarının Diğer Ağır Metal İyonlarının Varlığında Seçimli Ekstraksiyonu**

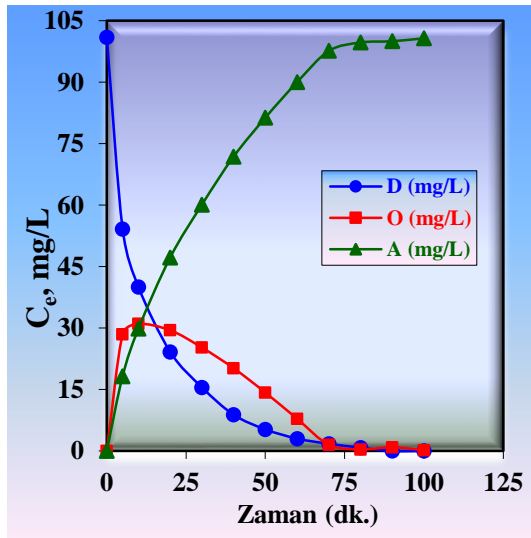
Kurşun iyonlarının seçimli ekstraksiyonunu incelemek amacıyla; Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CuCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O, (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>.4H<sub>2</sub>O, Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O'ın stok çözeltileri hazırlanmış, donör fazda 100 mg/L Pb(II) çözeltisi yanında 37.50 mg/L Mo(VI), Fe(III), Cu(II) ve Zn(II) olacak şekilde stok çözeltilerden eklenerek donör faz çözeltileri hazırlanmıştır. Aynı ekstraksiyon sistemi optimum şartlarında (donör faz ve akseptör faz hacmi 100 mL ve donör fazın pH'ı 6.50, organik faz hacmi 100 mL, derişimi  $1.5 \times 10^{-2}$  M D<sub>2</sub>EHPA, sıcaklık 298.15 K, peristaltik pompa hızı 50 mL/dk) deneyler gerçekleştirilmiştir. Deneylerde değişen Pb(II) iyon derişimleri başlangıç anına göre belirlenen süreler sonunda donör ve akseptör fazlardan zaman zaman alınan örnekler spektrofotometrik olarak analiz edilmiş, analiz deney sonunda donör ve akseptör fazlardaki Mo(VI), Fe(III), Cu(II) ve Zn(II) iyonlarının derişimleri ise ICP-OES ile belirlenmiştir.

Aşağıda verilen Tablo 4.39'da donör fazda sadece Pb(II) iyonlarının bulunduğu deney sonuçları ve Pb(II) yanında 37.50 mg/L Cu(II), 37.50 mg/L Mo(VI), 37.50 mg/L Fe(III), 37.50 mg/L Zn(II) iyonlarının da bulunduğu deney sonuçları yan yana verilmiştir. Şekil 4.47'de bu deneyler için fazlardaki Pb(II)

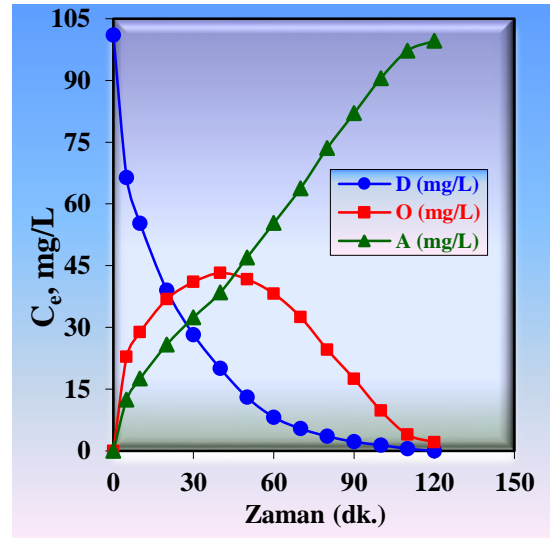
derişimlerinin zamana karşı oluşturulan grafikleri ve Şekil 4.48’de ise bu deneylere ait ekstraksiyon kinetiği grafikleri verilmiştir.

Tablo 4.39: Donör fazda sadece Pb(II) iyonlarının bulunduğu ve Pb(II) iyonlarının yanında diğer ağır metal iyonlarının bulunduğu deneyler için fazlardaki Pb(II) iyon derişiminin zamanla değişim değerleri.

[Pb <sup>2+</sup> ]: 100 mg/L, [Cu, Mo, Fe, Zn]: 0 mg/L				[Pb <sup>2+</sup> ]: 100 mg/L, [Cu, Mo, Fe, Zn]: 37.5'er mg/L			
t (dk)	D. Faz (mg/L)	O. Faz (mg/L)	A. Faz (mg/L)	t (dk)	D. Faz (mg/L)	O. Faz (mg/L)	A. Faz (mg/L)
0	100.95	0.00	0.00	0	101.07	0.00	0.00
5	54.18	28.47	18.24	5	66.38	22.87	12.45
10	40.02	31.03	29.84	10	55.33	28.82	17.55
20	24.20	29.47	47.22	20	39.02	36.85	25.83
30	15.53	25.24	60.12	30	28.22	41.02	32.46
40	8.85	20.19	71.85	40	20.02	43.20	38.48
50	5.28	14.25	81.36	50	13.02	41.69	46.99
60	3.02	7.85	90.02	60	8.19	38.17	55.34
70	1.75	1.50	97.64	70	5.41	32.48	63.81
80	0.82	0.36	99.71	80	3.55	24.57	73.58
90	0.00	0.88	100.01	100	1.41	9.77	90.52
100	0.00	0.21	100.74	120	0.01	2.09	99.60

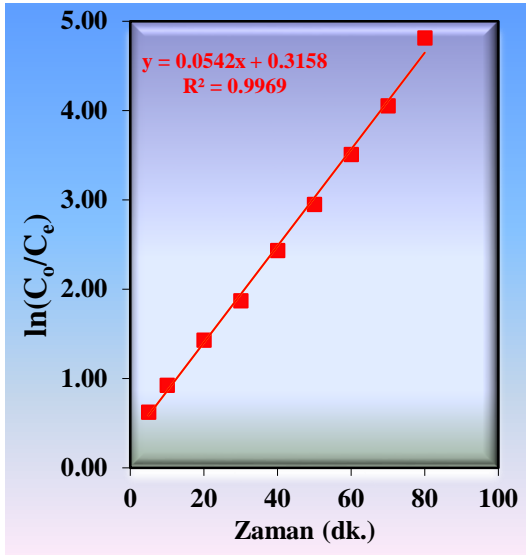


a)

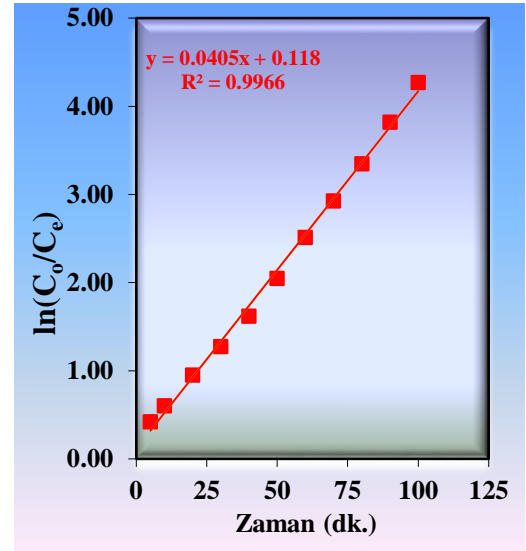


b)

Şekil 4.47: Fazlardaki Pb(II) iyonlarının zamanla değişim grafikleri a) Donör fazda Pb(II) iyonları yanında ağır metal iyonlarının bulunmadığı ortam, b) Donör fazda Pb(II) iyonları yanında ağır metal iyonlarının bulunduğu ortam.



a)



b)

Şekil 4.48: Fazlardaki Pb(II) iyonlarının zamana karşı  $\ln(C_0/C_e)$  değişim grafikleri a) Donör fazda ağır metali iyonlarının bulunmadığı ortam, b) Donör fazda ağır metal iyonlarının bulunduğu ortam.

Optimum şartlarda Pb(II) iyonlarının ekstraksiyon kinetik verileri ile diğer ağır metal iyonların varlığında Pb(II) iyonlarının seçimli ekstraksiyonuna ait hesaplanan kinetik veriler karşılaştırmalı olarak Tablo 4.40'da verilmiştir.

Tablo 4.40: Donör fazda sadece Pb(II) iyonlarının bulunduğu ve Pb(II) iyonlarının yanında diğer ağır metal iyonlarının bulunduğu deneyler için ekstraksiyon kinetik verileri.

Ortamdaki Pb(II), Ağır metal iyonları derişimleri (mg/L)	$k_1$ dk <sup>-1</sup>	$k_2$ dk <sup>-1</sup>	$t_{1/2}$ dk	$t_{max}$ dk	$C_{Bmax}$ mg/L	$J_d^{max}$ dk	$J_a^{max}$ dk
[Pb]=100 mg/L, [Cu, Mo, Fe, Zn]: .00 mg/L	5.42	5.07	12.78	19.07	38.38	-19.28	19.28
[Pb]= 100 mg/L , [Cu, Mo, Fe, Zn]: 37.5 mg/L	4.05	2.19	17.11	33.06	49.02	-10.61	10.61

Ortamda diğer ağır metal iyonları varlığında seçimli ekstraksiyon çalışmalarında, Pb(II) iyonlarının donör fazdan akseptör faza transportunda ekstraksiyon verimleri ağır metal yokluğunda ve varlığında sırasıyla %98.77 ve %98.53 olarak bulunmuş ve verimin çok değişmediği gözlenmiştir. Bunun yanı sıra ekstraksiyon süresi 100 dakikadan 120 dakikaya çıkmıştır. Hız sabiti değerlerinde de azalma gözlenmiştir. Donör fazda diğer metali iyonları bulunmadığı durumda sistemde  $C_{Bmax}$  değeri 38.38 mg/L iken bu iyonların varlığında 49.02 mg/L olarak bulunmuştur. Yine aynı şekilde  $t_{max}$  değeri hiç ağır metali iyonları bulunmadığı durumda 19.07 dk iken bu iyonların varlığında 30.35 dk'dır. Ortamda bulunan ağır

metali iyonları ekstraksiyon verimini çok değiştirmezen, ekstraksiyon süresini uzatmaktadır.

Seçimli ekstraksiyon çalışmalarında ICP-OES ile yapılan ölçümler sonucunda Pb(II) iyonlarıyla beraber donör fazdaki Cu, Mo, Fe, Zn iyonlarından Mo(VI) %1.80, Fe(III) %0.60, Zn %5.60 ve Cu iyonları ise %4.40 oranında akseptör faza taşındığı bulunmuştur (Tablo 4.41). İki değerlikli ağır metal iyonlarının diğer üç ve altı değerlikli metal iyonlarından daha fazla oranda akseptör faza taşındığı görülmektedir. Optimum şartlarda Pb(II) iyonlarının seçimli ekstraksiyon işlemlerinde ağır metal iyonlarının varlığında başarılı bir ekstraksiyonu gerçekleştirilmiş ve Pb(II) iyonlarının ekstraksiyonunda elde edilen geri alım verimlerinde azalmanın olmadığı tespit edilmiştir.

Tablo 4.41: Ağır metallerin Pb(II) ile seçicilik çalışmalarında transport yüzdeleri.

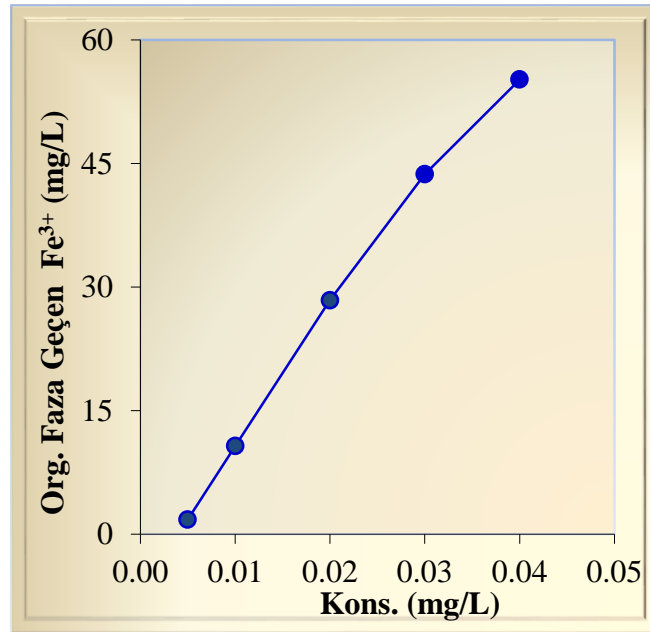
<b>Ağır Metaller</b>	<b>% Ekstraksiyon</b>
Cu (II)	4.40
Mo(VI)	1.80
Fe(III)	0.60
Zn(II)	5.60

#### **4.4 Fe(III) İyonlarının Ekstraksiyonu**

##### **4.4.1 Fe(III) İyonlarının Kesikli Sistemle Ekstraksiyonu**

Fe(III) iyonlarının asidik çözeltilerden geri alımı için çözücü ekstraksiyonu yöntemi ile birlikte taşıyıcı ligantlar olarak organofosforöz asit türevlerinden di(2-etilhekzil) fosforik asit (D<sub>2</sub>EHPA) ve di(2-etilhekzil) fosfonik asit (PC-88A) kullanılmaktadır (Jayachandran ve Dhake, 1997; Lupi ve Pilone, 2000; Biswas ve Begum, 2001). Kullanılan nötral taşıyıcılar ise tribütil fosfat (TBP), metil izo-bütil keton (MIBK) (Saji ve Reddy, 2001), trioktilfosfin oksit (TOPO) ve Cyanex 923'dür (Saji ve diğ., 1998; Gupta ve diğ., 2003). Bununla birlikte trioktil fosfin oksit (TOPO, Cyanex 921) destekli sıvı membran tekniği ile kullanılmıştır (Alguacil ve Alonso, 2000). Genel olarak çalışmalarda TOPO sıkça kullanılmasından dolayı çalışmamızda organik taşıyıcı olarak TOPO kullanılmasına karar verilmiştir.

Sürekli ekstraksiyon çalışmamızda taşıyıcı ligant TOPO derişiminin belirlenmesi için kerozen içinde farklı derişimlerde TOPO çözeltisi hazırlanmış ve 100 mg/L Fe(III) çözeltilerinden organik faza taşınım verimleri incelenmiştir. Bu ön deneysel işlemden sulu donör ve organik faz hacimlerinin oranı birebir olarak alınmış ve değişik sıcaklıklarda deneyler tekrarlanmıştır (Şekil 4.50). Herbir deney tüpü [8 mL TOPO/8 mL Fe(III)] 15 saniye çalkalanmıştır. TOPO çözeltisi  $4.00 \times 10^{-2}$ ,  $3.00 \times 10^{-2}$ ,  $2.00 \times 10^{-2}$ ,  $1.00 \times 10^{-2}$  ve  $1.00 \times 10^{-3}$  ve  $7.50 \times 10^{-3}$  M olarak hazırlanıp, çalkalama işlemi 12 sefer tekrarlandıktan sonra tüpler 10 dakika kadar bekletilmiştir. Organik faz ve donör faz ayrıldıktan sonra ve donör fazda kalan Fe(III) iyonlarının derişimi spektrofotometrik yöntemle belirlenmiştir (Şekil 4.49).



Şekil 4.49: Farklı derişimlerde taşıyıcı liganda (TOPO) karşı sulu fazdan organik faza Fe(III) iyonlarının ekstraksiyon yüzdesi.

Sürekli sistemde Fe(III) iyonlarının sulu fazdan organik faza kerozen içinde TOPO ile taşınımında konsantrasyonunun  $7.50 \times 10^{-3}$  M'lık çözeltisi ile çalışılmasına karar verilmiştir. Çünkü  $7.50 \times 10^{-3}$  M'lık TOPO kullanıldığında Fe(III) iyonları diğer derişimlere göre daha az taşınmıştır.

#### 4.4.2 Sürekli Ekstraksiyon Çalışmaları

Sürekli ekstraksiyon çalışmalarında; her üç fazdaki Fe(III) iyonlarının saptanması için reaktör sistemi durdurularak, numune alınması haricinde sistem sürekli çalıştırılarak, bazı deneysel parametrelerin ekstraksiyonun hızı ve verimi üzerindeki etkileri incelenmiştir. Başlangıç anına göre belirlenen süreler sonunda donör, organik ve akseptör fazdan alınan örnek tiyosemikarbazit yöntemi ile spektrofotometrik olarak analiz edilmiş; donör, akseptör ve organik fazdaki Fe(III) iyonlarının derişimleri belirlenmiştir.

TOPO ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında; Fe(III) iyonlarının sıvı membran düzeneği ile ekstraksiyonu, donör faz olarak farklı derişimlerdeki Fe(III) çözeltisi, akseptör faz olarak NaCl çözeltisi ve organik faz olarak da TOPO/kerozen çözeltisi kullanılarak incelenmiştir.

Yapılan çalışmalarda incelenen parametreler:

1. Sıcaklığının etkisi
2. Farklı donör faz derişimlerinin etkisi
3. Akseptör faz derişiminin etkisi
4. Farklı organik faz derişimlerinin etkisi
5. Fe(III) iyonlarının seçimli ekstraksiyonu

##### 4.4.2.1 Ortam Sıcaklığının Etkisi

MDLM sistemi ile Fe(III) iyonlarının donör fazdan akseptör faza taşınması ile ilgili ortam sıcaklığının etkisi incelenirken; donör, akseptör ve organik faz hacimleri 100 mL, donör faz başlangıç Fe(III) iyonu derişimi 100 mg/L, donör faz derişimi 2.00 M HCl, organik fazdaki TOPO derişimi  $7.50 \times 10^{-3}$  mol/L, akseptör fazda 2.00 M NaCl ve peristaltik pompanın çözelti aktarım hızı 50 mL/dak olacak şekilde ayarlanarak çalışılmıştır. Bu şartlarda çalıştırılan sürekli ekstraksiyon sistemi kullanılarak, beş farklı sıcaklık için (288.15, 293.15, 298.15, 303.15 ve 308.15K) her üç fazlardaki Fe(III) iyonlarının konsantrasyonlarının zamanla derişimi incelenmiştir. Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneylerden elde edilen veriler

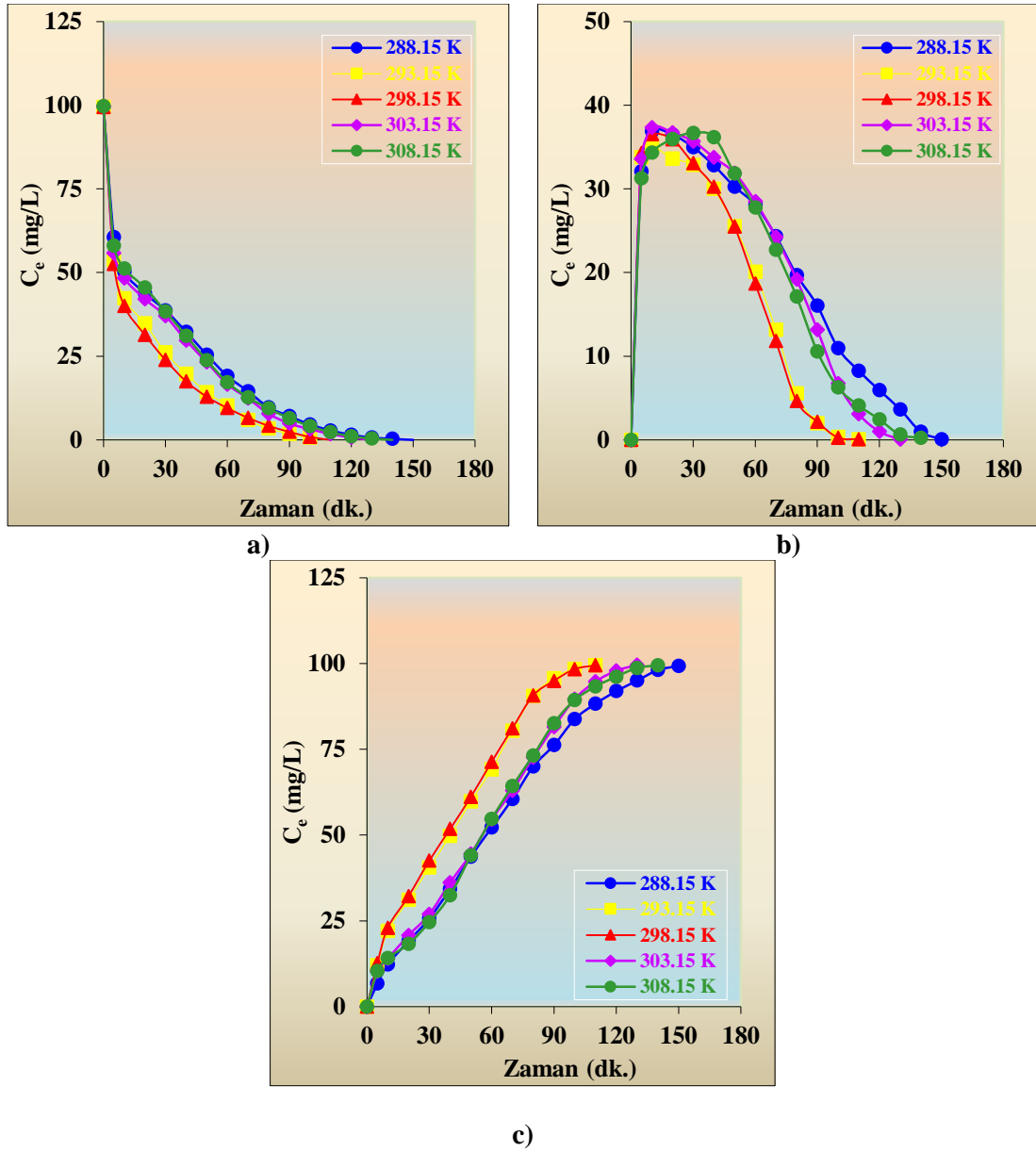
kullanılarak, oluşturulan Tablo 4.42’de, her üç fazdaki Fe(III) iyonlarının zamanla değişim değerleri görülmektedir. Şekil 4.50’de ise farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneyler için üç fazdaki Fe(III) iyonlarının derişimlerinin değişiminin zamana karşı oluşturulan grafikleri verilmiştir.

Tablo 4.42: TOPO ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında, fazlardaki Fe(III) iyon derişiminin farklı sıcaklıklarda zamanla değişim değerleri.

<b>T: 288.15 K</b>				<b>T: 293.15 K</b>				<b>T: 298.15 K</b>			
<b>t</b> (dk)	<b>D.</b> (mg/L)	<b>O.</b> (mg/L)	<b>A.</b> (mg/L)	<b>t</b> (dk)	<b>D.</b> (mg/L)	<b>O.</b> (mg/L)	<b>A.</b> (mg/L)	<b>t</b> (dk)	<b>D.</b> (mg/L)	<b>O.</b> (mg/L)	<b>A.</b> (mg/L)
0	99.40	0.00	0.00	0	99.50	0.00	0.00	0	99.50	0.00	0.00
5	60.60	32.10	6.70	5	53.70	33.79	12.01	5	52.60	34.26	12.64
10	50.20	36.90	12.31	10	42.30	35.12	22.09	10	40.01	36.52	22.97
20	43.80	36.48	19.12	20	34.80	33.60	31.10	20	31.40	35.91	32.20
30	38.70	34.99	25.71	30	26.10	32.85	40.55	30	23.90	33.08	42.53
40	32.30	32.82	34.29	40	19.70	30.02	49.78	40	17.50	30.24	51.76
50	25.40	30.27	43.74	50	14.20	25.52	59.78	50	12.90	25.50	61.10
60	19.10	28.11	52.20	60	10.30	20.08	69.12	60	9.50	18.68	71.32
80	9.70	19.70	70.00	70	5.90	13.16	80.44	70	6.60	11.80	81.10
100	4.60	10.96	83.85	80	3.40	5.55	90.55	80	4.20	4.64	90.66
120	1.50	5.93	91.98	90	1.80	1.99	95.71	100	0.90	0.25	98.35
140	0.30	0.97	98.13	100	0.70	0.34	98.46	110	0.00	0.05	99.45
150	0.00	0.06	99.34	110	0.00	0.05	99.45				
<b>T: 303.15 K</b>				<b>T: 308.15 K</b>							
<b>t</b> (dk)	<b>D.</b> (mg/L)	<b>O.</b> (mg/L)	<b>A.</b> (mg/L)	<b>t</b> (dk)	<b>D.</b> (mg/L)	<b>O.</b> (mg/L)	<b>A.</b> (mg/L)				
0	99.60	0.00	0.00	0	99.70	0.00	0.00				
5	55.80	33.58	10.22	5	58.10	31.27	10.33				
10	48.30	37.35	13.96	10	51.20	34.33	14.18				
20	42.10	36.73	20.77	20	45.50	35.96	18.24				
30	37.00	35.68	26.92	30	38.40	36.69	24.61				
40	29.70	33.75	36.15	40	31.10	36.19	32.42				
50	23.20	31.90	44.51	50	23.80	31.84	44.07				
60	16.60	28.50	54.51	60	17.20	27.78	54.72				
80	7.80	19.17	72.64	80	9.40	17.12	73.19				
100	3.20	6.73	89.67	100	4.10	6.26	89.34				
120	0.70	0.99	97.91	120	1.10	2.45	96.15				
130	0.00	0.04	99.56	140	0.00	0.25	99.45				

Tablo 4.43 ve Şekil 4.51’den görüldüğü üzere çalışılan beş sıcaklık (288.15 - 308.15 K) için Fe(III) iyonlarının donör fazdan akseptör faza transport verimleri sırasıyla 99.94, 99.95, 99.95, 99.96 ve %99.75 olarak bulunmuştur Her bir sıcaklık için ekstraksiyon süreleri ise 110 ile 150 dakika arasında gerçekleşmiştir.

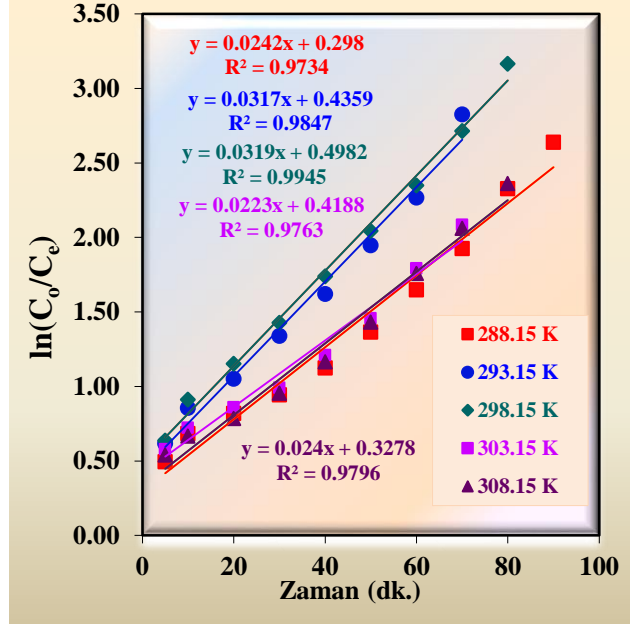




Şekil 4.50: Fazlardaki Fe(III) iyon derişiminin farklı ortam sıcaklıkları ile gerçekleştirilen deneyler için zamanla değişim grafikleri a) donör faz, b) organik faz, c) akseptör faz.

$7.50 \times 10^{-3}$  mol/L olan TOPO derişimi için kullandığımız bu sistem her sıcaklık için uygun olduğu grafiklerden görölmektedir. Beş farklı ortam sıcaklığı ile yapılan bu çalışmalarda sıcaklığın arttırılmasıyla ekstraksiyon veriminin çok değişmediği, fakat organik fazda Fe(III) iyonlarının biriktiği, akseptör faza geçişin daha uzun zaman aldığı (özellikle 303.15 ve 308.15 K'de) ve geri alım veriminin çok az düştüğü gözlenmiştir. Şekil 4.51'den görüldüğü üzere donör fazdan organik faza

Fe(III) iyonlarının geçişi birinci basamaktan olup, elde edilen verilere göre beş farklı ortam sıcaklığı (288.15-308.15 K) için sırasıyla  $k_1$  değerleri  $2.42 \times 10^{-2}$ ,  $3.17 \times 10^{-2}$ ,  $3.19 \times 10^{-2}$ ,  $2.23 \times 10^{-2}$  ve  $2.40 \times 10^{-2} \text{ dk}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.51: MDLM sistemiyle TOPO ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında, farklı ortam sıcaklıklarında gerçekleştirilen deneyler için oluşturulan zamana karşı  $\ln(C_0/C_e)$  grafiği.

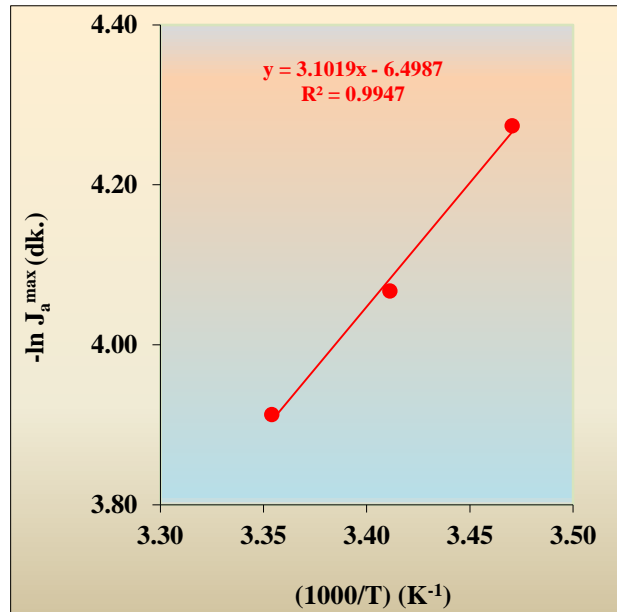
Tablo 4.43: TOPO İle sürekli ekstraksiyon çalışmalarında farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneyler için kinetik hesaplama bulguları.

Sıcaklık (K)	$k_1 \times 10^2$ ( $\text{dk}^{-1}$ )	$k_2 \times 10^2$ ( $\text{dk}^{-1}$ )	$t_{1/2}$ (dk)	$t_{\max}$ (dk)	$C_{B\max}$ (mg/L)	$J_d^{\max} \times 10^3$ (dk)	$J_a^{\max} \times 10^3$ (dk)
288.15	2.42	7.20	28.63	13.00	39.01	-13.93	13.93
293.15	3.17	7.82	21.86	12.20	38.35	-17.12	17.12
298.15	3.19	12.51	21.72	8.00	36.56	-19.98	19.98
303.15	2.23	9.80	31.07	10.00	37.35	-14.42	14.42
308.15	2.40	3.33	28.87	30.00	36.69	-10.31	10.31

Tablo 4.43'den görüldüğü üzere sürekli sistemde beş farklı sıcaklık için Fe(III) iyonlarının taşınımında en kısa yarılanma süresi 21.72 dk olup, 298,15 K'de gerçekleşmiştir.  $k_1$ ,  $k_2$  hız sabiti maksimum membran giriş ve çıkış hızlarının değerleri 288.15 K ile 303.15.K sıcaklık aralığında arttığı,  $t_{1/2}$ ,  $t_{\max}$  ve  $C_{B\max}$  değerleride de azalmanın olduğu görülmektedir. 303.15 ve 308.15 K'de yapılan çalışmalarda elde edilen kinetik verilerde bazı sapmalar olmuştur. 298.15 K'den sonra elde edilen verilerde sapmaların ve değişkenliklerin olması her üç fazdaki

çözelti viskozitesinin değişmesi, sıcaklık artışı ile Cu(II) iyonlarının mobilitesinin artmasından kaynaklanabilir. Geri alım süresinin uzaması sıcaklığın artmasıyla organik fazın donör ve akseptör fazlardan daha hızlı geçmesine ve organik fazın bu fazlarda temas süresinin düşük sıcaklıklara göre az olmasından kaynaklanabilir. Çalışılan beş farklı sıcaklıkta ekstraksiyon yüzdeleri oldukça yüksek oranda (>%99) çıkmıştır. Bu sonuçlara göre TOPO ile sürekli ekstraksiyon sisteminde en yüksek verim alınabilecek optimum sıcaklığın 293.15K ile 298.15 olduğu görülmektedir. Diğer parametrelerin belirlenmesi amacıyla sıcaklık 293.15K'de sabit tutulup diğer optimum koşulların ayarlanması çalışmalarına geçilmiştir.

Fe(III) iyonunun taşınımı için elde edilen kinetik parametreler üzerine sıcaklık, Tablo 4.43'de verildiği gibi çok etkili olduğu görülmektedir. Fe(III) iyonlarının taşınım prosesi için literatürde belirtildiği gibi, maksimum membran giriş ( $J_a^{\max}$ ) ve maksimum membran çıkış ( $J_a^{\max}$ ) hızlarından, aktivasyon enerjisini Eşitlik (4.2)'ten yararlanılarak hesaplanmıştır. Aktivasyon enerjisi ( $E_a$ ) değeri, maksimum membran çıkış hızlarına karşılık  $1/T$  değerlerinin 288.15-298.15 K sıcaklıklar için grafiğe geçirilerek, elde edilen doğrunun eğiminden hesaplanmıştır (Şekil 4.52).



Şekil 4.52: 288.15-298.15 K sıcaklık aralığında  $1/T$  değerlerinin  $\ln J_a^{\max}$  hızlarına karşılık grafiği.

Şekildeki çizilen grafikten elde edilen doğrular yardımıyla taşıyıcı TOPO için aktivasyon enerjisi 288.15-298.15 K sıcaklık aralığı için 6.66 kkal/mol olarak bulunmuştur. Bu çalışmada TOPO taşıyıcı için Fe(III) iyonunun taşınım işlemi sonucu 288.15, 293.15 ve 298.15 K sıcaklıklar için bulunan aktivasyon enerjisi değeri 10 kkal/mol'den küçük olması taşınımının difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir. (Lazarova ve Boyadzhiev, 1993).

#### 4.4.2.2 Farklı Donör Faz Derişimlerinin Etkisi

Fe(III) iyonlarının donör fazdan akseptör faza TOPO organik ligantı ile taşınımını esnasında farklı donör faz derişimlerinin etkisi incelenirken; donör, akseptör ve organik faz hacimleri 100 mL, donör faz başlangıç Fe(III) iyonu derişimi 100 mg/L, donör fazdaki HCl derişimleri 0.50, 1.00, 1.50, 2.00, 2.50 ve 3.00 M, akseptör faz 2.00 M NaCl, organik fazdaki TOPO derişimi  $7.50 \times 10^{-3}$  mol/L, ortam sıcaklığı 293.15 K ve peristaltik pompanın çözelti aktarım hızı 50 mL/dk olacak şekilde ayarlanarak, çalışılmıştır. Farklı donör faz derişimlerinde gerçekleştirilen deneylerden elde edilen veriler kullanılarak oluşturulan Tablo 4.44'te, her üç fazdaki Fe(III) iyonlarının zamanla değışim değerleri görölmektedir. Şekil 4.53'te ise farklı donör faz derişimlerinde gerçekleştirilen deneyler için üç fazdaki Fe(III) iyonlarının derişimlerinin değışiminin zamana karşı oluşturulan grafikleri verilmiştir. Ayrıca, donör fazda belirlenen zamanla azalan Fe(III) iyonlarının derişimleri kullanılarak, zamana karşı  $\ln(C_0/C_e)$  değışim grafikleri çizilerek reaksiyon hız sabiti değerleri her bir donör faz derişimleri için hesaplanmıştır (Şekil 4.54). TOPO ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında farklı derişimlerdeki donör fazlar ile gerçekleştirilen deneyler için hesaplanan kinetik veriler ise Tablo 4.45'de verilmiştir.

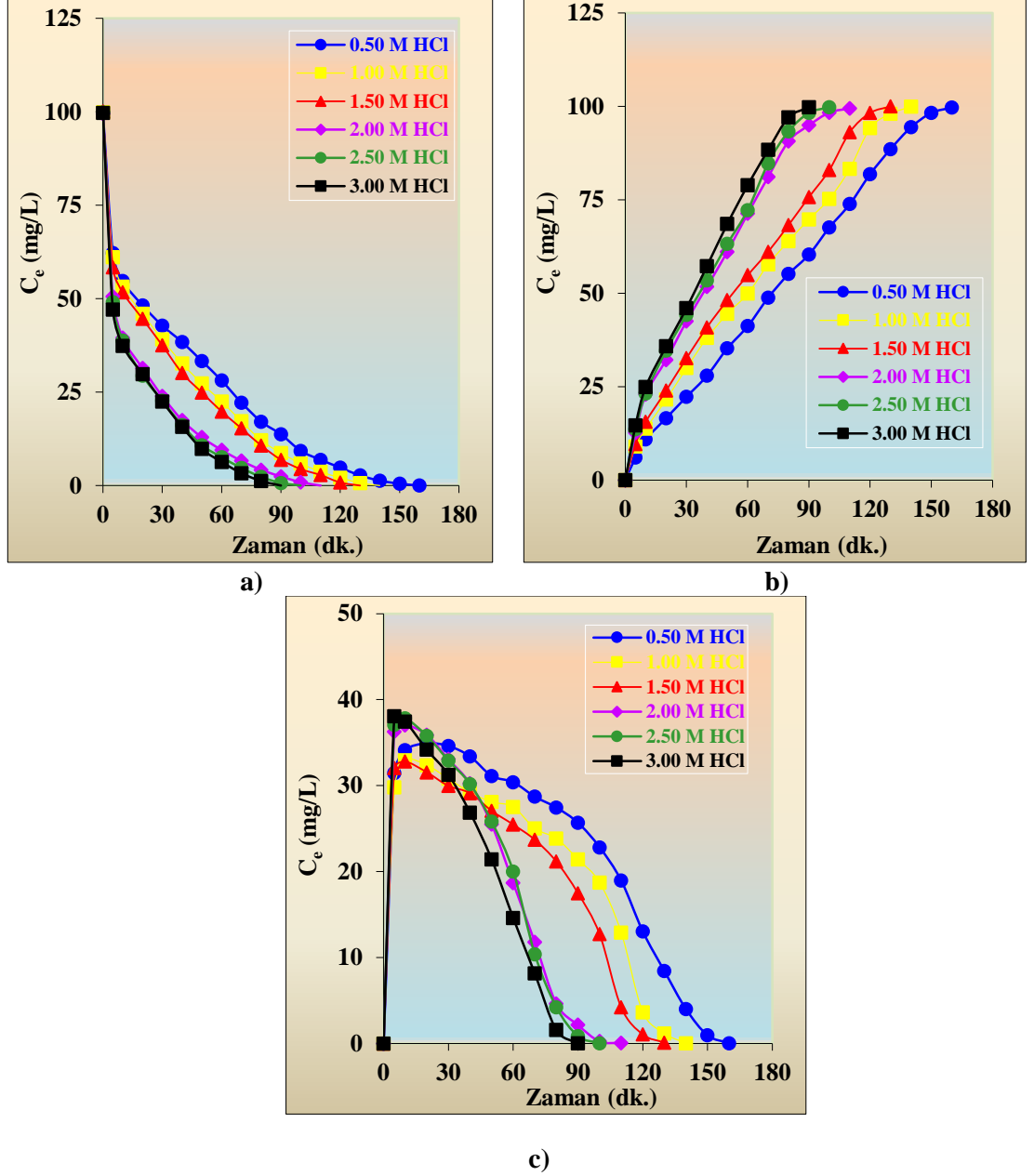
Tablo 4.44 ve Şekil 4.53'ten göröldüğü üzere çalışılan donör fazdaki altı farklı HCl çözeltisi derişimi (0.50-3.00 M) için Fe(III) iyonlarının donör fazdan akseptör faza transport verimleri sırasıyla 99.96, 99.98, 99.90, 99.95, 99.97 ve %99.75 olarak bulunmuştur. Ekstraksiyon süreleri ise (0.50-3.00 M) sırasıyla 160, 140, 130, 110, 100 ve 90 dk' olarak gözlenmiştir.

Tablo 4.44: MDLM sisteminde TOPO ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında, fazlardaki Fe(III) iyon derişiminin farklı donör faz derişimlerinde zamanla değişim değerleri.

D. Faz HCl: 0.50 M				D. Faz HCl: 1.00 M				D. Faz HCl: 1.50 M			
t (dk)	D. (mg/L)	O. (mg/L)	A. (mg/L)	t (dk)	D. (mg/L)	O. (mg/L)	A. (mg/L)	t (dk)	D. (mg/L)	O. (mg/L)	A. (mg/L)
0	99.70	0.00	0.00	0	99.90	0.00	0.00	0	100.10	0.00	0.00
5	62.20	31.46	6.04	5	61.10	29.79	9.01	5	58.40	32.03	9.67
10	54.70	34.12	10.88	10	53.20	32.97	13.74	10	51.70	32.80	15.60
20	48.20	34.91	16.59	20	46.00	32.36	21.54	20	44.60	31.55	23.96
30	42.80	34.60	22.31	30	39.10	30.80	30.00	30	37.50	29.97	32.64
40	38.40	33.39	27.91	40	32.70	29.18	38.02	40	30.10	29.12	40.88
60	28.10	30.39	41.21	60	22.50	27.51	49.89	60	19.80	25.47	54.83
80	17.10	27.44	55.16	80	12.10	23.85	63.96	100	4.40	12.74	82.97
100	9.30	22.82	67.58	100	5.90	18.73	75.27	110	2.80	4.23	93.08
120	4.80	13.04	81.87	120	2.10	3.63	94.18	120	0.80	1.06	98.24
140	1.30	4.01	94.40	130	0.70	1.18	98.02	130	0.00	0.10	100.00
160	0.00	0.03	99.67	140	0.00	0.01	99.89				
D. Faz HCl: 2.00 M				D. Faz HCl: 2.50 M				D. Faz HCl: 3.00 M			
t (dk)	D. (mg/L)	O. (mg/L)	A. (mg/L)	t (dk)	D. (mg/L)	O. (mg/L)	A. (mg/L)	t (dk)	D. (mg/L)	O. (mg/L)	A. (mg/L)
0	99.50	0.00	0.00	0	99.80	0.00	0.00	0	99.70	0.00	0.00
5	50.60	36.27	12.64	5	49.10	37.08	13.63	5	47.10	38.09	14.61
10	39.50	37.04	22.97	10	38.80	37.82	23.19	10	37.40	37.46	24.94
20	31.40	35.91	32.20	20	29.40	35.79	34.61	20	29.80	34.18	35.82
30	23.90	33.08	42.53	30	22.70	32.93	44.18	30	22.50	31.26	46.04
40	17.50	30.24	51.76	40	16.20	30.20	53.41	40	15.70	26.85	57.25
60	9.50	18.68	71.32	60	7.60	20.01	72.20	60	6.30	14.60	78.90
80	4.20	4.64	90.66	80	2.30	4.21	93.30	70	3.30	8.15	88.35
90	2.40	2.16	94.94	90	0.70	0.86	98.24	80	1.20	1.57	97.03
100	0.90	0.25	98.35	100	0.00	0.02	99.78	90	0.00	0.02	99.78
110	0.00	0.05	99.45								

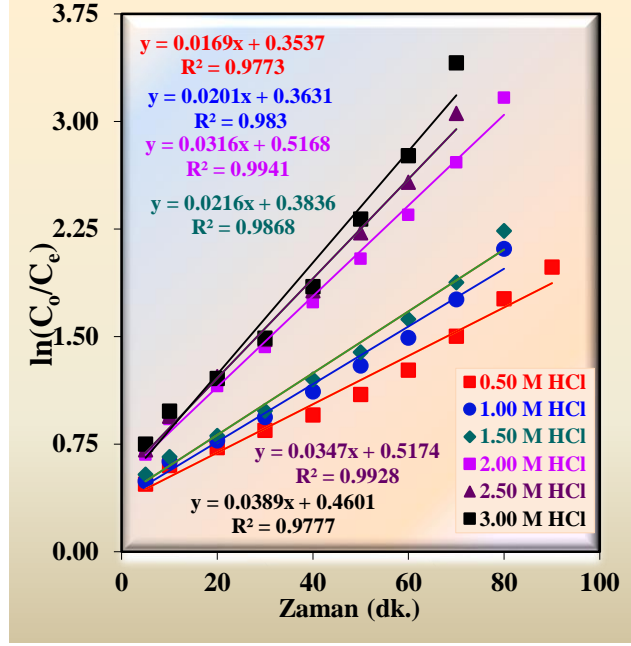
Tablo 4.45: TOPO ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında farklı donör faz derişimlerinde yapılan deneyler için kinetik hesaplama bulguları.

HCl Kons. (M)	$k_1 \times 10^2$ (dk <sup>-1</sup> )	$k_2 \times 10^2$ (dk <sup>-1</sup> )	$t_{1/2}$ (dk)	$t_{max}$ (dak)	$C_{Bmax}$ (mg/L)	$J_d^{max} \times 10^3$ (dak)	$J_a^{max} \times 10^3$ (dak)
0.50	1.69	5.25	41.00	20	34.91	-9.87	9.87
1.00	2.01	7.33	34.47	15	33.25	-12.33	12.33
1.50	2.16	11.15	32.08	10	32.80	-14.56	14.56
2.00	3.16	9.88	21.93	10	37.04	-18.49	18.49
2.50	3.47	19.41	19.97	5	37.82	-23.85	23.85
3.00	3.89	19.24	17.81	5	38.09	-25.94	25.94



Şekil 4.53: MDLM sistemiyle TOPO ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında, fazlardaki Fe(III) iyon derişiminin farklı donör faz derişimleri ile gerçekleştirilen deneyler için zamanla değişim grafikleri a) donör faz b) akseptör faz c) organik faz.

Görüldüğü üzere donör fazın altı farklı derişiminde çalışılan deneyler için Fe(III) iyonlarının donör fazdan akseptör faza geçiş süresi zamanla ciddi şekilde azalmıştır. Bu sonuçlara göre Fe(III) iyonlarının ekstraksiyon veriminin  $>99\%$  üzerinde çıkması ve akseptör fazda kullanılan 2.00 M NaCl'nin geri alım reaktifi olarak kullanımının uygun olduğu, donör fazın yüksek donör faz derişimlerinde çalışılabileceği görülmektedir.



Şekil 4.54: MDLM sistemiyle TOPO ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında, farklı donör faz derişimleri ile gerçekleştirilen deneyler için oluşturulan zamana karşı  $\ln(C_0/C_e)$  grafiği.

Altı farklı dñnör faz derişimi için elde edilen  $k_1$  hız sabitleri artan derişimlere göre sırasıyla  $1.69 \times 10^{-2}$ ,  $2.01 \times 10^{-2}$ ,  $2.16 \times 10^{-2}$ ,  $3.16 \times 10^{-2}$ ,  $3.47 \times 10^{-2}$  ve  $3.89 \times 10^{-2} \text{ dk}^{-1}$  olarak bulunmuştur. Derişim artıkça  $k_1$  hız sabitlerinin değerleri de artmaktadır.

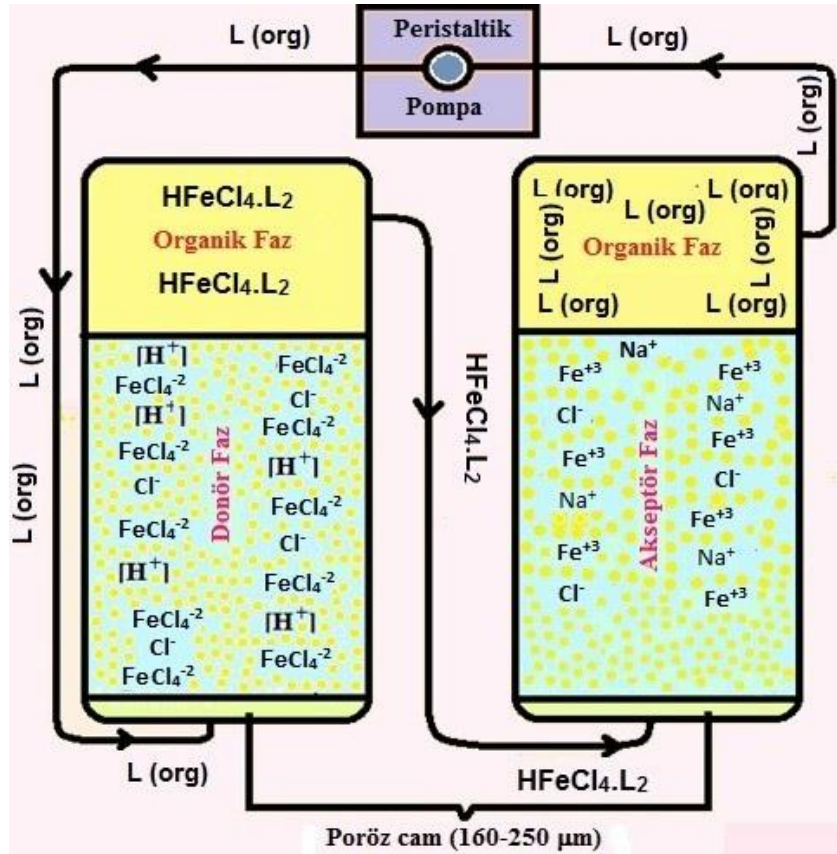
Tablo 4.45’de görüldüğü üzere sürekli sistemde altı farklı donör faz derişimi için Fe(III) iyonlarının taşınımında en kısa yarılanma süresi 17.81 olup 3.00 M HCl’li ortamda çalışıldığında elde edilmiştir.  $k_2$  hız sabiti değerleri de artan derişimlere göre arttığı, 2.50 M ile 3.00M’lık derişimlerde birbirine yakın çıktığı, membran giriş ve çıkış hızlarının da artan derişime bağlı olarak arttığı gözlenmiştir. Yarılanma sürelerinin ise aksine artan derişime bağlı olarak azaldığı tespit edilmiştir. Elde edilen verilerde sapmaların olması donör fazın çözelti derişimine bağlı olarak yoğunluğun ve viskozitesinin değişmesinden kaynaklanabilir.

Alguacil ve diğ. Tarafından yapılan benzer çalışmada Fe(III) iyonlarının ekstraksiyonu için donör fazda HCl çözeltisinin farklı derişimlerini (0.20, 0.80 ve 2.00 M) HCl kullanmışlardır. HCl derişimi artıkça geri alımının daha hızlı (en yüksek ekstraksiyonun 2.00 M HCl’de) olduğunu ve donör faz ile organik faz arasındaki ara yüzeyde;



reaksiyonu gerçekleştirdiğini tespit etmişlerdir (Alguacil ve diğ., 2000).

Kullandığımız MDLM sisteminde Fe(III) iyonlarının donör faz, organik faz ve akseptör fazdaki bulunan iyon türleri ve taşınma mekanizması Şekil 4.55'de verilmiştir.



Şekil 4.55: Fe(III) iyonlarının MDLM sistemi ile taşınma şeması.

#### 4.4.2.3 Farklı Akseptör Faz Derişimlerinin Etkisi

Fe(III) iyonlarının ekstraksiyonu için farklı akseptör faz derişimlerinin etkisi incelenmesinde; donör, akseptör ve organik faz hacimleri 100 mL, donör faz başlangıç demir(III) iyonu derişimi 100mg/L, donör faz derişimi 2.00 M HCl, akseptör faz derişimleri 0.50, 1.00, 1.50, 2.00, 2.50 ve 3.00 M NaCl, organik fazdaki TOPO derişimi 7.50x10<sup>-3</sup> mol/L, ortam sıcaklığı 293,15K ve peristaltik pompanın çözelti aktarım hızı 50mL/dk olacak şekilde ayarlanarak çalışılmıştır. Akseptör fazda

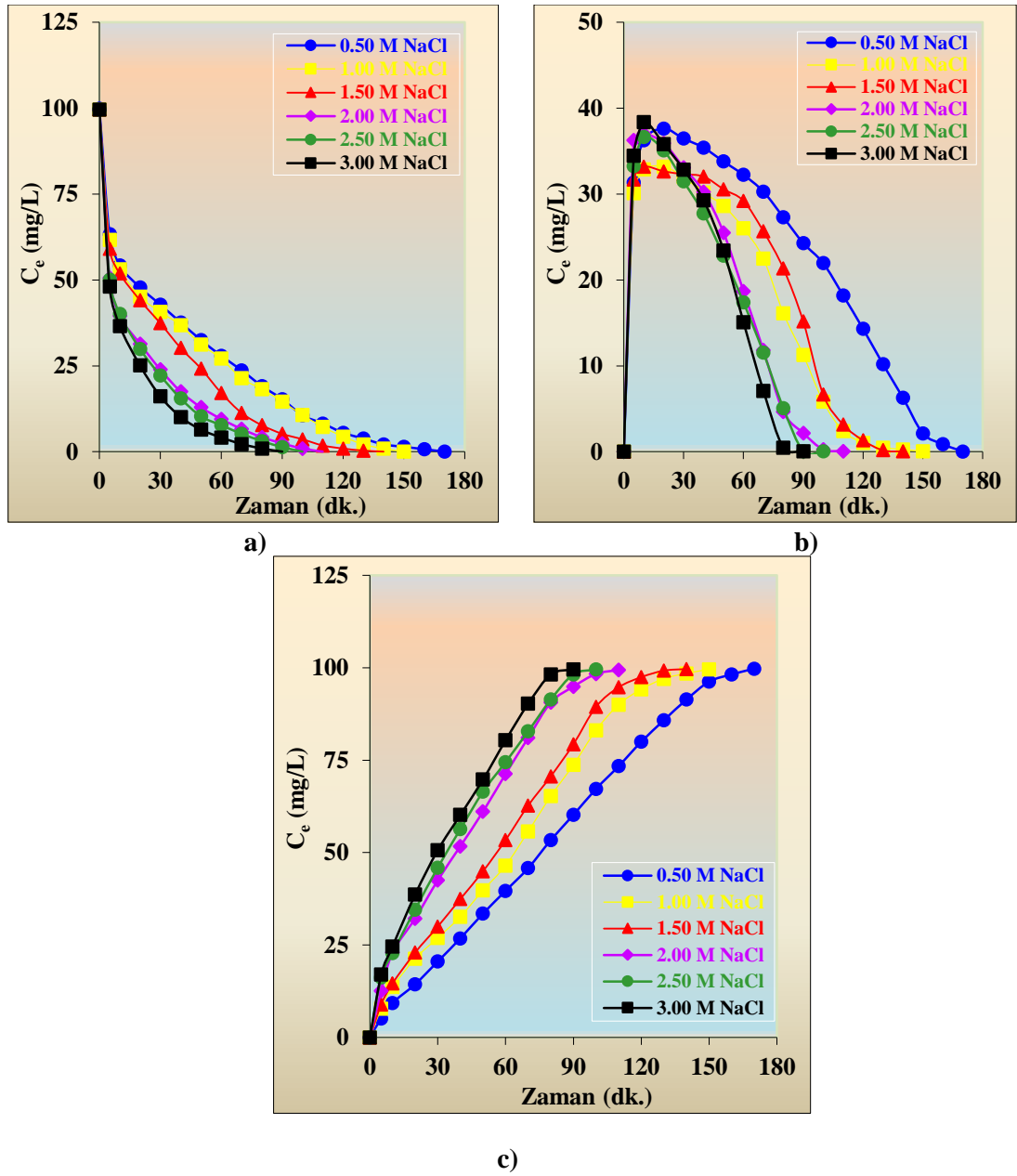


farklı NaCl derişimleri kullanılarak, gerçekleştirilen deneylerden elde edilen veriler Tablo 4.46'da Fe(III) iyonlarının derişimlerinin zamana karşı oluşturulan grafikleri ise Şekil 4.56'da verilmiştir. Yukarıdaki şartlarda çalıştırılan sürekli ekstraksiyon sistemi kullanılmış ve akseptör fazında geri alım reaktifi olarak altı farklı derişimde NaCl tuz çözeltileri kullanılarak, zamanla değişim değerleri incelenmiştir.

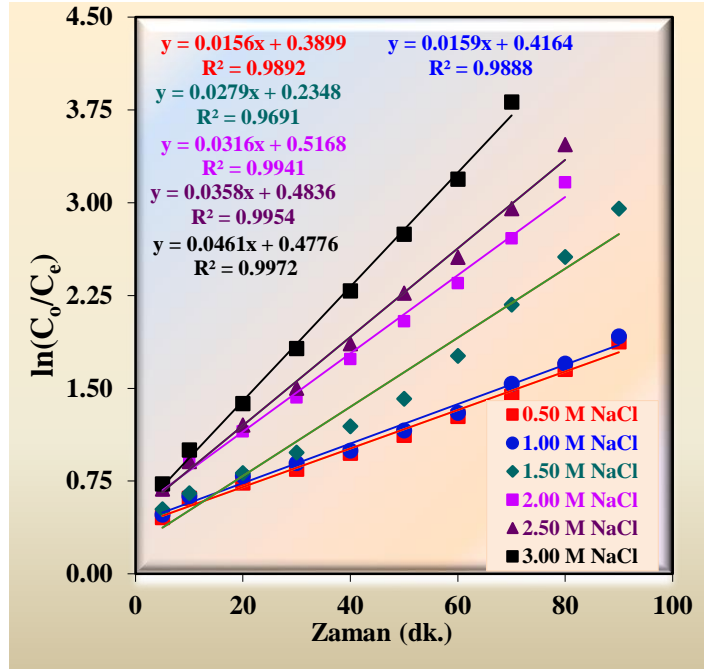
Tablo 4.46: Fazlardaki Fe(III) iyon derişiminin farklı akseptör faz derişimleri ile gerçekleştirilen deneyler için zamanla değişim bulguları.

Aks. Faz NaCl: 0.50 M				Aks. Faz NaCl: 1.00 M				Aks. Faz NaCl: 1.50 M			
t (dk)	D. (mg/L)	O. (mg/L)	A. (mg/L)	t (dk)	D. (mg/L)	O. (mg/L)	A. (mg/L)	t (dk)	D. (mg/L)	O. (mg/L)	A. (mg/L)
0	99.80	0.00	0.00	0	99.60	0.00	0.00	0	99.70	0.00	0.00
5	63.30	31.34	5.16	5	61.70	30.10	7.80	5	59.10	31.70	8.90
10	54.20	36.26	9.34	10	53.10	32.88	13.63	10	51.90	33.19	14.61
20	47.80	37.61	14.40	20	45.10	33.18	21.32	20	44.10	32.64	22.97
30	42.80	36.45	20.55	30	40.70	31.98	26.92	30	37.40	32.30	30.00
40	37.60	35.39	26.81	40	36.80	30.17	32.64	40	30.20	32.03	37.47
50	32.50	33.79	33.52	50	31.20	28.62	39.78	50	24.20	30.56	44.94
60	27.90	32.23	39.67	60	27.10	26.02	46.48	60	17.10	29.20	53.41
80	19.10	27.30	53.41	80	18.20	16.13	65.27	80	7.70	21.34	70.66
100	10.60	21.95	67.25	90	14.60	11.27	73.74	100	3.60	6.65	89.45
120	5.50	14.30	80.00	100	10.70	5.83	83.08	120	0.90	1.33	97.47
140	2.10	6.27	91.43	120	4.40	1.03	94.18	140	0.00	0.03	99.67
150	1.40	2.14	96.26	130	2.10	0.47	97.03				
160	0.70	0.86	98.24	140	0.90	0.24	98.46				
170	0.00	0.02	99.78	150	0.00	0.04	99.56				
Aks. Faz NaCl: 2.00				Aks. Faz NaCl: 2.50 M				Aks. Faz NaCl: 3.00 M			
t (dk)	D. (mg/L)	O. (mg/L)	A. (mg/L)	t (dk)	D. (mg/L)	O. (mg/L)	A. (mg/L)	t (dk)	D. (mg/L)	O. (mg/L)	A. (mg/L)
0	99.50	0.00	0.00	0	99.60	0.00	0.00	0	99.60	0.00	0.00
5	50.60	36.27	12.64	5	50.10	33.24	16.26	5	48.10	34.47	17.03
10	39.50	37.04	22.97	10	40.10	36.65	22.86	10	36.60	38.39	24.61
20	31.40	35.91	32.20	20	29.90	35.09	34.61	20	25.10	35.82	38.68
30	23.90	33.08	42.53	30	22.20	31.47	45.93	30	16.10	32.84	50.66
40	17.50	30.24	51.76	40	15.50	27.73	56.37	40	10.10	29.28	60.22
50	12.90	25.50	61.10	50	10.30	22.82	66.48	50	6.40	23.42	69.78
60	9.50	18.68	71.32	60	7.70	17.40	74.51	60	4.10	15.06	80.44
80	4.20	4.64	90.66	80	3.10	5.07	91.43	70	2.20	7.07	90.33
90	2.40	2.16	94.94	90	1.30	0.06	98.24	80	0.90	0.46	98.24
100	0.90	0.25	98.35	100	0.00	0.04	99.56	90	0.00	0.04	99.56
110	0.00	0.05	99.45								

Tablo 4.46 ve Şekil 4.56'dan görüldüğü üzere akseptör fazdaki altı farklı NaCl çözeltisi derişimi (0.50-3.00 M NaCl) için Fe(III) iyonlarının donör fazdan akseptör faza transport verimleri sırasıyla 99.96, 99.98, 99.90, 99.95, 99.97 ve %99.95 olarak bulunmuştur. Ekstraksiyon süreleri ise (0.50, 1.00, 1.50, 2.00, 2.50 ve 3.00 M HCl) sırasıyla 170, 150,140, 110, 100 ve 90 dk olarak gerçekleşmiştir. Şekil 4.57'de ise bu deneylerden elde edilen verilere ait ekstraksiyon kinetiği grafikleri verilmiştir.



Şekil 4.56: MDLM sistemiyle TOPO ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında, fazlardaki Fe(III) iyon derişiminin farklı akseptör faz derişimleri ile gerçekleştirilen deneyler için zamanla değişim grafikleri.



Şekil 4.57: MDLM sisteminde TOPO ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında, farklı derişimlerdeki akseptör fazlar ile gerçekleştirilen deneyler için zamana karşı  $\ln(C_0/C_e)$  grafiği.

TOPO ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında farklı derişimlerdeki akseptör fazlar ile gerçekleştirilen deneyler için hesaplanan kinetik veriler, Tablo 4.47’de verilmiştir.

Tablo 4.47: TOPO ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında farklı derişimlerdeki akseptör fazlar ile yapılan deneyler için kinetik hesaplama bulguları.

NaCl Kons. (M)	$k_1 \times 10^2$ (dk <sup>-1</sup> )	$k_2 \times 10^2$ (dk <sup>-1</sup> )	$t_{1/2}$ (dk)	$t_{max}$ (dk)	$C_{Bmax}$ (mg/L)	$J_d^{max} \times 10^3$ (dk)	$J_a^{max} \times 10^3$ (dk)
0.50	1.56	4.93	44.42	20	37.61	-9.16	9.16
1.00	1.59	5.50	43.58	20	33.18	-9.60	9.60
1.50	2.79	5.58	24.84	20	32.64	-13.95	13.95
2.00	3.16	9.88	21.93	10	37.04	-18.49	18.49
2.50	3.58	10.00	19.36	10	36.65	-20.19	20.19
3.00	4.61	9.53	15.03	10	38.39	-23.34	23.34

Elde edilen verilere göre altı farklı NaCl derişimi için sırasıyla  $k_1$  değerleri  $1.56 \times 10^{-2}$ ,  $1.59 \times 10^{-2}$ ,  $2.79 \times 10^{-2}$ ,  $3.16 \times 10^{-2}$ ,  $3.58 \times 10^{-2}$  ve  $4. \times 10^{-2}$  dk<sup>-1</sup> olarak bulunmuştur.

Tablo 4.47’de elde edilen verilere bakıldığında sürekli sistemde altı farklı akseptör faz derişimi için Fe(III) iyonlarının taşınımında en kısa yarılanma süresi 15.03 olup 3.00 M NaCl’li ortamda çalışıldığında elde edilmiştir. Yarılanma süresi 1.50 M NaCl çözeltisi kullanıldığında hemen hemen yarı yarıya azalmıştır.  $t_{Max}$  değerlerine bakıldığında 0.50-1.50 M ve 2.00-3.00 M derişimler arasında sürelerin sabit kaldığı, aynı şekilde  $C_{max}$  değerleri de artan NaCl derişimine bağlı olarak hemen hemen birbirine yakın değerlerde olduğu görülmektedir.  $k_2$  hız sabiti değerleri de artan derişimlere göre arttığı, 3.00M’lık NaCl derişimde ise bir miktar azaldığı membran giriş ve çıkış hızlarının da artan derişime bağlı olarak arttığı tespit edilmiştir. Elde edilen verilerde sapmaların olması akseptör fazın çözelti derişimine bağlı olarak yoğunluğun ve viskozitesinin değişmesinden kaynaklanabilir.

Çalıştığımız parametrede Fe(III) iyonlarının akseptör faza ekstraksiyon veriminin  $>99\%$  üzerinde çıkması ve akseptör fazda kullanılan NaCl derişiminin düşük veya yüksek konsantrasyonlarda da çalışılabilineceğini göstermiştir. Bir sonraki çalışmada 2.00 M NaCl kullanılmasının daha uygun olacağı kanaatine varılmıştır. Alguacil ve diğ., (2000), tarafından yapılan benzer çalışmalarda Fe(III) iyonlarının en yüksek geri alımı verimini 2.00 M NaCl ile gerçekleştirmişlerdir.

#### 4.4.2.4 TOPO Derişiminin Etkisi

Fe(III) iyonlarının taşınmasında farklı TOPO ligant derişiminin etkisi incelenirken; donör, akseptör ve organik faz hacimleri 100 mL, donör faz başlangıç Fe(III) iyonu derişimi 100 mg/L, donör fazdaki HCl derişimi 2.00 M, akseptör fazdaki NaCl derişimi 2.00 M, organik fazdaki TOPO derişimleri  $3.75 \times 10^{-3}$ ,  $7.50 \times 10^{-3}$ ,  $1.125 \times 10^{-2}$  ve  $1.50 \times 10^{-2}$  mol/L, ortam sıcaklığı 293.15 K ve peristaltik pompanın çözelti aktarım hızı 50 mL/dk olacak şekilde ayarlanarak çalışılmıştır. Farklı ligant derişimleri kullanılarak, gerçekleştirilen deneylerden elde edilen veriler Tablo 4.48’de görülmektedir. Şekil 4.58’de deneyler için, Fe(III) iyonlarının derişimlerinin zamana karşı oluşturulan grafikleri verilmiştir. Yukarıdaki şartlarda çalıştırılan sürekli ekstraksiyon sistemi kullanılmış ve akseptör fazında geri alım sırasındaki dört farklı ligant derişiminde zamanla değişim değerleri incelenmiştir.

Tablo 4.48: Farklı derişimlerde hazırlanan TOPO ile Fe(III) iyonlarının her üç fazdaki derişimlerinin zamanla değişim bulguları.

Org. Faz: $3.75 \times 10^{-3}$ M TOPO				Org. Faz: $7.50 \times 10^{-3}$ M TOPO			
t (dk)	D. Faz (mg/L)	Org. Faz (mg/L)	Aks. Faz (mg/L)	t (dk)	D. Faz (mg/L)	Org. Faz (mg/L)	Aks. Faz (mg/L)
0	99.90	0.00	0.00	0	99.80	0.00	0.00
5	63.20	28.02	8.68	5	49.10	38.40	12.31
10	54.10	32.29	13.52	10	40.10	37.62	22.09
20	46.20	32.38	21.32	20	29.40	35.79	34.61
30	40.40	29.61	29.89	30	22.70	32.93	44.18
40	34.90	26.43	38.57	40	16.20	30.20	53.41
50	28.40	24.91	46.59	50	10.80	26.59	62.42
60	23.20	21.98	54.72	60	7.60	20.01	72.20
80	10.90	17.35	71.65	70	4.70	10.38	84.72
100	5.20	9.10	85.60	80	2.30	4.21	93.30
120	1.70	1.61	96.59	90	0.70	0.86	98.24
140	0.00	0.01	99.89	100	0.00	0.02	99.78

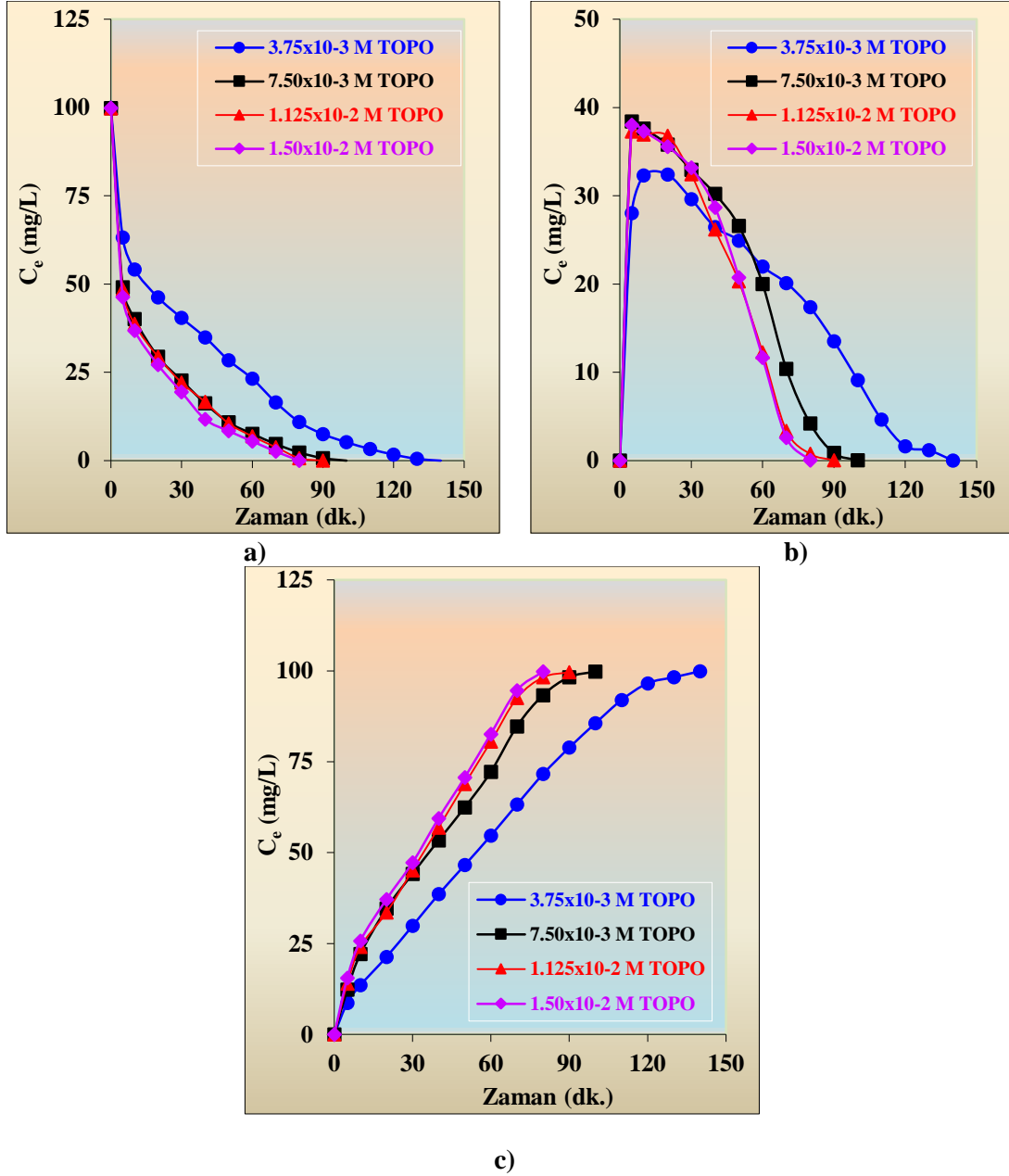
  

Org. Faz: $1.125 \times 10^{-2}$ M TOPO				Org. Faz: $1.50 \times 10^{-2}$ M TOPO			
t (dk)	D. Faz (mg/L)	Org. Faz (mg/L)	Aks. Faz (mg/L)	t (dk)	D. Faz (mg/L)	Org. Faz (mg/L)	Aks. Faz (mg/L)
0	99.70	0.00	0.00	0	99.80	0.00	0.00
5	48.50	37.25	13.96	5	46.30	38.01	15.49
10	38.70	36.94	24.07	10	36.80	37.29	25.71
20	29.40	36.79	33.52	20	27.10	35.56	37.14
30	22.10	32.44	45.16	30	19.40	33.15	47.25
40	16.60	26.18	56.92	40	11.70	28.65	59.45
50	10.50	20.30	68.90	50	8.40	20.74	70.66
60	6.90	12.25	80.55	60	5.50	11.67	82.64
80	0.70	0.76	98.24	70	2.60	2.59	94.61
90	0.00	0.03	99.67	80	0.00	0.02	99.78

TOPO ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında farklı derişimlerdeki organik fazlar ile gerçekleştirilen deneyler için hesaplanan kinetik veriler Tablo 4.49'da verilmiştir.

Tablo 4.49: TOPO ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında farklı derişimlerdeki organik fazlar ile yapılan deneyler için kinetik hesaplama bulguları.

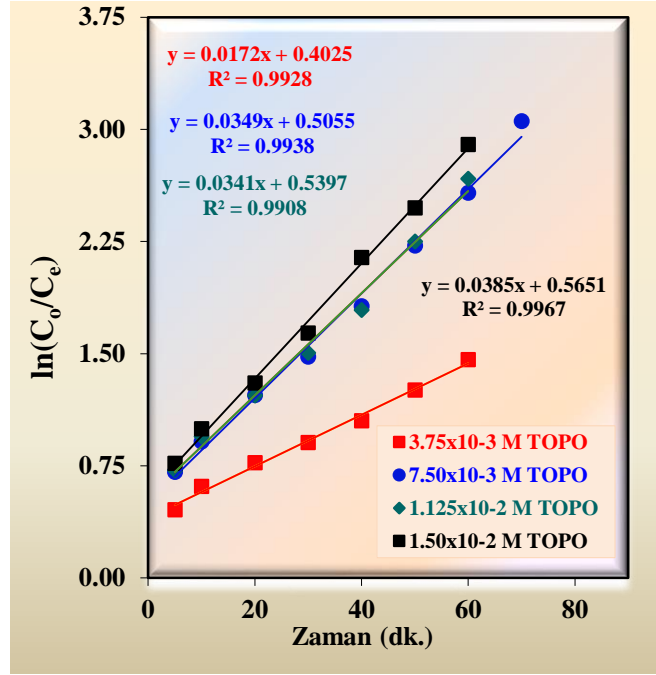
TOPO Kons. (M)	$k_1 \times 10^2$ (dk <sup>-1</sup> )	$k_2 \times 10^2$ (dk <sup>-1</sup> )	$t_{1/2}$ (dak)	$t_{max}$ (dk)	$C_{Bmax}$ (mg/L)	$J_d^{max} \times 10^3$ (dk)	$J_a^{max} \times 10^3$ (dk)
$3.75 \times 10^{-3}$	1.72	7.19	40.29	15.00	34.00	-10.97	10.97
$7.50 \times 10^{-3}$	3.49	12.96	19,86	8.00	38.32	-21.01	21.01
$1.125 \times 10^{-2}$	3.41	12.11	20.32	8.00	37.85	-20.75	20.75
$1.50 \times 10^{-2}$	3.85	19.31	18.00	5.00	38.01	-25.77	25.77



Şekil 4.58: Farklı derişimlerde hazırlanan TOPO ile Fe(III) iyonlarının her üç fazdaki derişimlerinin zamanla değişim grafikleri a) donör faz, b) organik faz, c) akseptör faz.

Tablo 4.48 ve Şekil 4.58'den görüldüğü üzere organik fazdaki dört farklı TOPO çözeltisi derişimi ( $3.75 \times 10^{-3}$ ,  $7.50 \times 10^{-3}$ ,  $1.125 \times 10^{-2}$  ve  $1.50 \times 10^{-2}$  mol/L) için Fe(III) iyonlarının donör fazdan akseptör faza transport verimleri sırasıyla 99.95, 99.98, 99.96 ve %99.97 şeklindedir. Ekstraksiyon süreleri ise sırasıyla 140, 100, 90 ve 80 dk'dır.

Şekil 4.59’da elde edilen verilere göre dört farklı TOPO derişimleri için sırasıyla  $k_1$  değerleri ( $3.75 \times 10^{-3}$ ,  $7.50 \times 10^{-3}$ ,  $1.125 \times 10^{-2}$  ve  $1.50 \times 10^{-2}$  mol/L) sırasıyla  $1.72 \times 10^{-2}$ ,  $3.49 \times 10^{-2}$ ,  $3.41 \times 10^{-2}$  ve  $3.85 \times 10^{-2} \text{ dk}^{-1}$  olarak bulunmuştur.



Şekil 4.59: TOPO ile sürekli ekstraksiyon çalışmalarında farklı derişimlerdeki organik fazlar ile gerçekleştirilen deneyler için zamana karşı  $\ln(C_0/C_e)$  grafiği.

Tablo 4.49’da elde edilen kinetik verilere göre sürekli sistemde dört farklı TOPO derişimi için Fe(III) iyonlarının taşınımında en küçük  $k_1$  hız sabiti değeri  $3.75 \times 10^{-3}$  M TOPO derişimi kullanıldığında elde edilmiştir. Diğer kinetik verilerde ise bazı sapmaların olduğu görölmektedir. Bu sapmalar kerozen içinde çözünmüş TOPO’nun damlacıklar halinde donör fazdan geçerken Fe(III) iyonlarıyla kompleksleşmesi artan derişime bağlı olarak, fazla olmadığından ve aynı durum akseptör fazda Fe(III) iyonları ekstrakte olamamasından kaynaklanabilir.

Organik fazda dört farklı TOPO derişimleri ile çalışılan deneyler için Fe(III) iyonlarının donör fazdan akseptör faza geçiş süresi TOPO konsantrasyonu artıka azalmıştır. Fe(III) iyonlarının ekstraksiyon veriminin  $>99\%$  üzerinde çıkması ve

organik fazda kullanılan TOPO derişimlerinin düşük konsantrasyonlarında da çalışılabileceği görülmektedir.

#### 4.4.3 Seçimli Ekstraksiyon Çalışmaları

##### 4.4.3.1 Fe(III) İyonlarının Alkali ve Toprak Alkali Metal İyonlarının Varlığında Seçimli Ekstraksiyonu

Fe(III) iyonlarının seçimli ekstraksiyonunu incelemek amacıyla bir önceki çalışmalarda olduğu gibi KCl, CaCl<sub>2</sub>, BaCl<sub>2</sub>'ün stok çözeltileri hazırlanmıştır. Donör fazda 100 mg/L Fe(III) çözeltisi yanında 40'ar mg/L KCl, CaCl<sub>2</sub> ve BaCl<sub>2</sub> olacak şekilde stok çözeltilerden eklenerek donör faz çözeltileri hazırlanmış, Fe(III) iyonlarının ekstraksiyon işlemlerinde elde edilen optimum koşullarda dikkate alınarak deneysel işlemler gerçekleştirilmiştir.

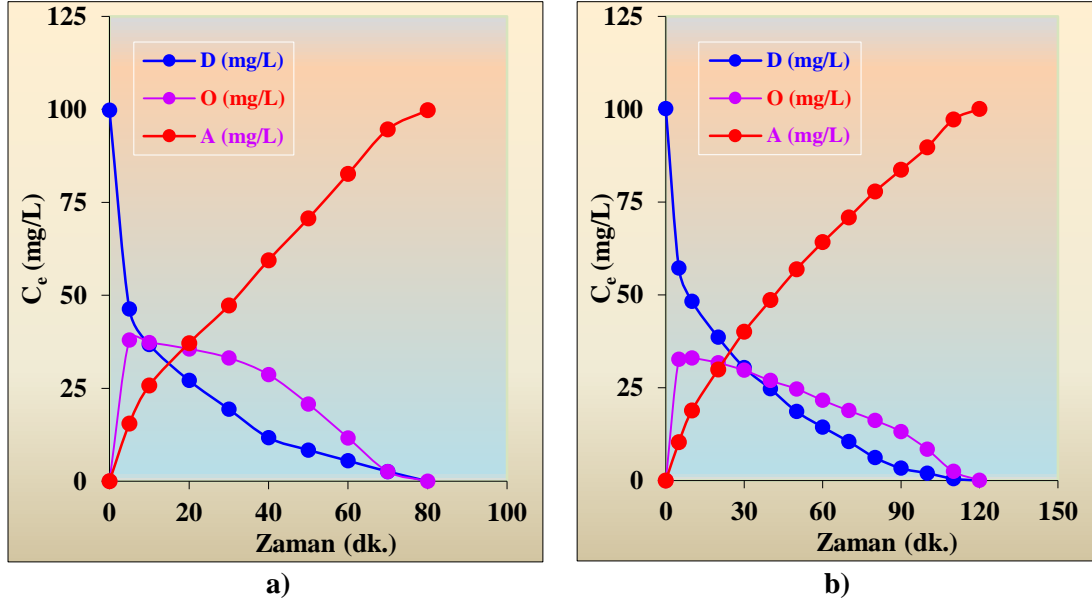
Elde edilen veriler Tablo 4.50'de donör fazda sadece demir iyonlarının bulunduğu deney sonuçları ve demir iyonlarının yanında alkali ve toprak alkali metal iyonlarının da bulunduğu deney sonuçları yanyana verilmiştir. Şekil 4.60'da bu deneyler için fazlardaki demir derişimlerinin zamana karşı oluşturulan grafikleri ve Şekil 4.61'de ise yine bu deneylere ait ekstraksiyon kinetiği grafikleri verilmiştir.

Tablo 4.50: Donör fazda sadece Fe(III) iyonlarının bulunduğu ve Fe(III) yanında alkali ve toprak alkali metal iyonlarının bulunduğu deneyler için fazlardaki Fe(III) derişiminin zamanla değişim değerleri.

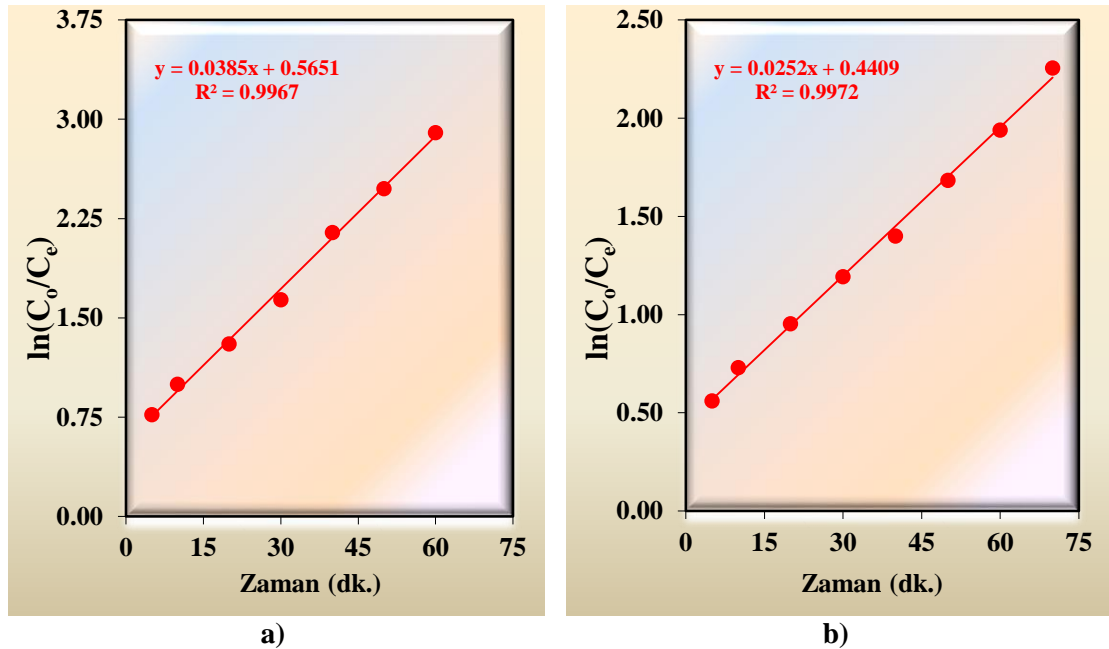
<b>[Fe<sup>3+</sup>]: 100 mg/L,</b>				<b>[Fe<sup>3+</sup>] 100 mg/L,</b>			
<b>[Alkali ve T.A. Metaller]: 0.00 mg/L</b>				<b>[Alkali ve T.A. Metaller]: 40'ar mg/L</b>			
<b>t</b>	<b>D. Faz</b>	<b>O. Faz</b>	<b>A. Faz</b>	<b>t</b>	<b>D. Faz</b>	<b>Org. Faz</b>	<b>Aks. Faz</b>
<b>(dk)</b>	<b>(mg/L)</b>	<b>(mg/L)</b>	<b>(mg/L)</b>	<b>(dk)</b>	<b>(mg/L)</b>	<b>(mg/L)</b>	<b>(mg/L)</b>
0	99.80	0.00	0.00	0	100.20	0.00	0.00
5	46.30	38.01	15.49	5	57.20	32.67	10.33
10	36.80	37.29	25.71	10	48.30	33.00	18.90
20	27.10	35.56	37.14	20	38.60	31.71	29.89
30	19.40	33.15	47.25	30	30.40	29.69	40.11
40	11.70	28.65	59.45	40	24.70	26.93	48.57
50	8.40	20.74	70.66	60	14.40	21.63	64.18
60	5.50	11.67	82.64	80	6.20	16.20	77.80
70	2.60	2.59	94.61	100	2.00	8.42	89.78
80	0.00	0.02	99.78	120	0.00	0.09	100.11



Optimum şartlarda Fe(III) iyonlarının ekstraksiyon kinetik verileri ile diğer alkali ve toprak metallerin varlığında Fe(III) iyonlarının seçimli ekstraksiyonuna ait hesaplanan kinetik veriler karşılaştırmalı olarak Tablo 4.51’de verilmiştir.



Şekil 4.60: Fazlardaki Fe(III) iyonlarının zamanla değişim grafikleri a) Donör fazda alkali ve toprak alkali metali iyonlarının bulunmadığı ortam, b) Donör fazda alkali ve toprak alkali metal iyonlarının da bulunduğu ortam.



Şekil 4.61: Fazlardaki Fe(III) iyonlarının zamana karşı  $\ln(C_0/C_e)$  değişim grafikleri a) Donör fazda alkali ve toprak alkali metali iyonlarının bulunmadığı ortam, b) Donör fazda alkali ve toprak alkali metal iyonlarının da bulunduğu ortam.

Tablo 4.51: Alkali ve Toprak Alkali Metali iyonları ortamında gerçekleştirilen deneyler için kinetik hesaplama bulguları.

Ortamdaki Fe(III), Alkali ve T.A. metal iyonları derişimleri (mg/L)	$k_1 \times 10^2$ (dk <sup>-1</sup> )	$k_2 \times 10^2$ (dk <sup>-1</sup> )	$t_{1/2}$ (dk)	$t_{max}$ (dk)	$C_{Bmax}$ (mg/L)	$J_d^{max} \times 10^3$ (dk)	$J_a^{max} \times 10^3$ (dk)
[Fe]=100mg/L, [A. ve T.A. metaller]: 0 mg/L	3.85	19.31	18.00	5.00	37.01	-25.77	25.77
[Fe]= 100mg/L, [A. ve T.A. metaller]: 40mg/L	2.52	1.11	27.50	10.00	33.00	-16.00	16.00

Ortamda alkali ve toprak alkali metal iyonları varlığında seçimli ekstraksiyon çalışmalarında, Fe(III) iyonlarının donör fazdan akseptör faza taşınımında ekstraksiyon verimleri alkali ve toprak alkali yokluğunda ve varlığında sırasıyla 99.98 ve % 99.91 olarak bulunmuş ve verimin çok değişmediği gözlenmiştir. Bunun yanı sıra ekstraksiyon süresi 80 dakikadan 120 dakikaya çıkmıştır. Hız sabiti değerlerinde azalmanın olduğu ve akseptör faza alım süresinin arttığı gözlenmiştir.

Seçimli ekstraksiyon çalışmalarında alev fotometre ile yapılan ölçümler sonucunda akseptör fazda potasyum iyonlarına rastlanmamıştır. Ca(II) ve Ba(II) iyonlarının akseptör faza geçiş verimleri sırasıyla sırasıyla %13.10 ve %5.00 olduğu saptanmıştır. Donör fazda hiç alkali ve toprak alkali metali iyonları bulunmadığı durumda sistemde  $C_{Bmax}$  değeri 37.01 mg/L iken bu iyonların varlığında 33 mg/L olarak bulunmuştur. Ortamda bulunan alkali ve toprak alkali metali iyonları ekstraksiyon verimini çok değiştirmezken, ekstraksiyon süresini uzatmaktadır.

Sonuç olarak, donör fazda alkali ve toprak alkali metali iyonlarının varlığında Fe(III) iyonlarının ekstraksiyonu deneylerinde potasyum iyonlarının organik ve akseptör fazlara geçişinin olmadığı ve dolayısıyla demir ekstraksiyonuna önemli bir etkisinin olmadığı belirlenmiştir. Elde edilen tüm verilere göre, alkali ve toprak alkali metallerinin tuzların varlığında Fe(III) iyonlarının seçimli olarak ekstraktant TOPO ile ekstraksiyonun yüksek verimle gerçekleştiği gözlenmiştir.

#### 4.4.3.2 Fe(III) İyonlarının Diğer Ağır Metal İyonlarının Varlığında Seçimli Ekstraksiyonu

Fe(III) iyonlarının seçimli ekstraksiyonunu incelemek amacıyla; Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CuCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O, Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O, (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>.4H<sub>2</sub>O, Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>'ın stok çözeltileri hazırlanmış, donör fazda 100 mg/L Fe(III) çözeltisi yanında 30'ar mg/L Pb(II), Mo(VI), Co(II), Cu(II) ve Zn(II) olacak şekilde stok çözeltilerden eklenerek, donör

faz hazırlanmıştır. Aynı ekstraksiyon sistemi şartlarında (donör faz ve akseptör faz hacmi 100 mL ve donör fazda 2.00 M HCl, organik faz hacmi 100 mL, derişimi  $1.50 \times 10^{-2}$  M TOPO, sıcaklık 293.15 K, peristaltik pompa hızı 50 mL/dk) deneyler gerçekleştirilmiştir.

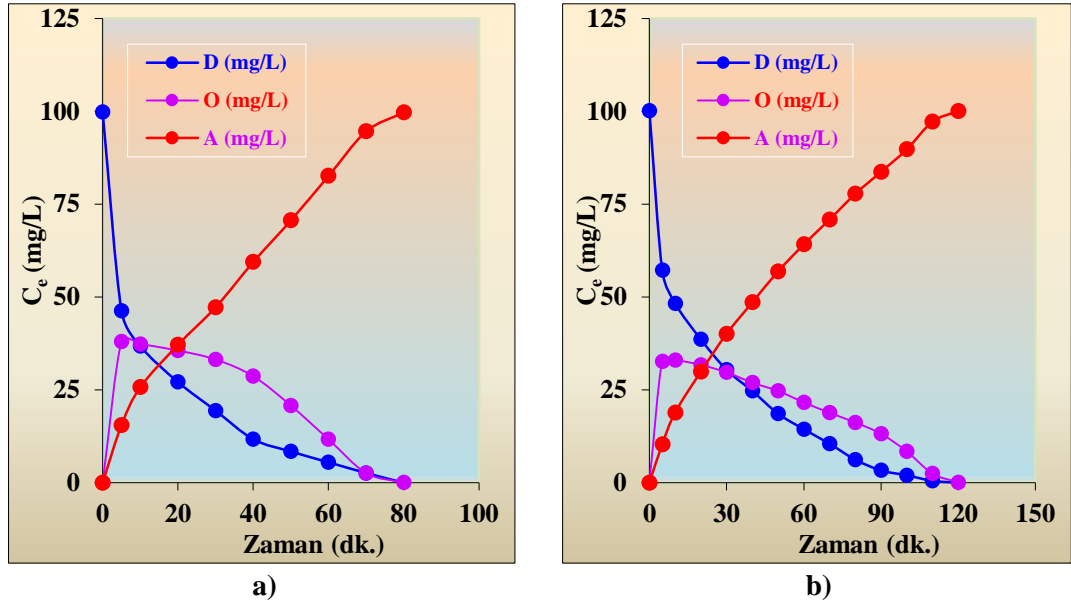
Deneylerde değişen Fe(III) iyon derişimleri başlangıç anına göre belirlenen süreler sonunda donör ve akseptör fazlardan zaman zaman alınan örnekler spektrofotometrik olarak analiz edilmiş, analiz deney sonunda donör ve akseptör fazlardaki metal iyonlarının derişimleri ise ICP-OES ile belirlenmiştir.

Aşağıda verilen Tablo 4.52’de donör fazda sadece Fe(III) iyonlarının bulunduğu deney sonuçları ve Fe(III) yanında 30 mg/L Cu(II), 30 mg/L Mo(VI), 30 mg/L Pb(II), 30 mg/L Zn(II), 30 mg/L Co(II) iyonlarının da bulunduğu deney sonuçları yan yana verilmiştir. Şekil 4.62’te bu deneyler için fazlardaki Fe(III) iyon derişimlerinin zamana karşı oluşturulan grafikleri ve Şekil 4.63’de ise bu deneylere ait ekstraksiyon kinetiği grafikleri verilmiştir.

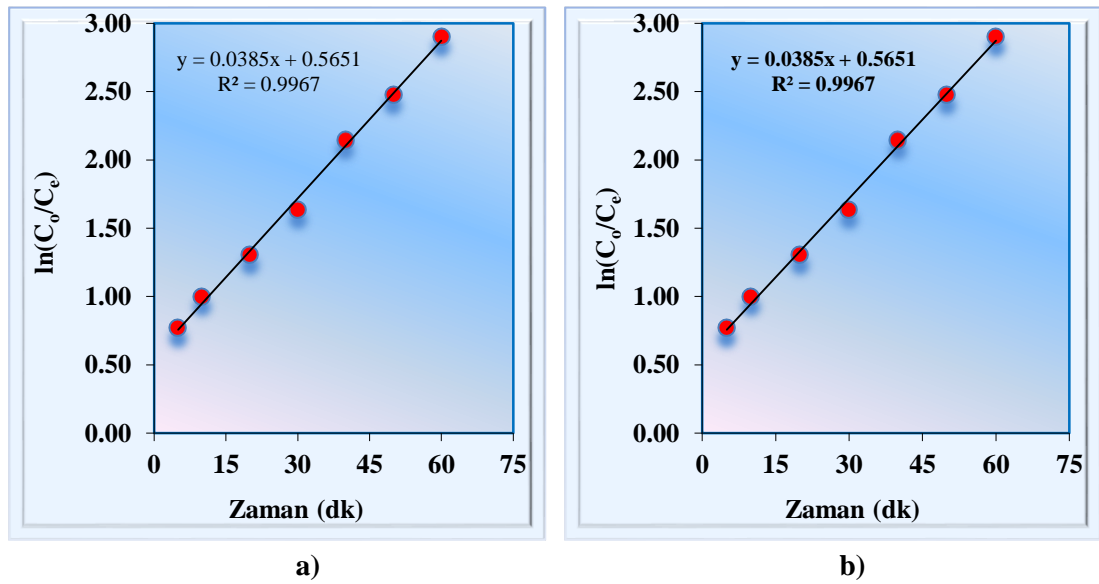
Tablo 4.52: Donör fazda sadece Fe(III) iyonlarının bulunduğu ve demir yanında diğer ağır metal iyonlarının bulunduğu deneyler için fazlardaki Fe(III) derişiminin zamanla değişim değerleri.

<b>[Fe<sup>3+</sup>]: 100 mg/L, [Cu, Mo, Pb, Zn, Co]: 0 mg/L</b>				<b>[Fe<sup>3+</sup>]: 100 mg/L, [Cu, Mo, Pb, Zn, Co]: 30 mg/L</b>			
<b>t (dk)</b>	<b>D.Faz (mg/L)</b>	<b>O.Faz (mg/L)</b>	<b>A.Faz (mg/L)</b>	<b>t (dk)</b>	<b>D.Faz (mg/L)</b>	<b>O.Faz (mg/L)</b>	<b>A.Faz (mg/L)</b>
0	99.80	0.00	0.00	0	101.07	0.00	0.00
5	46.30	38.01	1.49	5	66.38	22.87	12.45
10	36.80	37.29	25.71	10	55.33	28.82	17.55
20	27.10	35.56	37.14	20	39.02	36.85	25.83
30	19.40	33.15	47.25	30	28.22	41.02	32.46
40	11.70	28.65	59.45	40	20.02	43.20	38.48
50	8.40	20.74	70.66	50	13.02	41.69	46.99
60	5.50	11.67	82.64	60	8.19	38.17	55.34
70	2.60	2.59	94.61	70	5.41	32.48	63.81
80	0.00	0.02	99.78	80	3.55	24.57	73.58
0	99.80	0.00	0.00	0	101.07	0.00	0.00
5	46.30	38.01	1.49	5	66.38	22.87	12.45
10	36.80	37.29	25.71	10	55.33	28.82	17.55

Optimum şartlarda Fe(III) iyonlarının ekstraksiyon kinetik verileri ile diğer ağır metal iyonların varlığında Fe(III) iyonlarının seçimli ekstraksiyonuna ait hesaplanan kinetik veriler karşılaştırmalı olarak Tablo 4.53’de verilmiştir.



Şekil 4.62: Fazlardaki Fe(III) iyonlarının zamanla değişim grafikleri a) Donör fazda ağır metali iyonlarının bulunmadığı ortam, b) Donör fazda ağır metal iyonlarının da bulunduğu ortam .



Şekil 4.63: Fazlardaki Fe(III) iyonlarının zamana karşı  $\ln(C_o/C_e)$  değişim grafikleri a) Donör fazda ağır metali iyonlarının bulunmadığı ortam, b) Donör fazda ağır metal iyonlarının da bulunduğu ortam.

Tablo 4.53: Ağır metal iyonları ortamında gerçekleştirilen deneyler için kinetik hesaplama bulguları.

Ortamdaki Fe(III), Ağır metal iyonları derişimleri (mg/L)	$k_1 \times 10^2$ (dk <sup>-1</sup> )	$k_2 \times 10^2$ (dk <sup>-1</sup> )	$t_{1/2}$ (dk)	$t_{max}$ (dk)	$C_{Bmax}$ (mg/L)	$J_a^{max} \times 10^3$ (dk)	$J_a^{max} \times 10^3$ (dk)
[Fe]: 100 mg/L, [Cu, Mo, Pb, Zn, Co]:0 mg/L	3.85	19.31	18.00	5.00	37.01	-25.77	25.77
[Fe]: 100 mg/L, [Cu, Mo, Pb, Zn, Co]:30 mg/L	3.54	4.10	19.57	26.22	34.22	-14.00	14.00

Ortamda ağır metal iyonları varlığında seçimli ekstraksiyon çalışmalarında, Fe(III) iyonlarının donör fazdan akseptör faza transportunda ekstraksiyon verimleri ağır metal yokluğunda ve varlığında sırasıyla % 99.98 ve % 99.70 olarak bulunmuş ve verimin çok değişmediği gözlenmiştir. Bunun yanı sıra ekstraksiyon süresi 80 dakikadan 120 dakikaya çıkmıştır. Hız sabiti değerlerinde azalmanın olduğu ve akseptör faza alım süresinin arttığı gözlenmiştir.

Donör fazda hiç ağır metali iyonları bulunmadığı durumda sistemde  $C_{Bmax}$  değeri 37.01 mg/L iken bu iyonların varlığında 34.22 mg/L olarak bulunmuştur. Ortamda bulunan ağır metal iyonları ekstraksiyon verimini çok değiştirmezken, ekstraksiyon süresini uzatmaktadır.

Seçimli ekstraksiyon çalışmalarında ICP-OES ile yapılan ölçümler sonucunda donör fazdaki Cu, Mo, Pb, Zn, Co iyonlarından Cu(II) %12.04, Mo(VI) %1.20, Pb(II) %14.62, Zn %16.28 ve Co(II) iyonları ise %10.32 oranında akseptör faza taşınmıştır. Yani organik ligant donör faza konulan tüm metalleri Fe(III) iyonlarıyla beraber akseptör faza taşındığı gözlenmiştir. Fe(III) iyonlarının ekstraksiyonunda iki değerlikli metal iyonlarının ekstraksiyon verimleri %10'nun üzerinde çıkması nedeniyle seçimli ekstraksiyonun başarılı olmadığını ifade edebiliriz.

## 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Yapılan deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar ve bunlara ek olarak öneriler aşağıda verilmiştir.

Deneysel çalışmalar MDLM sisteminde gerçekleştirilmiş, taşıyıcı ligant seçimi için literatürde sıkça karşılaşılan taşıyıcı ligand türleri öncelikli olarak kullanılmıştır. Deneylere başlanmadan önce herbir metalin [Mo(VI), Cu(II), Pb(II), Fe(III)] kesikli olarak yapılan ön çalışmaları sonucunda organik ligantların derişimleri belirlenmiştir. MDLM sistemi ile çalışmalara başlandıktan sonra belirli sürelerle hem donör fazdan hem de akseptör fazdan sulu çözeltiler alınarak bunlar UV Spektrofotometresi ile kolorimetrik olarak tayin edilmiştir. Herbir metal için optimum koşullar belirlendikten sonra, metaller alkali ve toprak alkali metaller ortamı ile diğer ağır metallerin ortamında yarışmalı olarak ekstraksiyona tabi tutulmuşlardır.

Çalışmaların ilk aşamasında, imalatı gerçekleştirilen sıvı membran düzeneğinde (MDLM) organik faz olarak kerozen içerisinde çözülmüş belli derişimde taşıyıcı TNOA ligandı kullanılarak, kesikli olarak Mo(VI) ekstraksiyonu için ön denemeler yapılmıştır. Donör fazdan organik faza Mo(VI) iyonlarının ekstraksiyon verimleri  $5.00 \times 10^{-3}$  mol/L TNOA ve  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7/\text{NaOH}$  tampon çözeltisi (pH: 9.50) kullanılarak, tüm sıcaklıklar (288.15, 293.15, 298.15, 303.15 ve 308.15 K) için sırasıyla 98.46, 98.82, 98.72, 99.49 ve %99.05 olarak bulunmuştur. Elde edilen bu verilere göre sistem kısa sürede dengeye ulaşmış ve kullanılan taşıyıcı ligant derişiminin sürekli ekstraksiyon çalışmalarında daha düşük derişimlerde de olabileceği sonucuna varılmıştır. Sürekli sistemde TNOA organik ligandı ile yapılan sıcaklık çalışmalarında reaksiyon hız sabiti değerleri, değişen sıcaklıklarda (288.15, 293.15, 298.15, 303.15 ve 308.15K) sırasıyla;  $3.15 \times 10^{-2}$ ,  $3.27 \times 10^{-2}$ ,  $3.41 \times 10^{-2}$ ,  $3.53 \times 10^{-2}$  ve  $3.67 \times 10^{-2}$  dk<sup>-1</sup> olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlara göre sürekli sistemlerde de çalışma sıcaklığının 298.15 K olması gerektiği anlaşılmaktadır. Aynı ortam şartlarında sadece akseptör fazda 1.00 M'lık  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  kullanılarak ortam sıcaklığının (283,15, 288.15, 293.15, 298.15, 303.15, 308.15, 313,15K) etkisine bakılmış ve yedi farklı sıcaklık için molibden(VI) iyonlarının donör fazdan akseptör

faza transport verimleri sırasıyla 90.90, 91.13, 98.48, 98.62, 95.30, 93.85 ve %94.41 olarak bulunmuştur. TNOA organik ligandı ile yapılan sıcaklık çalışmalarında reaksiyon hız sabiti değerleri ( $k_1$ ), değişen sıcaklıklarda (283.15-313.15K) sırasıyla  $2.66 \times 10^{-2}$ ,  $2.79 \times 10^{-2}$ ,  $3.20 \times 10^{-2}$ ,  $3.69 \times 10^{-2}$ ,  $2.50 \times 10^{-2}$ ,  $3.25 \times 10^{-2}$  ve  $3.13 \times 10^{-2}$  dk<sup>-1</sup> olarak hesaplanmıştır. Aktivasyon enerjisi ( $E_a$ ) değeri, maksimum membran çıkış hızlarına karşılık 1/T değerlerinin 288.15-298.15 K sıcaklıklar grafiği geçirilerek 6.09 kkal/mol olarak bulunduğundan, TNOA taşıyıcı için Mo(VI) iyonunun taşınımı bulunan aktivasyon enerjisi değeri 10 kkal/mol'den küçük olmasından dolayı difüzyon kontrollü olduğu görülmektedir. Mo(VI) iyonlarının TNOA ile taşınımında bir önceki deney şartları sadece akseptör faz derişimleri (0.50, 0.75, 1.00, 1.50, ve 2.00 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) değiştirilerek gerçekleştirilen deneyler sonucunda Mo(VI) iyonlarının geri alım süreleri 110 ile 170 dk arasında değişmiş olup, ekstraksiyon verimi >%90 üzerinde çıkmış ve beş farklı Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> derişimi (0.50, 0.75, 1.00, 1.50, ve 2.00 M) için sırasıyla  $k_1$  değerleri sırasıyla  $1.40 \times 10^{-2}$ ,  $1.90 \times 10^{-2}$ ,  $3.80 \times 10^{-2}$ ,  $3.60 \times 10^{-2}$  ve  $3.62 \times 10^{-2}$  dk<sup>-1</sup> olarak bulunmuştur. Sodyum karbonat derişimi arttıkça, akseptör faza geçen Mo(VI) iyonlarının derişimi de artmış olup, yüksek sodyum karbonat derişimlerinde, ekstraksiyon çok hızlı gerçekleşmiştir. Ekstraksiyon için en uygun sodyum karbonat derişimi 1.00 M olarak belirlenmiştir. Burada elde edilen verilere göre Mo(VI) iyonlarının taşınımı orta hızda gerçekleştiğini söylemek mümkündür. Elde edilen sonuçlara göre, molibden iyonlarının ekstraksiyonunun, bu MDLM sistemi kullanılarak yüksek verimle gerçekleştirilebileceği gözlenmiştir.

Mo(VI) iyonlarının seçimli ekstraksiyonunu incelemek amacıyla optimum koşullarda (donör faz ve akseptör faz hacmi 100 mL ve donör faz pH'sı 2.00, organik faz hacmi 100 mL, derişimi  $5.00 \times 10^{-3}$  M TNOA, akseptör fazdaki sodyum karbonat derişimi 1.00 M, sıcaklık 298.15 K, peristaltik pompa hızı 50 mL/dk), öncelikle donör fazda 100 mg/L Mo(VI) çözeltisi yanında 40'ar mg/L'lik KCl, CaCl<sub>2</sub> ve BaCl<sub>2</sub> çözeltileri ile yarışmalı ekstraksiyon gerçekleştirilmiştir. Mo(VI) iyonlarının donör fazdan akseptör faza transportunda ekstraksiyon verimleri alkali ve toprak alkali yokluğunda ve varlığında sırasıyla %92.25 ve %99.75 olarak bulunmuş ve verimin arttığı gözlenmiştir. Bunun yanı sıra ekstraksiyon süresi 130 dakikadan 160 dakikaya çıkmıştır. Hız sabiti  $k_1$   $3.64 \times 10^{-2}$ 'den  $1.56 \times 10^{-2}$ 'ye düşmüştür ve akış hızı azalmıştır. Seçimli ekstraksiyon çalışmalarında alev fotometresi ile yapılan ölçümler sonucunda

akseptör fazda potasyum iyonlarına rastlanmamıştır. Ca ve Ba'un ise sırasıyla %8.32 ve %15.00 oranında akseptör faza geçtiği saptanmıştır. Molibdenin seçimli ekstraksiyonunu diğer ağır metallerin varlığında incelemek amacıyla ise optimum koşullarda (donör faz ve akseptör faz hacmi 100 mL ve donör faz pH'ı 2.00, organik faz hacmi 100 mL, derişimi  $5.00 \times 10^{-3}$  M TNOA, akseptör fazdaki sodyum karbonat derişimi 1.00 M, sıcaklık 298.15 K, peristaltik pompa hızı 50 mL/dk), donör fazda 100 mg/L Mo(VI) çözeltisi yanında 30 mg/L Cu(II), 30 mg/L Fe(III), 30 mg/L Pb(II), 30 mg/L Zn(II), 30 mg/L Co(II) çözeltileri ile yarışmalı ekstraksiyon gerçekleştirilmiştir. Ortamda ağır metal iyonları varlığında seçimli ekstraksiyon çalışmalarında, Mo(VI) iyonlarının donör fazdan akseptör faza transportunda ekstraksiyon verimleri ağır metallerin yokluğunda ve varlığında sırasıyla %96.35 ve %99.90 olarak bulunmuş ve verimin arttığı gözlenmiştir. Bunun yanı sıra ekstraksiyon süresi 120 dakikadan 170 dakikaya çıkmıştır. Hız sabiti  $k_1$  ve  $k_2$  değerlerinde değişim gözlenirken, akış hızı azalmıştır. Seçimli ekstraksiyon çalışmalarında ICP-OES ile yapılan ölçümler sonucunda akseptör fazda Cu(II), Fe(III), Pb(II), Zn(III), Co(III) iyonlarından hiçbirine rastlanmamıştır. Yani organik ligant sadece Mo(VI) iyonlarını akseptör faza taşıdığından seçiciliği yüksek bir çalışma olmuştur.

Çalışmaların ikinci aşamasında, taşıyıcı TNOA ligandı kullanılarak, kesikli olarak Cu(II) ekstraksiyonu için ön denemeler yapılmıştır ve sürekli sistemde bakır iyonlarının sulu fazdan organik faza kerozen içinde TNOA ile taşınımında konsantrasyonunun  $5.00 \times 10^{-3}$  M'lık çözeltisi ile çalışılmasına karar verilmiştir. Taşıyıcı ligantın derişiminin belirlenmesinden sonra, MDLM sistemiyle sürekli ekstraksiyon çalışmalarının ilk kısmında Cu(II) iyonlarının taşınımında donör fazın farklı pH'larının etkisi incelenirken; donör, akseptör ve organik faz hacimleri 100 mL, donör faz başlangıç Cu(II) iyonu derişimi 100 mg/L ve pH değeri 8.00, 9.00, 10.00, akseptör faz 1.00 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, organik fazdaki TNOA derişimi  $5.00 \times 10^{-3}$  mol/L, ortam sıcaklığı 298.15 K ve peristaltik pompanın çözelti aktarım hızı 50 mL/dk olacak şekilde ayarlanarak çalışılmıştır ve donör fazın pH'nı ayarlamak için CH<sub>3</sub>COOH/CH<sub>3</sub>COONa tamponu kullanılmıştır. Deneyle sonucunda Cu(II) iyonlarının ekstraksiyon veriminin >%99 üzerinde çıkması ve akseptör fazda kullanılan 1.00 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'ün geri alım reaktifi olarak kullanımının uygun olduğu, donör fazda yüksek pH'larda çalışılabileceği görülmektedir. Ekstraksiyon süreleri



(pH: 8.00, 9.00 ve 10.00) sırasıyla 140, 120, 130 dk iken, bulunan  $k_1$  değerleri sırasıyla  $3.68 \times 10^{-2}$ ,  $3.42 \times 10^{-2}$  ve  $3.00 \times 10^{-2} \text{ dk}^{-1}$  olarak bulunmuş olup pH: 9.00'da maksimum  $k_2$  değerine ulaşılmış ve akış hızı da maksimumdur. Sonraki çalışmalarda donör fazın pH'ı 9.00 olarak kullanılmıştır. Ortam sıcaklığının etkisi incelenirken sıcaklık (283.15, 288.15, 293.15, 298.15, 303.15 ve 308.15 K) değiştirilip diğer koşullar (donör, akseptör ve organik faz hacimleri 100 mL, donör faz başlangıç Cu(II) iyonu derişimi 100 mg/L, pH değeri 9.00, akseptör faz 1.00 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, organik fazdaki TNOA derişimi  $5.00 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  ve peristaltik pompanın çözelti aktarım hızı 50 mL/dk) sabit tutulmuştur. Altı farklı sıcaklık (283.15, 288.15, 293.15, 298.15, 303.15 ve 308.15 K) için Cu(II) iyonlarının donör fazdan akseptör faza transport verimleri oldukça yüksek oranda (%99'dan daha büyük) çıkmıştır. TNOA organik ligandı ile yapılan sıcaklık çalışmalarında reaksiyon hız sabiti değerleri, değişen sıcaklıklarda (283.15, 288.15, 293.15 ve 298.15 K) sırasıyla;  $2.91 \times 10^{-2}$ ,  $2.75 \times 10^{-2}$ ,  $3.06 \times 10^{-2}$ ,  $3.42 \times 10^{-2}$ ,  $2.54 \times 10^{-2}$  ve  $2.65 \times 10^{-2} \text{ dk}^{-1}$  olarak hesaplanmıştır. Cu(II) iyonlarının MDLM sistemi ile taşınımı, ard arda tersinmez I. mertebe reaksiyondur ve aktivasyon enerjisi ( $E_a$ ) değerleri maksimum membran çıkış hızlarına karşılık  $1/T$  değerlerinin grafiğe geçirilerek, elde edilen doğrunun eğiminden 5.22 kkal/mol (21.77 kJ/mol ) olarak bulunmuş, 10 kkal/mol'den küçük olması sebebiyle Cu(II) iyonlarının taşınımının difüzyon kontrollü olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Cu(II) ekstraksiyonu için optimum sıcaklık 298.15 K'dir. Çünkü bu sıcaklıkta çalışılırsa ekstraksiyon için hem maliyet düşer hem de en iyi sonuçlar elde edilir. Akseptör faz derişimlerinin etkisi incelenirken diğer tüm parametreler sabit tutulmuş (donör, akseptör ve organik faz hacimleri 100 mL, donör faz başlangıç bakır(II) iyonu derişimi 100 mg/L, pH değeri 9.00, ortam sıcaklığı 298.15 K, organik fazdaki TNOA derişimi  $5.00 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  ve peristaltik pompanın çözelti aktarım hızı 50 mL/dk), sadece akseptör fazda kullanılan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'ün derişimleri (0.25, 0.5, 0.75, 1.00, 1.25 ve 1.50 M) değiştirilmiştir. Akseptör fazda farklı altı farklı H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> derişimi (0.25, 0.5, 0.75, 1.00, 1.25, ve 1.50 M) ile çalışılan deneyler için Cu(II) iyonlarının donör fazdan akseptör faza geçiş verimleri sırasıyla 99.75, 99.97, 99.69, 99.90, 99.97 ve %99.97, geri alım süreleri sırasıyla 170, 160, 150, 120, 140 ve 150 dk olup,  $k_1$  değerleri sırasıyla  $2.15 \times 10^{-2}$ ,  $2.52 \times 10^{-2}$ ,  $3.01 \times 10^{-2}$ ,  $3.42 \times 10^{-2}$ ,  $2.81 \times 10^{-2}$  ve  $2.77 \times 10^{-2} \text{ dk}^{-1}$  olarak bulunmuştur. Akseptör fazdaki H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> derişimi 0.25'ten 1.00 M'a yükseldiğinde Cu(II) iyonlarının taşınımı daha kısa sürede gerçekleşmişken, 1.00'den 1.50 M'a yükseldiğinde ise taşınım süresi artmıştır. Bunun sebebi, yüksek

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> derişiminde akseptör faz ile organik faz ara yüzeyinde H<sup>+</sup> derişiminin artmasından kaynaklanan bir durum olabilir. Bu yüzden sonraki çalışmalar için optimum H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> derişimi 1.00 M olarak belirlenmiştir. Cu(II) iyonlarının ekstraksiyonu için farklı ligant derişiminin etkisi çalışmaları yapılırken ligant derişimleri (1.00x10<sup>-3</sup>, 2.50x10<sup>-3</sup>, 5.00x10<sup>-3</sup> ve 7.50x10<sup>-3</sup> mol/L) değiştirilip diğer parametreler (donör, akseptör ve organik faz hacimleri 100 mL, donör faz başlangıç Cu(II) iyonu derişimi 100 mg/L, pH değeri 9.00, ortam sıcaklığı 298.15 K, akseptör fazdaki H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> derişimi 1.00 M ve peristaltik pompanın çözelti aktarım hızı 50 mL/dk) sabit tutulmuştur. Organik faz için TNOA derişimleri ile organik fazdan Cu(II) iyonlarının geri alım yüzdeleri (1.00x10<sup>-3</sup>, 2.50x10<sup>-3</sup>, 5.00 x10<sup>-3</sup> ve 7.50 x10<sup>-3</sup> mol/L) sırasıyla 99.95, 99.97, 99.90, %99.84 olduğu görülmektedir. Ekstraksiyon süreleri (1.00x10<sup>-3</sup>, 2.50x10<sup>-3</sup>, 5.00 x10<sup>-3</sup> ve 7.50 x10<sup>-3</sup> mol/L) sırasıyla 170, 160, 120 ve 110 dk şeklinde olup, *k<sub>1</sub>* değerleri ise sırasıyla 2.56x10<sup>-2</sup>, 2.54x10<sup>-2</sup>, 3.52x10<sup>-2</sup> ve 3.56x10<sup>-2</sup> dk<sup>-1</sup> olarak saptanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre organik faz derişimi arttıkça *k<sub>1</sub>* ve *k<sub>2</sub>* değerleri artmıştır. Cu(II) iyonlarının ekstraksiyon hızlarının da buna paralel olarak arttığı gözlemlenmiştir. Farklı taşınma hızlarının etkisi incelenirken ise peristaltik pompanın çözelti aktarım hızı (25, 50 ve 75 mL/dk) değiştirilip diğer parametreler (donör, akseptör ve organik faz hacimleri 100 mL, donör faz başlangıç Cu(II) iyonu derişimi 100 mg/L, pH değeri 9.00, ortam sıcaklığı 298.15 K, akseptör fazdaki H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> derişimi 1.00 M ve organik fazdaki TNOA derişimi 5.00 x10<sup>-3</sup> mol/L sabit tutulmuştur. Üç farklı aktarım hızı (25, 50, ve 75 mL/dk) ile çalışılan deneyler için Cu(II) iyonlarının donör fazdan akseptör faza geçiş süreleri (sırasıyla 170, 120 ve 100 dk) aktarım hızı arttıkça azalırken, Cu(II) iyonlarının geri alım yüzdeleri sırasıyla (99.96, 99.90 ve %99.92) >%99 şeklinde iken, *k<sub>1</sub>* değerleri 2.39x10<sup>-2</sup>, 3.42x10<sup>-2</sup> ve 3.66x10<sup>-2</sup> dk<sup>-1</sup> olarak bulunmuştur. Optimum koşul olarak 50 mL/dk aktarım hızında çalışmanın en uygun olacağı anlaşılmıştır. Çünkü 25 mL/dk hızında çok yavaş aktarım gerçekleşirken, 75 mL/dk'da ise gereğinden fazla hızlı olduğu gözlemlenmiştir.

Cu(II) iyonları ekstraksiyonunun ikinci aşamasında ise seçimli ekstraksiyonunu incelemek amacıyla optimum koşullarda (donör, akseptör ve organik faz hacimleri 100 mL, donör faz başlangıç Cu(II) iyonu derişimi 100 mg/L, pH değeri 9.00, ortam sıcaklığı 298.15 K, akseptör fazdaki H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> derişimi 1.00 M, organik fazdaki TNOA derişimi 5.00 x10<sup>-3</sup> mol/L ve peristaltik pompa hızı 50

mL/dk) öncelikle donör fazda 100 mg/L Cu(II) iyonları yanında 40'ar mg/L'lik NaCl, KCl, CaCl<sub>2</sub> ve BaCl<sub>2</sub> çözeltileri ile yarışmalı ekstraksiyon gerçekleştirilmiştir. Cu(II) iyonlarının donör fazdan akseptör faza transportunda ekstraksiyon verimleri alkali ve toprak alkali yokluğunda ve varlığında sırasıyla %99.50 ve %99.31 olarak bulunmuş ve verimin çok değişmediği gözlenmiştir. Bunun yanı sıra ekstraksiyon süresi 120 dk'den 140 dakikaya çıkmıştır. Hız sabiti  $k_1$   $2.40 \times 10^{-2}$ 'den  $2.13 \times 10^{-2}$ 'ye düşmüştür ve akış hızı azalmıştır. Seçimli ekstraksiyon çalışmalarında alev fotometresi ile yapılan ölçümler sonucunda akseptör fazda Na, K ve Ba iyonlarına rastlanmamıştır. Ca(II) iyonu ise yaklaşık %12.00 oranında akseptöre geçtiği saptanmıştır. Bakırın seçimli ekstraksiyonunu diğer ağır metallerin varlığında incelemek amacıyla optimum koşullarda (donör, akseptör ve organik faz hacimleri 100 mL, donör faz başlangıç Cu(II) iyonu derişimi 100 mg/L, pH değeri 9.00, ortam sıcaklığı 298.15 K, akseptör fazdaki H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> derişimi 1.00 M, organik fazdaki TNOA derişimi  $5.00 \times 10^{-3}$  M ve peristaltik pompa hızı 50 mL/dk) donör fazda 100 mg/L Cu(II) çözeltisi yanında 50 mg/L Fe(III), 50 mg/L Zn(II), 50 mg/L Mo(VI) çözeltileri ile yarışmalı ekstraksiyon gerçekleştirilmiştir. Ortamda ağır metal iyonları varlığında seçimli ekstraksiyon çalışmalarında, Cu(II) iyonlarının donör fazdan akseptör faza transportunda ekstraksiyon verimleri ağır metallerin yokluğunda ve varlığında sırasıyla %99.90 ve %99.53 olarak bulunup verimin çok değişmediği gözlenmiştir. Bunun yanı sıra ekstraksiyon süresi 120 dk'dan 150 dk'ya çıkmıştır. Hız sabiti  $k_1$  ve  $k_2$  değerlerinde değişim gözlenirken, akış hızı azalmıştır. Seçimli ekstraksiyon çalışmalarında ICP-OES ile yapılan ölçümler sonucunda akseptör fazda Cu(II) iyonlarıyla beraber donör fazdaki Mo, Fe, Zn iyonlarından Mo(VI) %2.20, Fe(III) %0.80 ve Zn iyonları ise %3.60 oranında akseptör faza taşınmıştır. Yani organik ligant donör faza konulan tüm metalleri Cu(II) iyonlarıyla beraber akseptör faza az da olsa taşımıştır.

Çalışmaların üçüncü aşamasında, taşıyıcı D<sub>2</sub>EHPA ligantı kullanılarak, kesikli olarak Pb(II) ekstraksiyonu için ön denemeler yapılmıştır ve sürekli sistemde kurşun iyonlarının sulu fazdan organik faza kerozen içinde D<sub>2</sub>EHPA ile taşınımında  $7.50 \times 10^{-3}$  mol/L çözeltisi ile çalışılmasına karar verilmiştir. Taşıyıcı ligantın derişiminin belirlenmesinden sonra, MDLM sistemiyle sürekli ekstraksiyon çalışmalarının ilk aşamasında Pb(II) iyonlarının taşınımında donör fazdan akseptör faza taşınırken pH: 7.00'de ortam sıcaklığının etkisi incelenirken; donör, akseptör ve

organik faz hacimleri 100 mL, donör faz başlangıç kurşun iyonu derişimi 100 mg/L, donor fazın pH'ı tampon çözelti ile 7.00, organik fazdaki D<sub>2</sub>EHPA derişimi  $7.50 \times 10^{-3}$  mol/L, akseptör fazda 0.23 M HNO<sub>3</sub> ve peristaltik pompanın çözelti aktarım hızı 50 mL/dk olacak şekilde ayarlanarak çalışılmıştır. Beş farklı sıcaklık (288.15, 293.15, 298.15, 303.15 ve 308.15K) ile çalışılan deneyler için kurşun(II) iyonlarının donör fazdan akseptör faza geçiş süresi sırasıyla 150, 130, 130, 140 ve 140 dk olup, Pb(II) iyonlarının geri alım yüzdeleri sırasıyla 98.95, 98.77, 98.77, 98.66 ve %98.71 şeklinde değişirken,  $k_1$  değerleri ise sırasıyla  $2.64 \times 10^{-2}$ ,  $3.65 \times 10^{-2}$ ,  $3.61 \times 10^{-2}$ ,  $2.00 \times 10^{-2}$  ve  $1.67 \times 10^{-2}$  dk<sup>-1</sup> olarak bulunmuştur. Yüksek ve düşük sıcaklıklarda çalışmak, ek enerji maliyeti getirmesinden dolayı diğer parametrelerin incelenmesinde sıcaklığın 298.15 K sabit tutularak, çalışmanın daha uygun olacağına karar verilmiştir. Sonraki çalışmada akseptör fazda kullanılan HNO<sub>3</sub> derişimleri (0.10, 0.20, 0.23, 0.30 ve 0.40 M) değiştirilirken, diğer parametreler (donor, akseptör ve organik faz hacimleri 100 mL, donör faz başlangıç kurşun iyonu derişimi 100 mg/L, donor fazın pH'ı tampon çözelti ile 7.00, organik fazdaki D<sub>2</sub>EHPA derişimi  $7.50 \times 10^{-3}$  mol/L ve peristaltik pompanın çözelti aktarım hızı 50 mL/dk) sabit tutulmuştur. Akseptör fazda beş farklı HNO<sub>3</sub> derişimi (0.10 0.20, 0.23, 0.30 ve 0.40 M) ile çalışılan deneyler için Pb(II) iyonlarının donör fazdan akseptör faza geçiş verimleri sırasıyla 98.88, 98.65, 98.77, 98.79 ve %98.82, geri alım süreleri sırasıyla 150, 140, 130, 130, 120 dk iken,  $k_1$  değerleri sırasıyla  $1.88 \times 10^{-2}$ ,  $4.27 \times 10^{-2}$ ,  $3.61 \times 10^{-2}$ ,  $3.35 \times 10^{-2}$  ve  $5.27 \times 10^{-2}$  dk<sup>-1</sup> olarak bulunmuştur. Pb(II) iyonlarının MDLM sistemi ile çalışmalarımızda elde edilen verilere göre akseptör fazın 0.30 M HNO<sub>3</sub>'te sabit tutulmasına karar verilmiştir. Çünkü kinetik çalışmalar çok hızlı veya çok yavaş olmamalıdır. MDLM sistemiyle Pb(II) iyonları donör fazdan akseptör faza taşınırken ligant derişimleri ( $7.50 \times 10^{-3}$ ,  $1.00 \times 10^{-2}$ ,  $1.25 \times 10^{-2}$  ve  $1.50 \times 10^{-2}$  M D<sub>2</sub>EHPA) değiştirilip, diğer parametreler (donor, akseptör ve organik faz hacimleri 100 mL, donör faz başlangıç kurşun iyonu derişimi 100 mg/L, donor fazın pH'ı tampon çözelti ile 7.00, akseptör fazda 0.30 M HNO<sub>3</sub> ve peristaltik pompanın çözelti aktarım hızı 50 mL/dk) sabit tutulmuştur. Dört farklı D<sub>2</sub>EHPA derişimleri ( $7.50 \times 10^{-3}$ ,  $1.00 \times 10^{-2}$ ,  $1.25 \times 10^{-2}$  ve  $1.50 \times 10^{-2}$  M) ile çalışılan deneyler için Pb(II) iyonlarının donör fazdan akseptör faza geçiş yüzdeleri sırasıyla 99.17, 98.77, 98.71 ve %98.74, geri alım süreleri 130, 110, 100, 90 dk ve sırasıyla  $k_1$  değerleri  $3.35 \times 10^{-2}$ ,  $3.19 \times 10^{-2}$ ,  $4.21 \times 10^{-2}$  ve  $5.11 \times 10^{-2}$  dk<sup>-1</sup> olarak bulunmuştur. Kinetik çalışmalarda ekstraksiyon süresinin ve hızının çok büyük ya da küçük olmaması gerekir. Bu yüzden D<sub>2</sub>EHPA

derişimi bundan sonraki çalışmalar için  $1.50 \times 10^{-2}$  M olarak çalışılmasına karar verilmiştir. Pb(II) iyonlarının taşınımı üzerine donör fazın pH'sı (5.00, 5.50, 6.00, 6.50 ve 7.00) değiştirilirken, diğer parametreler (donör, akseptör ve organik faz hacimleri 100 mL, donör faz başlangıç kurşun iyonu derişimi 100 mg/L, ortam sıcaklığı 298.15 K, organik fazdaki D<sub>2</sub>EHPA derişimi  $1.50 \times 10^{-2}$  mol/L, akseptör fazda 0.30 M HNO<sub>3</sub> ve peristaltik pompanın zelti aktarım hızı 50 mL/dk) sabit tutulmuştur. Beş farklı pH'ta (5.00, 5.50, 6.00, 6.50 ve 7.00) alışılan deneyler için Pb(II) iyonlarının donör fazdan akseptör faza geçiş yüzdeleri sırasıyla 98.71, 98.83, 98.94, 98.77, %98.40, geri alım süreleri sırasıyla 160, 140, 110, 90 ve 90 dk olup, sırasıyla  $k_l$  değerleri  $2.04 \times 10^{-2}$ ,  $1.89 \times 10^{-2}$ ,  $4.21 \times 10^{-2}$ ,  $5.42 \times 10^{-2}$  ve  $5.11 \times 10^{-2}$  dk<sup>-1</sup> olarak saptanmıştır. Elde edilen verilere göre, Pb(II) iyonları donör fazın pH'sı 6.50 olarak tespit edilmiştir. Bunun sebebi, yüksek verimlilik, daha kısa ekstraksiyon süresi, daha yüksek hız sabiti, daha küçük ve  $t_{max}$  değerleridir. Pb(II) iyonlarının MDLM sistemiyle taşınımında donör fazın pH'sı 6.50 iken ortam sıcaklığı (288.15, 293.15, 298.15 ve 303.15K) değiştirilip, diğer parametreler (donör, akseptör ve organik faz hacimleri 100 mL, donör faz başlangıç kurşun iyonu derişimi 100 mg/L ve pH'ı 6.50, organik fazdaki D<sub>2</sub>EHPA derişimi  $1.50 \times 10^{-2}$  mol/L, akseptör fazda 0.30 M HNO<sub>3</sub> ve peristaltik pompanın zelti aktarım hızı 50 mL/dk ) sabit tutulmuştur. Dört sıcaklık (288.15, 293.15, 298.15 ve 303.15 K) için Pb(II) iyonlarının donör fazdan akseptör faza transport verimleri sırasıyla 98.87, 98.82, 98.77 ve %98.76, ekstraksiyon süreleri sırasıyla 130, 110, 100 ve 110 dk iken,  $k_l$  değerleri sırasıyla  $3.66 \times 10^{-2}$ ,  $4.46 \times 10^{-2}$ ,  $5.42 \times 10^{-2}$  ve  $4.17 \times 10^{-2}$  dk<sup>-1</sup> olarak hesaplanmıştır. Bu sonuçlara göre D<sub>2</sub>EHPA ile sürekli ekstraksiyon sisteminde optimum sıcaklığın 298,15 K (25°C) olmasına karar verilmiştir. Aktivasyon enerjisi (E<sub>a</sub>) değerleri, maksimum membran çıkış hızlarına karşılık 1/T değerlerinin grafiğe geçirilerek 7.23 kkal/mol olarak bulunmuş, Pb(II) iyonlarının taşınımının difzyonl kontrollü olarak gerçekleştiği anlaşılmaktadır.

Pb(II) iyonları çalışmasının ikinci aşamasında ise seçimli ekstraksiyon amacıyla optimum koşullarda (donör faz ve akseptör faz hacmi 100 mL ve donör fazın pH'ı 6.50, organik faz hacmi 100 mL, derişimi  $1.5 \times 10^{-2}$  M D<sub>2</sub>EHPA, sıcaklık 298.15 K, peristaltik pompa hızı 50 mL/dk) ncelikle donör fazda 100 mg/L Pb(II) iyonları yanında 40'ar mg/L'lik NaCl, KCl, CaCl<sub>2</sub> ve BaCl<sub>2</sub> zelteleri ile yarışmalı ekstraksiyon gerçekleştirilmiştir. Pb(II) iyonlarının donör fazdan akseptör faza

transportunda ekstraksiyon verimleri alkali ve toprak alkali yokluğunda ve varlığında sırasıyla %98,77 ve %98,53 olarak bulunmuş olup verimin çok değişmediği gözlenmiştir. Bunun yanı sıra ekstraksiyon süresi 100 dk'dan 120 dk'ya çıkmıştır. Hız sabiti  $k_1$  ise  $5.42 \times 10^{-2}$ 'den  $2.91 \times 10^{-2}$ 'ye düşmüştür ve akış hızı azalmıştır. Seçimli ekstraksiyon çalışmalarında alev fotometresi ile yapılan ölçümler sonucunda akseptör fazda sodyum ve potasyum iyonlarına rastlanmamıştır. Toprak alkali metalleri Ca(II) ve Ba(II)'nin akseptör faza alım verimi sırasıyla %10.75 ve %15.00 olarak bulunmuştur. Kurşunun seçimli ekstraksiyonunu diğer ağır metallerin varlığında incelemek amacıyla optimum koşullarda (donör ve akseptör faz hacmi 100 mL ve donör fazın pH'sı 6.50, organik faz hacmi 100 mL, derişimi  $1.5 \times 10^{-2}$  M D<sub>2</sub>EHPA, sıcaklık 298.15 K, peristaltik pompa hızı 50 mL/dk) donör fazda 100 mg/L Pb(II) çözeltisi yanında 37.50 mg/L Mo(VI), Fe(III), Cu(II) ve Zn(II) çözeltileri ile yarışmalı ekstraksiyon gerçekleştirilmiştir. Ortamda ağır metal iyonları varlığında seçimli ekstraksiyon çalışmalarında, Pb(II) iyonlarının donör fazdan akseptör faza transportunda ekstraksiyon verimleri ağır metallerin yokluğunda ve varlığında sırasıyla %98.77 ve %98.53 olarak bulunup verimin çok değişmediği gözlenmiştir. Bunun yanı sıra ekstraksiyon 100 dk'dan 120 dk'ya çıkmıştır. Hız sabiti  $k_1$  ve  $k_2$  değerlerinde değişim gözlenirken, akış hızı azalmıştır. Seçimli ekstraksiyon çalışmalarında ICP-OES ile yapılan ölçümler sonucunda akseptör fazda Cu(II) iyonlarıyla beraber donör fazdaki Mo(VI) %1.80, Fe(III) %0.60, Zn %5.60 ve Cu(II) iyonları ise %4.40 oranında akseptör faza taşınmıştır. Yani organik ligant donör faza konulan tüm metalleri Cu(II) iyonlarıyla beraber akseptör faza taşımıştır.

Deneysel çalışmaların dördüncü aşamasında, taşıyıcı olarak TOPO ligandı kullanılarak, kesikli olarak Fe(III) ekstraksiyonu için ön denemeler yapılmıştır ve sürekli sistemde Fe(III) iyonlarının sulu fazdan organik faza kerozen içinde  $7.50 \times 10^{-3}$  mol/L TOPO çözeltisi ile çalışılmasına karar verilmiştir. Taşıyıcı ligantın derişiminin belirlenmesinden sonra, MDLM sistemiyle sürekli ekstraksiyon çalışmalarının ilk aşamasında Fe(III) iyonlarının taşınımında donör fazdan akseptör faza taşınımında ortam sıcaklığının etkisi incelenirken; donör, akseptör ve organik faz hacimleri 100 mL, donör faz başlangıç Fe(III) iyonu derişimi 100 mg/L, donör faz derişimi 2.00 M HCl, organik fazdaki TOPO derişimi  $7.50 \times 10^{-3}$  mol/L, akseptör fazda 2.00 M NaCl ve peristaltik pompanın çözelti aktarım hızı 50 mL/dak olacak şekilde ayarlanarak çalışılmıştır. Beş farklı sıcaklık (288.15, 293.15, 298.15, 303.15 ve 308.15 K) ile

çalışılan deneyler için Fe(III) iyonlarının donör fazdan akseptör faza geçiş süresi sırasıyla 150, 110, 110, 130 ve 140 dk, Fe(III) iyonlarının geri alım yüzdeleri sırasıyla 99.94, 99.95, 99.95, 99.96 ve %99.75 şeklinde değişirken,  $k_1$  değerleri ise sırasıyla  $2.42 \times 10^{-2}$ ,  $3.17 \times 10^{-2}$ ,  $3.19 \times 10^{-2}$ ,  $2.23 \times 10^{-2}$  ve  $2.40 \times 10^{-2} \text{ dk}^{-1}$  olarak bulunmuştur. Bu sonuçlara göre TOPO ile sürekli ekstraksiyon sisteminde en yüksek verim alınabilecek optimum sıcaklığın 293.15 K ile 298,15 K olduğu ortaya çıkmaktadır. Diğer parametrelerin belirlenmesi amacıyla sıcaklık 293.15 K’de sabit tutulup diğer optimum koşulların ayarlanması çalışmalarına geçilmiştir. Fe(III) iyonlarının taşınımı, ard arda tersinmez I. mertebe reaksiyonlar formunda olup, aktivasyon enerjisi 288.15-298.15 K sıcaklık aralığı için 6.66 kkal/mol olarak bulunmuştur. Bu yüzden MDLM sistemi ile Fe(III) iyonlarının taşınımının difüzyon kontrollü olduğu anlaşılmaktadır. Sonraki çalışmada donör fazda kullanılan HCl derişimleri (0.50, 1.00, 1.50, 2.00, 2.50 ve 3.00 M) değiştirilirken, diğer parametreler (donör, akseptör ve organik faz hacimleri 100 mL, donör faz başlangıç Fe(III) iyonu derişimi 100 mg/L, akseptör faz 2.00 M NaCl, organik fazdaki TOPO derişimi  $7.50 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ , ortam sıcaklığı 293.15 K ve peristaltik pompanın çözelti aktarım hızı 50 mL/dk) sabit tutulmuştur. Donör fazda altı farklı HCl derişimi (0.50, 1.00, 1.50, 2.00, 2.50 ve 3.00 M) ile çalışılan deneyler için Fe(III) iyonlarının donör fazdan akseptör faza geçiş verimleri sırasıyla 99.96, 99.98, 99.90, 99.95, 99.97 ve %99.75, geri alım süreleri sırasıyla 160, 140,130, 110, 100 ve 90 dk iken,  $k_1$  değerleri sırasıyla  $1.69 \times 10^{-2}$ ,  $2.01 \times 10^{-2}$ ,  $2.16 \times 10^{-2}$ ,  $3.16 \times 10^{-2}$ ,  $3.47 \times 10^{-2}$  ve  $3.89 \times 10^{-2} \text{ dk}^{-1}$  olarak bulunmuştur. Bu sonuçlara göre demir iyonlarının ekstraksiyon veriminin >%99 üzerinde çıktığı ve akseptör fazda kullanılan 2.00 M NaCl’nin geri alım reaktifi olarak kullanımın uygun olduğu, yüksek donör faz derişimlerinde çalışılabileceği görülmektedir. En uygun donör faz derişiminin 2.00 M HCl olduğu görülmektedir. MDLM sistemiyle Fe(III) iyonları donör fazdan akseptör faza taşınırken akseptör faz derişimleri (0.50, 1.00, 1.50, 2.00, 2.50 ve 3.00 M NaCl) değiştirilip, diğer parametreler (donör, akseptör ve organik faz hacimleri 100 mL, donör faz başlangıç Fe(III) iyonu derişimi 100 mg/L ve donör faz derişimi 2.00 M HCl, organik fazdaki TOPO derişimi  $7.50 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ , ortam sıcaklığı 293,15 K ve peristaltik pompanın çözelti aktarım hızı 50 mL/dk) sabit tutulmuştur. Altı farklı NaCl derişimleri (0.50, 1.00, 1.50, 2.00, 2.50 ve 3.00 M) ile çalışılan deneyler için Fe(III) iyonlarının donör fazdan akseptör faza geçiş yüzdeleri sırasıyla 99.96, 99.98, 99.90, 99.95, 99.97 ve %99.95, geri alım süreleri 170, 150,140, 110, 100 ve 90 dk ve

sırasıyla  $k_1$  değerleri  $1.56 \times 10^{-2}$ ,  $1.59 \times 10^{-2}$ ,  $2.79 \times 10^{-2}$ ,  $3.16 \times 10^{-2}$ ,  $3.58 \times 10^{-2}$  ve  $4. \times 10^{-2}$   $dk^{-1}$  olarak bulunmuştur. Bu sonuçlara göre Fe(III) iyonlarının ekstraksiyon veriminin  $>99\%$  üzerinde çıkması ve akseptör fazda kullanılan NaCl derişiminin düşük veya yüksek konsantrasyonlarda da çalışılabileceği görülmektedir. Dört farklı TOPO derişimleri ( $3.75 \times 10^{-3}$ ,  $7.50 \times 10^{-3}$ ,  $1.125 \times 10^{-2}$  ve  $1.50 \times 10^{-2}$  mol/L) ile çalışılan deneyler için Fe(III) iyonlarının donör fazdan akseptör faza geçiş yüzdeleri sırasıyla 99.95, 99.98, 99.96 ve  $99.97\%$ , geri alım süreleri 140, 100, 90 ve 80 dk ve sırasıyla  $k_1$  değerleri  $1.72 \times 10^{-2}$ ,  $3.49 \times 10^{-2}$ ,  $3.41 \times 10^{-2}$  ve  $3.85 \times 10^{-2}$   $dk^{-1}$  olarak bulunmuştur. Optimum koşullar için en uygun TOPO derişiminin ise  $1.50 \times 10^{-2}$  M olmasına karar verilmiştir.

Fe(III) iyonları çalışmasının ikinci aşamasında ise seçimli ekstraksiyon için optimum koşullarda (donör faz ve akseptör faz hacmi 100 mL ve donör fazda 2.00 M HCl, organik faz hacmi 100 mL, derişimi  $1.50 \times 10^{-2}$  M TOPO, sıcaklık 298.15 K, akseptör fazda 2.00 M NaCl, peristaltik pompa hızı 50 mL/dk) öncelikle donör fazda 100 mg/L Fe(III) iyonları yanında 40'ar mg/L'lik KCl, CaCl<sub>2</sub> ve BaCl<sub>2</sub> çözeltileri ile yarışmalı ekstraksiyon gerçekleştirilmiştir. Fe(III) iyonlarının donör fazdan akseptör faza transportunda ekstraksiyon verimleri alkali ve toprak alkali yokluğunda ve varlığında sırasıyla  $99.98\%$  ve  $99.91\%$  olarak bulunmuş olup, verimin çok değişmediği gözlenmiştir. Bunun yanı sıra ekstraksiyon süresi 80 dk'dan 120 dk'ya çıkmıştır. Hız sabiti  $k_1$   $3.85 \times 10^{-2}$ 'den  $2.52 \times 10^{-2}$ 'ye düşmüştür ve akış hızı azalmıştır. Seçimli ekstraksiyon çalışmalarında alev fotometresi ile yapılan ölçümler sonucunda akseptör fazda potasyum iyonlarına rastlanmamıştır. Toprak alkali metalleri Ca(II) ve Ba(II)'nin akseptör faza alım verimi sırasıyla  $13.10\%$  ve  $5.00\%$  olarak bulunmuştur. Demirin seçimli ekstraksiyonunu diğer ağır metallerin varlığında incelemek amacıyla optimum koşullarda (donör faz ve akseptör faz hacmi 100mL ve donör fazda 2.00 M HCl, organik faz hacmi 100 mL, derişimi  $1.50 \times 10^{-2}$  M TOPO, sıcaklık 298.15 K, akseptör fazda 2.00 M NaCl, peristaltik pompa hızı 50 mL/dk) donör fazda 100 mg/L Fe(III) çözeltisi yanında 30'ar mg/L Pb(II), Mo(VI), Co(II), Cu(II) ve Zn(II) olacak şekilde stok çözeltilerden eklenerek donör faz hazırlanmıştır. Ortamda ağır metal iyonları varlığında seçimli ekstraksiyon çalışmalarında, Fe(III) iyonlarının donör fazdan akseptör faza transportunda ekstraksiyon verimleri ağır metallerin yokluğunda ve varlığında sırasıyla  $99.98\%$  ve  $99.70\%$  olarak bulunup verimin çok değişmediği gözlenmiştir. Bunun yanı sıra ekstraksiyon süresi 80 dk'dan



120 dk'ya çıkmıştır. Hız sabiti  $k_1$  ve  $k_2$  değerlerinde değişim gözlenirken, akış hızı azalmıştır. Seçimli ekstraksiyon çalışmalarında ICP-OES ile yapılan ölçümler sonucunda akseptör fazda Fe(III) iyonlarıyla beraber seçimli ekstraksiyon çalışmalarında ICP-OES ile yapılan ölçümler sonucunda donör fazdaki iyonlardan Cu(II) %12.04, Mo(VI) %1.20, Pb(II) %14.62, Zn %16.28 ve Co(II) iyonları ise %10.32 oranında akseptör faza taşınmıştır.

Bu doktora tezinde sürekli MDLM ekstraksiyon sisteminde membran faz olarak kerozen içinde çözünmüş TOPO, TNOA ve D<sub>2</sub>EHPA organik ligandları kullanılarak, 100 mg/L'e kadar ağır metal iyonlarını içeren sulu çözeltilerden ağır metallerin sürekli ve seçimli olarak taşınımını etkileyen parametreler incelenmiştir. Elde edilen verilerin değerlendirilmesi sonucunda, MDLM sisteminin diğer sıvı membran sistemlerine göre kolay uygulanabilirliği, metal iyonlarının taşınım süresinin kısalığı ve endüstriyel atık metal iyonlarının seçimli ekstraksiyonunda kullanılabilirliği gibi bazı önemli avantajlarının olduğu görülmüştür. MDLM sistemi diğer membran sistemlerinden en çok BLM sistemine benzemekte olup, günümüzde kullanılan membran sistemlerinin bir alt kolunda yer alması gerekmektedir. Diğer membran sistemleriyle arasındaki en önemli fark MDLM sisteminin hareketli olmasından dolayı ekstraksiyonda süreklilik sağlanması ve donör faz ile akseptör faz reaktörlerinin tabanındaki poröz camlarla elde edilen damlacıklar sayesinde organik ligantla sulu çözeltilerdeki metal iyonlarının etkileşiminin yüzey alanı genişletilerek ekstraksiyonun veriminin artırılıp ve süresinin kısaltılmasıdır. Bu da ekonomik açıdan daha az organik ligantla daha yüksek ekstraksiyon verimi elde etmemizi sağlamaktadır.

MDLM sisteminin avantajları şunlardır: basit modüler yapı, hareketli parçacıklarının olmaması, hafif ve uygulanabilir olması, taşınabilir olması, yüksek membran kapasitesi, daha düşük derişimde taşıyıcı kullanılması, daha ekonomik olması, karıştırıcılara göre peristaltik pompa ile daha yüksek ayırma faktörü elde edilmesi.

Deneysel çalışmalarımızda kullandığımız MDLM düzeneğinin ağır metal içeren gerçek maden atık sularında da sadece donör ve akseptör faz reaktör boyutlarının artırılması uygulanarak, seçimli olarak saflaştırılması ve zenginleştirilmesi gerçekleştirilebilir.

Sıvı membran sistemindeki organik faz diğer donör ve akseptör fazlardan ayrıldıktan ve organik faz gerekli rejenerasyon işlemlerinden geçirildikten sonra tekrar ekstraktör olarak kullanılabilir.

Seçimli ekstraksiyon uygulamalarında atık sulardaki birden fazla ağır metal iyonunun MDLM sistemi ile bertarafı için birden fazla MDLM reaktörü birbirine paralel olarak bağlanarak elde edilen sürekli sistemle hedeflenen tüm ağır metaller aynı anda ekstrakte edilebilir.

Sistem donör fazdaki metal iyonlarının derişimi azaldıkça metal iyonu takviye edilebilecek ve her iki reaktördeki sulu fazlarda pH değerinin değişimini kontrol edebilecek şekilde dizayn edilebilir.

Akseptör fazda metal iyonlarının geri alımı için kimyasal maddeler kullanıldığında metal iyonlarının ayrılması ve saflaştırılması için ek maliyetler getirdiğinden dolayı MDLM sisteminde akseptör faz için kullanılan reaktöre elektroliz sistemi yerleştirerek elektrolizle metal iyonlarının akseptör fazda toplanması sağlanarak metaller yüksek saflıkla elde edilebilir.

Deneysel çalışmalarımızda kullandığımız MDLM düzeneği, uygun donör, taşıyıcı ve akseptör çözeltilerinin seçilmesi ve çalışma koşullarının araştırılması ile ağır metal endüstrilerinden kaynaklanacak ve çevresel etki oluşturabilecek farklı metal iyonlarının da giderimi konusunda yapılan çalışmalara alternatif ve ekonomik bir giderme prosesi olabilecektir.

## 6. KAYNAKLAR

Acharya, J., Sahu, J. N., Mohanty, C. R., Meikap, B. C., “Removal of lead(II) from wastewater by activated carbon developed from Tamarind wood by zinc chloride activation”, *Chemical Engineering Journal*, 149, 249–262, (2009).

Adams, F., Gijbek, R., Van Grieken, R., eds., *Inorganik Mass Spektrometry*, 297. New York: Wiley, (1988).

Agreda, D. de., Garcia-Diaz, I., Lopez, F. A., Alguacil, F. J., “Supported liquid membranes Technologies in metals removal from liquid effluents”, *Revista De Metalurgia*, 47(2), 146-168, (2011).

Aguilar, M., Cortina, J. L., “Liquid–Liquid Extraction and Liquid Membranes in the Perspective of the Twenty-First Century”,(ed.Michael Fox), *Solvent Extraction and Liquid Membranes,CRC Press Taylor-Francis group*,United States of America, 1-20, (2008).

Ahmad A. L., Kusumastuti, A., Derek C. J. C., Ooi B. S.,“Emulsion liquid membrane for cadmium removal: Studies on emulsion diameter and stability”, *Desalination*, 287, 30–34, (2012).

Ahmad, A. L., Kusumastuti, A., Derek, C. J. C, Ooi, B. S., “Emulsion liquid membrane for heavy metal removal: An overview on emulsion stabilization and destabilization”, *Chemical Engineering Journal*, 171, 870-882, (2011).

Ak, M., Taban, D., Deligoz, H., “Transition Metal Cations Extraction by Ester and Ketone Derivatives of Chromogenic Azocalix[4]arenes”, *Hazard. Mater J.*, 154, 51-54, (2008).

Akhond, M., Shamsipur, M., “Highly efficient cooperative membrane transport of lead (II) ions by aza-18-crown-6 and palmitic acid.”, *Sep. Sci. Technol.*, 32(7), 1223-1232, (1997).

Akl, M. A., “An Improved Colorimetric Determination of Lead(II) In the Presence of Nonionic Surfactant”, *Analytical Sciences*, 22(9), 1227-1231, (2006).

Alaguraj, M., Palanivelu K., Velan M., “Removal of Cu(II) Using Emulsion Liquid Membrane”, *International Journal of ChemTech Research*, 1(3), 722-726, (2009).

Alguacil, F. J., Lopez, F. A., Garcia-Diaz, I., “Copper removal from acidic wastewaters using 2-hydroxy-5-nonbenzaldehyde oxime as ionophore in pseudo-

emulsion membrane with strip dispersion (PEMSD) technology”, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 18, 255-259, (2012).

Alguacil F. J., Alonso M., Sastreb A. M., “Facilitated supported liquid membrane transport of gold (I) and gold (III) using Cyanex® 921”, *Journal of Membrane Science*, 252 , 237–244., (2004)

Alguacil, F. J., Alonso, M., “Iron(III) transport using supported liquid membrane containing Cyanex 921”, *Hydrometallurgy*, 58, 81-88, (2000).

Alizadeh, N. and Ashtari, K., “Coalescence Extraction of Silver(I) using the Temperature-Induced Phase Separation (TPIS) Process.”, *Separation and Purification Technology*, 44, 79-84, (2005).

Altin, S., Alemdar, S., Altin, A. ve Yıldırım, Y., “Facilitated Transport of Cd(II) Through a Supported Liquid Membrane with Aliquat 336 as a Carrier”, *Separation Science and Technology*, 46:5, 754-764, (2011).

Aouarram, A., Galindo-Riano, M.D., Garcia-Vargas, M., Stitou, M., El Yousfi, F.A., “A permeation liquid membrane system for determination of nickel in seawater”, *Talanta*, 71,165-170, (2007).

Araki, T., Tsukube H, Eds. *Liquid Membranes: Chemical Applications*, CRC Press: Boca Raton, FL, (1990).

Armenta, S., Garrigues, S., de la Guardia, M., *Green Analytical Chemistry*, Trends Anal. Chem, 27, 297, (2008).

Atanassova, M. ve Dukov, I. L., “Solvent Extraction and Separation of Lanthanoids with Mixtures of Chelating Extractant and 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol”, *Sep. Purif. Technol.*, 49, 101-105, (2006).

Bagheri, H., Gholami A., Najafi A., “Simultaneous preconcentration and speciation of iron(II) and iron(III) in water samples by 2-mercaptobenzimidazole-silica gel sorbent and flow injection analysis system”, *Analytica Chimica Acta*, 424, 233-242, (2000).

Bahadir, T., Bakan, G., Altas, L., Buyukgungor, H., “The Investigation of lead Removal by Biosorption: An Application at Storage Battery Industry Wastewaters”, *Enzyme and Microbial Technology*, 41, 98-102, (2007).

Bart, H.J., Stevens, G.W., *Reactive Solvent Extraction, In Ion Exchange and Solvent Extraction: A Series of Advances*; Taylor & Francis Group: Boca Raton, USA, 17, 38–83, (2004).

Bartsch, R. A., Way J. D., Eds. *Chemical Separations with Liquid Membranes*, ACS Symposium Series 642. American Chemical Society: Washington, DC, (1996).

Basualto, C., Marchese, J., Valenzuela, F., Acosta, A., "Extraction of molybdenum by a supported liquid membrane method", *Talanta*, 59, 999-1007, (2003).

Behr, J. P., Kirch, M. and Lehn, J. M., "Carrier-mediated transport through bulk liquid membranes dependence of transport rates and selectivity on carrier properties in a diffusion-limited process", *Journal of American Chemical Society*, 107:241, (1985).

Benomar, M., Mendiguchía, C., García-Vargas, M., Moreno, C., "A Liquid Membrane-Based Green Method for the Separation and Determination of Lead in Saline Waters", *Spectroscopy Letters: An International Journal for Rapid Communication*, 44:2, 83-87, (2011).

Bhattacharyya, A. , Mohapatra P.K. , Ansari S.A. , Raut D.R. , Manchanda V.K., "Separation of trivalent actinides from lanthanides using hollow fiber supported liquid membrane containing Cyanex-301 as the carrier", *Journal of Membrane Science*, 312, 1–5, (2008).

Biswas, R.K., Begum, D. A., "Kinetics of stripping of Fe<sup>3+</sup>-D<sub>2</sub>EHPA complexes from D<sub>2</sub>EHPA-kerosene phase by aqueous HCl-Cl phase using the single drop technique", *Hydrometallurgy*, 60, 81-97, (2001).

Björkegren S., Karimi R. F., Martinelli A., Jayakumar N. J., Hashim M. A., "A New Emulsion Liquid Membrane Based on a Palm Oil for the Extraction of Heavy Metals", *Membranes*, 5(2), 168-179, ( 2015),.

Bukhari, N., Chaudry, M. A., Mazha, M., "Cobalt(II) transport through triethanolamine–cyclohexanone supported liquid membranes", *Journal of Membrane Science*, 234 ,157–165, (2004).

Burham, N., "Separation and preconcentration system for lead and cadmium determination in natural samples using 2-amino-acetylthiophenol modified polyurethane foam", *Desalination*, 249, 1199-1205, (2009).

Carson, B. L., Ellis, H. V., McCann, J. L., *Toxicology and Biological Monitoring of Metals In Humans*, Lewis, Michigan, (1987).

Chakraborty, M., Bhattacharya, C., Datta, S., "Study of the stability of (w/o)/w-type emulsion during the extraction of nickel (II) via emulsion liquid membrane", *Sep. Sci. Technol.*, 39, 1-17, (2004).

Chang, S. H., Teng, T. T., Norli, I., “Cu(II) transport through soybean oil-based bulk liquid membrane: kinetic study”, *Chemical Engineering Journal*, 173, 352-360, (2011).

Chang, S. H., Teng, T. T., Ismail, N., “Efficiency stoichiometry and structural studies of Cu(II) removal from aqueous solutions using di-2-ethylhexylphosphoric acid and tributylphosphate diluted in soybean oil”, *Chemical Engineering Journal*, 166, 249-255, (2011).

Chang, S. H., Teng, T. T., Ismail, N., “Soybean Oil-Based Bulk Liquid Membrane for Simultaneous Extraction and Stripping of Cu(II) from Aqueous Solutions”, *International Journal of Environmental Science and Development*, 2(5), (2011).

Chang, S. H., Teng, T. T., Ismail, N., “Extraction of Cu(II) from aqueous solutions by vegetable oil-based organic solvents”, *J. Hazard. Mater.* 181, 868–872, (2010).

Chimuka, L., Cukrowska, E., Jonsson, J.A., “Modern Extraction techniques: Food and Agricultural Samples”, In ACS Symposium Series 926; C.Turner, Ed; *American Chemical Society*: Washington, D.C., 149-162, (2006).

Coca, J., Diez, F. V., Moris, M. A., “Solvent extraction of molybdenum and tungsten by Alamine 336 and DEHPA”, *Hydrometallurgy*, 25, 125-135, (1990).

Conrad, K., Hansen, H. C. B., “Sorption of Zinc and lead on Coir”, *Bioresource Technology*, 98, 89-97, (2007).

Cox, B.G., Schneider, H., “Coordination and Transport Properties of Macrocyclic Compounds in Solution”, *Journal of the American Chemical Society*, 114, 243, (1992).

Dabrowski, A., Hubicki, Z., Podkoscielny, P., Robens, E., “Selective removal of the heavy metal ions from waters and industrial wastewaters by ion-exchange method”, *Chemosphere*, 56, 91–106, (2004).

De, A. K., *Environmental Chemistry*, 3rd.ed., New Age International(P) Limited, New Delhi, 263, (1996).

Donat, R., Durmaz, O., Cetişli, H., “Transportation and kinetic analysis of Mo(VI) ions through a MDLM system containing TNOA as carrier”, *Journal of Hazardous Materials*, 294, 17-26, (2015).

Doyurum, S., Celik A., “Pb(II) and Cd(II) removal from aqueous solutions by olive cake”, *Journal of Hazardous Materials*, 138, 22–28, (2006).

Drioli, E., Romano, M., “Progress and new perspectives on integrated membrane operations for sustainable industrial growth”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40: 1277, (2001).

Durmaz, H., “Süksinik asidin sıvı membranlarla ekstraksiyonu”, Yüksek Lisans Tezi, *Sakarya üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Anabilim Dalı, Sakarya, (2011).

Ehtash, M., Fournier-Salaün, M. C., Dimitrov, K., Salaün, P., Saboni, A., “Phenol removal from aqueous media by pertraction using vegetable oil as a liquid membrane”, *Chem. Eng. J.*, 250, 42–47, (2014).

El-Reefy, S.A., Selim, Y.T., Hassan, M.A., Aly, H.F., “Assesment of liquid emulsion membrane for clean up of aqueous waste effluents from hazardous elements”, WM’03 Conference, February 23-27, Tucson, AZ, (2003).

El-Reefy, S.A., Selim Y.T., Hisham F.A., “Equilibrium and Kinetic Studies on the Separation of Uranium and Thorium from Nitric Acid Medium by Liquid Emulsion Membrane Based on Trioctylphosphine Oxide Extractant”, *Analytical Sciences*, 13, (1997).

Erden, K.E., “Sıvı membran tekniği ile uranyum iyonlarının farklı taşıyıcı ligandlarla seçimli ekstraksiyonunun incelenmesi”, Doktora Tezi, *Ege Üniversitesi Nükleer Bilimleri Enstitüsü*, Nükleer Bilimler Anabilim Dalı, İzmir, (2013).

Erdoğan, F., Şahmurat, F., “Mathematical fundamentals to determine the kinetic constants of first-order consecutive reactions”, *Journal of Food Process Engineering*, 30, 407-420, (2007).

Escobar, A., Schimmel, K.A., J.de Gyves, E.R., de San Miguel, “Hollow-fiber-dispersion-free extraction and stripping of Pb(II) in the presence of Cd(II) using D<sub>2</sub>EHPA under circulating operation mode”, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 79, 961-974, (2004).

Eyal, A., Bressler E. J., “Industrial separation of carboxylic and amino acids by liquid membranes: Applicability, process considerations, and potential advantages”, *Biotechnol. Bioeng.* 41, 287-293, (1993).

Eyal, A., Kislik, V., “Aqueous hybrid liquid membrane A novel system for separation of solutes using water-soluble polymers as carriers”, *J. Membr. Sci.*, 161, 207-221, (1999).

Ghaedi, M., Shokrollahi, A., Niknam, K., Niknam, E., Najibi, A., Soylak, M., “Cloud point extraction and flame atomic absorption spectrometric determination of

cadmium(II), lead(II), palladium(II) and silver(I) in environmental samples”, *J. Hazard. Matter.*, 168,1022-1027, (2009).

Ghaedi, M., Montazerzohori, M., Soylak, M., Solid M., “Phase extraction method for selective determination of Pb (II) in water samples using 4-(4-ethoxybenzylideneimine) thiophenol”, *J. Hazard. Matter.*, 142, 368-373, (2007).

Gherasim, C.V.I., Bourceanu, G., Olariu, R.I., Arsene, C., “Removal of lead(II) from aqueous solutions by a polyvinyl-chloride inclusion membrane without added plasticizer”, *J. Membrane Sci.*, 377, 167-174, (2011).

Goyal, R. K., Jayakumar, N. S., Hashim, M. A., “Chromium removal by emulsion liquid membrane using [BMIM]<sup>+</sup>[NTf<sub>2</sub>]<sup>-</sup> as stabilizer and TOMAC as extractant”, *Desalination*, 278, 50–56, (2011).

Granado-Castro, M.D., Galindo-Riano, M.D., Dominguez-Lledo, F.C., Diaz-Lopez, C., Garcia-Vargas, M., “Study of the kinetics of the transport of Cu(II), Cd(II) and Ni(II) ions through a liquid membrane”, *Anal. Bioanal. Chem.*, 391(3), 779-788, (2008).

Gumi, T., Oleinikova, M., Palet, C., Valiente, M., Munoz, M., “Facilitated transport of lead(II) and cadmium(II) through novel activated composite membranes containing di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid as carrier”, *Anal. Chim. Acta*, 408, 65-74, (2000).

Gunay, A., Arslankaya, E., Tosun, I., “Lead removal from aqueous solution by natural and pretreated clinoptilolite: Adsorption equilibrium and kinetics”, *Journal of Hazardous Materials*, 146, 362–371, (2007).

Gupta, V. K., Gupta, M., Sharma, S., “Process Development for the Removal of Lead and Chromium From Aqueous Solutions Using Red Mud-Aluminium Industry Waste”, *Water Research*, 35,1125-1134, (2003).

Gurel, L., Altas, L., Buyukgungor, H., “Removal of lead from wastewater using emulsion liquid membrane technique”, *Environ. Eng. Sci.*, 22, 411-420, (2005).

Güell, R., Fontàs, C., Salvadó, V., Anticó A., Crespo, J.G., Velizarov S., “Transport and separation of arsenate and arsenite from aqueous media by supported liquid and anion-exchange membranes”, *Separation and Purification Technology*, 80, 428–434, (2011).

Güell, R., Fontàs, C., Salvadó, V., Anticó, A., “Modelling of liquid–liquid extraction and liquid membrane separation of arsenic species in environmental matrices”, *Separation and Purification Technology*, 72, 319–325, (2010).



- Gündüz, T., *İnstrümental Analiz*, Ankara: Bilge Yayıncılık, 307-316, (1990).
- Gündüz, T., *İnstrümental Analiz (10. Baskı)*, Ankara: Gazi Kitabevi, 229-287, (2007).
- Gyves, J.D., De San Miguel, E.R., “Metal ion separations by supported liquid membranes”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38, 2182-2202, (1999).
- Hassaine-Sadi, F., Sadoun, L., “Treatment of Industrial wastes containing toxic metals (Chromium): Purification by Liquid Membranes”, *Desalination*, 185, 335-340, (2005).
- Ho, W.S.W., Sirka K.K., Eds. *Membrane Handbook*, Chapman & Hall: New York, NY, (1992).
- Husein, M.M., Vera, J.H., Weber, M.E., “Removal of Lead from Aqueous Solution with Sodium Caprate”, *Separation Science and Technology*, 33(12) 1889–1904, (1998).
- Inglezakis, V., Grigoropoulau H., “Modeling of ion exchange of  $Pb^{2+}$  in fixed beds of clinoptilolite”, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 61, 3079-3086, (2003).
- Jalali, R., Ghaforian, H., Asef, Y., Dayarpanah, S.J., Sepehr, S., “Removal and Recovery of Lead Using Nonliving Biomass of Marine Algae”, *Journal Of Hazardous Materials*, 92, 253-262, (2002).
- Jarvis, K.E., *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 4, 563, (1989).
- Jayachandran, J., Dhake, P.M., “Liquid-liquid extraction separation of iron(III) with 2- ethyl hexyl phosphonic acid mono 2 - ethyl hexyl ester”, *Talanta*, 44, 1285-1290, (1997).
- Kadous, A., Didi, M.A., Villemin, D., “Extraction of uranium(VI) using  $D_2EHPA/TOPO$  based supported liquid membrane”, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 280, 157-165, (2009).
- Kaminski, W., Kwapinski, W., “Applicability of Liquid Membranes in Environmental Protection”, *Polish J. Environ. Studies*, 9(1), 37-43, (2000).
- Kamlakar, P. N., Avinash, L.P., Sheshanath V.B., “A novel donor–acceptor receptor for selective detection of  $Pb^{2+}$  and  $Fe^{3+}$  ions”, *Talanta*, 130, 103–107, (2014).
- Kaur, A., Vohra, D.K., “Study of bulk membrane as a separation technique to recover acetic and propionic acids from dilute solutions”, *Indian Journal of Chemical Technolgy*, 17, 133-138, (2010).

Kavallieratos, K., Rosenberg, J.M., Chen, W.Z., Ren, T., “Fluorescent sensing and selective Pb(II) extraction by a dansylamide ion exchanger”, *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 6514-6515, (2005).

Kazemi, S. Y., Shamsipur, M., “Selective transport of lead (II) through a bulk liquid membrane using a cooperative carrier composed of benzylaza-12-crown-4 and oleic acid”, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 26(6), 930-934, (2005).

Kedem, O., Bromberg, L., *Ion-exchange membranes in extraction processes*, (1993).

Keith, L.H., Gron, L.U., Young, L.J., *Green Analytical methodologies*, *Chem. Rev.*, 107, 2695-2708, (2007).

Kesting, R. E., *Synthetic Polymeric Membranes: A Structural Perspective*. Wiley Interscience: New York, NY, (1985).

Khaoya, S., Pancharoen, U., Removal of Lead (II) from Battery Industry Wastewater by HFSLM, *International Journal Of Chemical Engineering and Applications*, 3(2), 98-103, (2012).

Kislik, S.V., *Liquid membranes: principles and applications in chemical separations and wastewater treatment*, First Ed., Elsevier, UK, (2010).

Kislik, V.S., “Application of Liquid Membranes in Waste Water Treatment”, (ed: R.Tandlich), *Liquid Membranes*, Amsterdam: Elsevier, 357-400, (2010).

Kislik, V.S., “Introduction, General Description, Definitions, and Classification. Overview”, (ed: V.S. Kislik), *Liquid Membranes*, Amsterdam: Elsevier, 1-14, (2010).

Kislik, V., Eyal, A., “Hybrid liquid membrane (HLM) and supported liquid membrane (SLM) based transport of titanium(IV)”, *J. Membr. Sci.*, 111, 273-281, (1996).

Kislik, V., Eyal, A., “Hybrid liquid membrane (HLM) system in separation Technologies”, *J. Membr. Sci.*, 111, 259-272, (1996).

Kobyas, M., Topçu, N., Demircioğlu, N., “Kinetic analysis of coupled transport of thiocyanate ions through liquid membranes at different temperatures”, *Journal of Membrane Science.*, 130(23), 7-15, (1997).

Koyuncu, H., “Civa katyonunun sıvı membranlarda maksiklik bileşikler kullanarak bazı transport özelliklerinin incelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Konya, (2005).

Kubisova, L., Sabolova, E., Schlosser, S., Martak, J., Kertesz, R., “Mass-transfer in membrane based solvent extraction and stripping of 5-methyl-2-pyrazinecarboxylic acid and co-transport of sulphuric acid in HF contactors”, *Desalination*, 163, 27-38, (2004).

Kumbasar R.A., “Extraction of chromium (VI) from multicomponent acidic solutions by emulsion liquid membranes using TOPO as extractant”, *J. Haz. Mat.*, In Press, Corrected Prof. Kumbasar, R. A., “Selective extraction of chromium (VI) from multicomponent acidic solutions by emulsion liquid membranes using tributylphosphate as carrier”, *J. Hazard. Mater.*, 178, 875–882, (2010).

Lamb. J.D., Nazarenko, A.Y., “Lead (II) ion sorption and transport using polymer inclusion membrane containing tri-octylphosphine oxide”, *J. Membr. Sci.*, 134, (1997), 255-259, (1997).

Lasheen, T.A., Ibrahim M.E., Hassib, H.B., Helal, A.S., “Recovery of molybdenum from uranium bearing solution by solvent extraction with 5-Nonylsalicylaldoxime”, *Hydrometallurgy*, 146,175–182, (2014).

Lazarova Z., Boyadzhiev, L., “Kinetic aspects of copper (II) transport across liquid membrane containing LIX-860 as a carrier”, *Journal of Membrane Science*, 78, 239-245, (1993).

Lazarova, Z., Lazarova, M., “Hollow-fiber membrane extraction of copper from aqueous nitrate media by LIX reagents:comparison of extraction efficiency and fractional resistances”, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 29, 128-145, (2011).

Lee, J.Y., Lee, H.K., Rasmussen, K.E., “Pedersen-Bjergaard, S., Environmental and Bioanalytical applications of Hollow Fiber Membrane Liquid-phase microextraction: A review”, *Anal. Chim. Acta*, 624, 253-268, (2008).

Leon, G., Guzman, M.A., “Facilitated transport of copper through bulk membrane containing different carriers: Compared kinetic studies”, *Desalination*, 223(1-3), 330-336, (2008).

Levine, I.N., “*Physical Chemistry*”, (eds: N.P. Bayramgil ve G. Asmen), *Fizikokimya*, Altıncı Baskıdan Çeviri, *Palme yayıncılık*, 515-581, Ankara, (2015).

Li N.N., “Separating hydrocarbons with liquid membranes”, *US Patent* 3, 410, 794, (1968).

Lin, S.W., Navarro R.M.F., “An innovative method for removing  $Hg^{2+}$  and  $Pb^{2+}$  in mg/L concentrations from aqueous media”, *Chemosphere*, 39, 1809–1817, (1999).

Lupi, C., Pilone, D., "Reductive stripping in vacuum of Fe(III) from D<sub>2</sub>EHPA", *Hydrometallurgy*, 57, 201-207, (2000).

Mahmoud, M.H.H., Nakamura, S., Akiba, K., "Carrier-Mediated Transport of Molybdenum(VI) Through Supported Liquid Membranes", *Separation of Science and Technology*, 32, 1739-1753, (1997).

Majumdar, S., Sirkar K. K., "Hollow-fiber contained liquid membrane", In: Ho WSW, Sirkar KK, *Eds. Membrane Handbook*, Van Nostrand Reinhold: New York, NY, 764-808, (1992).

Malik M. A., Hashim M. A., Nabi F., "Extraction of metal ions by ELM separation technology", *Journal of Dispersion Science and Technology*, 33, 346-356, (2012).

Manzoori, J. L., Zadeh, H.A., "Extraction and preconcentration of lead using cloud point methodology: application to its determination in real samples by flame atomic absorption spectrometry", *Acta Chim. Solv.*, 54, 378-384, (2007).

Marchese J., Valenzuela F., Basualto C., Acosta A., "Transport of molybdenum with Alamine 336 using supported liquid membrane", *Hydrometallurgy*, 72(3-4), 309-317, (2004).

Marchese, J., Campderrós, M., Acosta, A., "Transport and separation of cobalt, nickel and copper ions with alamine liquid membranes", *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 64(3), 293-297, (1995).

Marchese, J., Valenzuela, F., Basualto, C., Acosta, A., "Transport of molybdenum with Alamine 336 using supported liquid membrane", *Hydrometallurgy*, 72, 309-317, (2004).

Matson, S.L., Lee, E.K., Friesen, D.T., Kelly, D.J., *US Patent* 4,737,166, (1988).

Mellah A., Benachour, D., "The Solvent Extraction of Zinc and Cadmium from Phosphoric Acid Solution by Di-2-ethylhexylphosphoric Acid in Kerosene Diluent", *Chem. Eng. Process*, 45, 684-690, (2006).

Mendiguchia, C., Moreno, C., Garcia-Vargas, C., "Determination of copper in seawater based on a liquid membrane preconcentration system", *Anal. Chim. Acta.*, 460(1), 35-40, (2002).

Menoyo, B., Elizalde, M.P., Almela, A., "Extraction of lead by cyanex 302 from phosphoric acid media", *Solvent Extr. Ion Exch.*, 19(4), 677-698, (2001).

Minhas, F.T., Solangi, I.B., Memon, S., Bhanger, M.I., “Kinetic study of an effective Pb (II) transport through a bulk liquid membrane containing calix[6]arene hexaester derivatives as a carrier”, *Sep. Sci. Technol.*, 45, 1448-1455, (2010).

Mohamed, Y., Ibrahim, A.H., “Extraction of copper from waste solution using liquid emulsion membrane”, *J. of Environmental Protection*, 3, 129-134, (2012).

Morf, W.E., *The Principles of Ion-Selective Electrodes and Membran Transport*, Elsevier, Amsterdam, (1981).

Mortaheb, H.R., Kosuge, H., Mokhtarani, B., Amini, M.H., Banihashemi, B.R., “Study of removal of cadmium from wastewater by emulsion liquid membrane”, *Journal of Hazardous Materials*, 165, 630-636, (2009).

Mousavi, M.S., Kiani, M., Farmad, R., Hematid A., Abbasi, B., “Extraction of Arsenic(V) from Water Using Emulsion Liquid Membrane”, *Journal of Dispersion Science and Technology*, 33:1, 123-129, (2011).

Mulder, M., *Basic Principles of Membrane Technology*, Kluwer Academic: Norwell, MA, 1992.

Muthuraman, G., Teng, T.T., Leh, C.P., Ismail, N., “Use of bulk liquid membrane for the extraction of chromium(VI) from aqueous acidic solution with tri-*n*-butyl phosphate as a carrier”, *Desalination*, 249, 884-890, (2009).

Muthuraman, G., Teng, T.T., “Use of vegetable oil in supported liquid membrane for the transport of Rhodamine B.”, *Desalination*, 249, 1062–1066, (2009).

Neame, K.D., Richards, T.G., *Elementary Kinetics of Membrane Carrier Transport*, Blackwell, Oxford, (1972).

Nezhadali, A., Rabani N., “Competitive bulk liquid membrane transport of Co(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II), Ag(I), Cu(II), and Mn(II) cations using 2,2'-dithio(bis)benzothiazole as carrier”, *Chinese Chemical Letters*, 22, 88-92, (2011).

Noble, R.D., Stem, S.A., Eds. *Membrane Separation Technology*, Elsevier: New York, NY, (1995).

Noble, R. D., Way, J. D., Eds. *Liquid Membranes: Theory and Applications*, ACS Symposium Series 347, American Chemical Society: Washington, DC, (1987).

Ohki, A., Takagi, M., Takeda, T., Ueno, K., “Thioether-mediated copper transport through liquid membranes with the aid of redox reaction”, *J. Membr. Sci.*, 15: 231-244, (1983).

Ojo, J.O., Ajayi, O.O., “Mechanism of the extraction of Molybdenum(VI) from diluted HCl and HNO<sub>3</sub> solutions with di(2-ethylhexyl)phosphoric acid”, *International Journal of Biological and Chemical Science*, 7(3) (2013), pp. 1370-1378.

Osa, T., Atwood, J.L., (eds.), *Inclusion Aspects of Membrane Chemistry*, Kluwer Academic Publishers, Netherland, 110, (1991).

Osada, Y., Makagawa, T., Eds. *Membrane Science and Technology*, Marcel Dekker: New York, NY, (1992).

Peterson, P.A., Runkle, C.J., Sengupta, A., Wiesler, F.E., “Shell-less hollow fiber membrane fluid contactor”, *US Patent 6*, 149, 817, (2000).

Petruzzelli, D., Pagano, M., Tiravanti, G., Passino, R., “Lead removal and recovery from battery wastewaters by natural zeolite clinoptilolite”, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 17(3), 677–694, (1999).

Pospiech, B., Walkowiak, W., Wozniak M.J., “Application of TBP in selective removal of iron(III) in solvent extraction and transport through polymer inclusion membranes processes”, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 39, 89-98, (2005).

Rehmana, S., Akhtara, G., Chaudrya, M.A., Ali, K., Ullahb, N., “Transport of Ag<sup>+</sup> through tri-n-dodecylamine supported liquid membranes”, *Journal of Membrane Science*, 389, 287– 293, (2012).

Ren, Z., Zhang, W., Liu, Y., Dai Y., Cui, C., “New Liquid Membrane Technology for Simultaneous Extraction and Stripping of Copper (II) from Wastewater”, *Chem. Eng. Sci.*, 62, 6090-6101, (2007).

Resina M., Macanas J., Gyves D.J., Munos M., “Zn(II),Cd(II) and Cu(II) separation through organic-inorganic hybrid membranes containing di-(2- ethylhexyl) phosphoric acid or di-(2- ethylhexyl) dithiophosphoric acid as carrier”, *Journal of Membrane Science*, 268, 57-64, (2006).

Ribeiro, J.C.P., Costa, A.O.S., Lopes, I., Campos, F.F., Ferreira, A.A., Salum, A., “Cobalt extraction and cobalt–nickel separation from a simulated industrial leaching liquor by liquid surfactant membranes using Cyanex 302 as carrier”, *J. Membrane Sci.*, 241, 45-54, (2004).

Sabry, R., Hafez, A., Khedr, M., El-Hassanin, A., “Removal of lead by an emulsion liquid membrane part I”, *Desalination*, 212, 165-175, (2007).

- Sadeghi, S., Jahani, M., Ghiamati, E., Selective transport of  $\text{Cu}^{2+}$  ions through bulk liquid membrane mediated by erythromycin ethyl succinate, *Separation Science and Technology*, 46, 215-223, (2011).
- Sadyrbaeva, T., "Separation of Cobalt(II) and Nickel(II) by Liquid Membranes during Electrodialysis", *Material Science and Applied Chemistry*, 27, 2255-8713, (2013).
- Saeed, A., Iqbal, M., Akhtar, M.W., "Removal and recovery of lead (II) from single and multimetal (Cd, Cu, Ni, Zn) solutions by crop milling waste (black gram husk)", *Journal of Hazardous Materials*, 117, 65-73, (2005).
- Saji, J., Reddy, M.L.P., "Liquid-liquid extraction separation of iron (III) from titania wastes using TBP-MIBK mixed solvent system", *Hydrometallurgy*, 61, 81-87, (2001).
- Saji, J., Prasada, R.T., Iyer C.S.P., Reddy M.L.P., "Extraction of iron (III) from acidic chloride solutions by Cyanex 923", *Hydrometallurgy*, 49, 289-296, (1998).
- Sakai, Y., Lindqvist, I., Siller, L., *Inorg. Nucl. Chem.*, 9, 93-98, (1959).
- Sales, A., Alvarez, A., Areal M.R., Maldonado L., Marchisio P., Rodriguez, M., Bedascarrasbure, E., "The effect of different propolis harvest methods on its lead contents determined by ET AAS and UV-vis", *Journal of Hazardous Materials*, 137, 1352-1356, (2006).
- Sarikaya, Y., *Fizikokimya*, Gazi Büro Kitabevi, Ankara, 537s, (1997).
- Sato, T., Sato, K., "Liquid-liquid extraction of rhenium (VII) from hydrochloric acid solutions by neutral organophosphorus compounds and high molecular weight amines", *Hydrometallurgy*, 25, 281-291, (1990).
- Sato, Y., Valenzuela, F., Tsuneyuki, T., Kondo, K., Nakashio, F., *Chem. Eng. Jpn.*, 20, 317-321, (1987).
- Schlosser, S., "Pertraction through liquid and polymeric membranes", In: Belafi-Bako K, Gubicza L, Mulder M, Eds. *Integration of Membrane Processes into Bioconversions*, Proceedings of the 16th European Membrane Society Annual Summer School, Veszprem, Hungary, August 1999, Kluwer Academic/Plenum Publishers: New York, NY, (2000).
- Schlosser, S., Rothova, I., Frianova, H., "Hollow-fibre pertractor with bulk liquid membrane", *J. Membr. Sci.*, 80, 99-106, (1993).

Schlosser, S., Sabolova, E., "Transport of butyric acid through layered bulk liquid membranes", *Chem. Pap.*,53, 403-411, (1999).

Schlosser, S., Sabolova, E., "Three-phase contactor with distributed U-shaped bundles of hollow-fibers for pertraction", *J. Membr. Sci.*, 210(2), 331-347, (2002).

Schlosser S., Marták J., "Separation Of Mixtures By Pertraction Or Membrane-Based Solvent Extraction and New Extractants", *Membrany Teoria I Praktyka Zeszyt III, Wykłady Monograficzne I Specjalistyczne*, Toruń, (2009).

Selby, M., Hieftje, G.M., *Amer. Lab.*, 8, 20, 1987.

Shilimkar, T.N., Anuse, M.A., "Rapid extraction of lead (II) from succinate media with n-octylaniline in toluene", *Sep. & Purif. Technol.*, 26, 185-193, (2002).

Shinbo, T., Kurihara, K., Kobatake, Y., Kamo, N., "Active transport of picrate anion through organic liquid membrane", *Nature (London)*, 270, 277-278, (1977).

Shinbo, T., Sugiura, M., Kamo, N., Kobatake, Y., "Coupling between a redox reaction and ion transport in an artificial membrane system", *J. Membr. Sci.*,9, 1-11, (1981).

Singh, N., Jang, D.O., "Selective and efficient tripodal receptors for competitive solvent extraction and bulk liquid membrane transport of Hg<sup>2+</sup>", *J.Hazard. Mater.*, 168, 727-731, (2009).

Singh, R., Mehta, R., Kumar, V., "Simultaneous removal of copper, nickel, and zinc metal ions using bulk liquid membranes", *Desalination*. 272, pp. 170-173, (2011).

Singh, S.K., Misra, S.K., Tripathi, S.C., Singh, D.K., "Studies on permeation of uranium(VI) from phosphoric acid medium through supported liquid membrane comprising a binary mixture of PC88A and Cyanex 923 in n-dodecane as carrier", *Desalination*, 250,19-25, (2010).

Sirkar, K.K., *Other new membrane processes*. In: Ho WSW, Sirkar, K.K, *Eds. Membrane Handbook*, Van Nostrand Reinhold: New York, NY, 904-908, (1992).

Skoog D.A., West D.M., Holer F.J., "*Instrumental Analysis*", (Çeviri, Eds: Kılıç E., Köseoğlu F., Yılmaz H.), "*Enstrümantel Analiz*", Ankara: Bilim Yayıncılık, 262-342, (2006).

Spreti, N., Brinchi, L., Germani, R., Mancini, M. V., Savelli, G.A., "New carried for selective removal of heavy metal ions from aqueous solutions through bulk liquid membranes", *Eur.J.Org.Chem*, ,18, 3865-3871, (2004).



Sugiura, M., "Effect of Polyoxyethylene n-Alkyl Ethers on Carrier-Mediated Transport of Lanthanide Ions through Cellulose Triacetate Membranes", *Separation Science and Technology*, 27(2), 269-276, (1992).

Suren, S., Wongsawa, T., Pancharoen, U., Prapasawat, T., Lothongkum A.W., "Uphill transport and mathematical model of Pb(II) from dilute synthetic lead-containing solutions across hollow fiber supported liquid membrane", *Chemical Engineering Journal*, 191, 503–511, (2012).

Swiderska-Broz, M., "Contribution of humic acids to the removal of some heavy metals by chemical precipitation", *Environment Protection Engineering*, 13, 29–38, (1987).

Tang, B., Yu, G., Fang, J., Shi, T., "Recovery of high purity silver directly from dilute effluents by an emulsion liquid membrane-crystallization process", *J. Hazard. Mater.*, 177, 377-383, (2010).

Tang, M., Zhang, R., Bowyer, A., Eisenthal, R., Hubble J., "A reversible hydrogel membrane for controlling the delivery of macromolecules", *Biotechnol. Bioeng.*, 82, 47-53, (2003).

Teramoto, M., Takeuchi, N., Maki, T., Matsuyama, H., "Ethylene/ethane separation by facilitated transport membrane accompanied by permeation of aqueous silver nitrate solution", *Sep. Purif. Technol.*, 28, 117-124, (2002).

Vaughan, M.A, Templeton, D.M, *Appl. Spectrosc.*, 44, 1685, (1990).

Vela, N.P., Olson, L.K., Caruso, J.A., *Anal. Chem.*, 65, 587, (1993).

Venkateswaran, P., Palanivelu, K., "Recovery of phenol from aqueous solution by supported liquid membrane using vegetable oils as liquid membrane", *J. Hazard. Mater.*, B131, 146–152, (2006).

WHO-CEHA, Applied Research, Lead Levels and Sources of Lead Among Children Living in and near Karachi, Pakistan, December, [http://www.emro.who.int/ceha/applied\\_research2.as](http://www.emro.who.int/ceha/applied_research2.as), (2000).

Wodzki, R., Nowaczyk, J., "Propionic and acetic acid pertraction through a multimembrane hybrid system containing TOPO or TBP", *Sep. Purif. Technol.*, 26, 207-220, (2002).

Wodzki, R., Szczepanska, G., Szczepanski, P., "Unsteady state pertraction and separation of cations in a liquid membrane system: Simple network and numerical model of competitive counter-transport", *Sep. Purif. Technol.*, 36, 1-16, (2004).

Wong, K.K., Lee, C.K., Low, K.S., Haron, M.J., "Removal of Cu(II) and Pb(II) by Tartaric Acid Rice Husk from Aqueous Solutions", *Chemosphere*, 50, 23-28, (2003).

Zhao, L., Fei, D., Dang, Y., Zhou, X., Xiao, J., "Studies on the extraction of chromium(III) by emulsion liquid membrane", *J. Hazard. Mater.*, 178, 130–135, (2010).

Zhivkova, S., Dimitrov, K., Kyuchoukov, G., Boyadzhiev, L., "Separation of zinc and iron by pertraction in rotating film contactor with Kelex 100 as a carrier", *Sep. Purif. Technol.*, 37, 9-16, (2004).

## 7. ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı: Ömür Durmaz

Doğum Yeri: Uşak

Doğum Tarihi: 25.08.1979

Medeni Hali: Evli

Yabancı Dil: İngilizce

### **Eğitim Durumu (Kurum Yıl)**

Lise: Uşak Şehit Abdülkadir Kılavuz Anadolu Öğretmen Lisesi (1993-1997)

Lisans: Sivas Cumhuriyet Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya bölümü  
(1998-2002)

Yüksek Lisans: Afyon Kocatepe Üniversitesi Kimya Bölümü Fizikokimya  
Anabilim Dalı (2007-2010)

Doktora: Pamukkale Üniversitesi Kimya Bölümü Fizikokimya Anabilim Dalı  
(2010-2016)