

**METİL İZOBÜTİL KETON, DİETİL ETER VE İZOAMİL ASETAT İÇİNDE
Dİ-2-ETİL HEKSİL FOSFORİK ASİT İLE HİDROKLORİK ASİT ÇÖZELTİSİNDE Fe(III)'in
EKSTRAKSİYONU**

Yıldız KALEBAŞI AKTAŞ*, Hilmi İBAR**

ÖZET: Demir(III)'in, metil izobütül keton (MIBK), dietil eter (DEE) ve izoamil asetat içinde di-2-etil heksil fosforik asit $[(RO)_2PO_2H, HDEHP]$ çözeltilerinin ve hidroklorik asit çözeltileri arasındaki dağılımı incelendi. $(RO)_2PO_2^-$, X ile gösterildiğinde, dağılım davranışı FeX_6H_3 ekstraksiyon kompleksinin oluşumu ile açıklanabilir. Ekstraksiyona bağlı HDEHP konsantrasyonu kısmen de olsa, MIBK, DEE ve İAA içinde trimerizasyon (dimerik) gösterir $3(HX)_2 \leftrightarrow 2(HX)_3$. HDEHP'nin çok sayıda elementin ekstraksiyonu ve seperasyonu için oldukça fazla uygulama alanı bulunmaktadır.

Anahtar kelimeler: Ekstraksiyon, di-2-etil heksil fosforik asit, metil izobütül keton, dietil eter, isoamil asetat, çözücü, demir.

**EXTRACTION OF Fe(III) WITH DI-2-ETHYL HEXYL PHOSPHORIC ACID FROM
HYDROCHLORIC ACID IN METHYL ISOBUTHYL KETONE, DIETHYL ETHER AND
ISOAMYL ACETATE**

SUMMARY: The distribution of iron between aqueous hydrochloric acid solutions and solutions of di-2-ethyl hexyl phosphoric acid $[(RO)_2PO_2H, HDEHP]$ prepared in methyl isobuthyl ketone (MIBK), diethyl ether (DEE) and isoamyl acetate (IAA) has been investigated. The distribution behaviour is consistent with the formation of the extraction complex, FeX_6H_3 , where X denotes the anion $(RO)_2PO_2^-$. It was proposed that, the di-2-ethyl hexyl phosphoric acid (HDEHP) is converted to trimeric form HDEHP in MIBK, DEE and IAA, $3(HX)_2 \leftrightarrow 2(HX)_3$. HDEHP has found wide application for selective extraction and separation of a number of elements.

Keywords: Extraction, di-2-ethyl hexyl phosphoric acid, methyl isobuthyl ketone, diethyl ether, isoamyl acetate, solvent, iron.

GİRİŞ

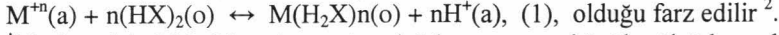
Fosfat grubu içeren di-2- etil heksil fosforik asit, metallerin ayırımı için diğer organofosforik bileşikler kadar önemlidir ve oldukça fazla uygulama alanına sahip olan bir ekstraktandır.¹ Ekstraktantlar seçilirken, suyla karışmayan fakat solvent içinde çözünenler tercih edilirler. Ekstraksiyon sistemi için solvent olarak kullanılan MIBK, DEE ve İAA çözeltilerinin seçiminde, fiziksel özellikleri, yoğunluk ve viskozite gibi yani ayırımın daha iyi ve çabuk olmasına neden olan özellikler göz önünde bulundurulmuştur.

Bu çözeltilerin, sulu çözeltiliden metal türlerinin ekstraksiyonu olayında aktif olarak rol oynadıkları düşünülmektedir. Bundan dolayı hem ekstraksiyon hem de seçicilik artırılabilir. Yüksek kaynama noktasına sahip olan MIBK ve İAA, düşük kaynama noktasına sahip olan DEE ile karşılaştırıldığında daha fazla kullanışlı oldukları görülmüştür. Aynı zamanda, diğer bir etken de bu solventler polar oldukları için reaktif molekülleri ile dimerizasyon olayları düşüktür. Polimerizasyon, hidroliz ve

*Araş.Gör.Dr. T.Ü.Fen-Edb.Fak.Kimya Bölümü

**Prof.Dr. T.Ü.Fen-Edb.Fak.Kimya Bölümü

ekstrakte olmayan türlerin ekstraksiyonun verimliliğini düşürdüğü bilinmektedir. HDEHP'nin genel mekanizmasının, $(RO)_2PO_2^-$, X ile gösterildiğinde,



İki faz içindeki bir elementin dağılım oranı, büyük ölçüde çelatlama, iyon-assosiasyon, dissosiasyon, polimerizasyon ve solvasyonu kapsayan kimyasal reaksiyonlara bağlıdır. Bundan dolayı ekstraksiyon belirteçlerinin uygun seçimi ve onların konsantrasyonu, organik çözücüler, pH veya sulu fazın asitliği ve tuz etkisi önemlidir.

MATERYAL VE METOD

Cihaz: Unicam 929 AA Model Alev Atomik absorpsiyon spektrofotometresi (AAS).

Kimyasallar: Metil izobütil keton içinde di-2-etil heksil fosforik asidin %2'lik çözeltisi, Dietyl eter içinde di-2-etil heksil fosforik asidin %2'lik çözeltisi, İzamil asetat içinde di-2-etil heksil fosforik asidin %2'lik çözeltisi (Alfa Aesar), MIBK (Merck), DEE (Merck), İAA (Merck), Hidroklorik asit çözeltisi (Merck) ve Nitrik asit çözeltisi (Merck).

Standart stok çözeltisi (1000mgL^{-1}) (Alfa Aesar), AAS standart çözeltilerinden hazırlandı. Stok çözeltiler değişik konsantrasyonlarda (4M ve 8M) hidroklorik asit ile seyreltildi.

Yöntem:

Batch Ekstraksiyon Metodu:

Deneyisel çalışmalarda kullanılmak üzere, MIBK, DEE ve İAA içinde HDEHP'nin %2'lik çözeltileri hazırlandı. Litrede 10mg. Fe (III) olacak şekilde çözelti 4M ve 8M Hidroklorik asit ile 250 mL.'ye tamamlandı. Hazırlanan çözeltiden 15 mL ve organik çözeltilerden 15 mL alınarak ayırma hunisinde karışımları sağlandı ve 2 dakika süresince çalkalandıktan sonra 1-1.5 saat kadar bekletildi. Böylece sulu faz ile organik fazın tamamen temas haline geçmesi sağlandı ve element organik faza tamamen veya kısmen ekstrakte edildi. Blank değerlerini tespit etmek üzere bu işlem aynı zamanda sadece solventler kullanılarak da yapıldı. Altındaki sulu faz ayrıldı ve atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile ölçüm yapıldı. Kuvvetli çalkalama bazen zararlıdır, çünkü zor ayrılan iki faz emülsiyon şekline getirilebilir. Ayırma balonunun duvarları ile sıvı-sıvı yada katı partiküllerin yüzeyleri arasında adsorpsiyondan dolayı bazı eser elementlerin kayıpları mümkün olabilmektedir.³

Geri Ekstraksiyon:

Ekstrakte edilebilir komplekslerin ortadan kaldırılmasıyla uygun şartlar altında asitler veya başka belirteçler içeren sulu çözelti içinde aranan eser elementlerin geri ekstraksiyon için, 0.5M HCl ve 1M HNO₃ çözeltileri kullanıldı. Organik faz üzerine bu çözeltiler ilave edildikten sonra, ekstraksiyonda olduğu gibi 2 dakika çalkalandı ve 1-1.5 saat bekletildi. Altındaki sulu faz alınarak, AAS'de ölçüm yapıldı.

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu araştırmada Fe(III)'in, metil izobütil keton, dietileter ve izoamil asetat içinde HDEHP ile hidroklorik asitten ekstraksiyonu ve back ekstraksiyonunu içermektedir.

Hem 4M hem de 8M HCl'de HDEHP ilave edildiğinde, Fe(III) ekstraksiyonunda kısmen de olsa artış olmaktadır ve demir ekstraksiyonu %96.3' e ulaşmaktadır. 4M HCl'li, DEE'li ortama HDEHP ilavesiyle ekstraksiyonda artış ve 8M HCl'li ortamda ise kısmen de olsa artış görülmektedir. 4M HCl'li İAA ortamına HDEHP ilavesinin ekstraksiyona bir etkisi görülmezken, 8M HCl'li ortamda demirin ekstraksiyonunun %100 olduğu belirlenmiştir. Çözücüler arasında demirin artan ekstraksiyonu için bir sıralama yapacak olursak,

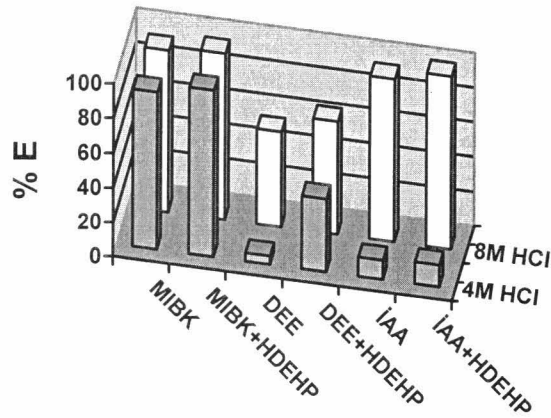
İAA > MIBK > DEE elde edilir. Daha önceden de belirtildiği gibi, dietileter düşük kaynama noktasına sahip olduğu için Fe(III) ekstraksiyonunun daha az gerçekleştiği sonucuna varılabilir.

Buna ilaveten, kuvvetli asidik ortamda Fe(III) ekstraksiyonunun arttığı tesbit edilmiştir. Konsantrasyon arttıkça serbest su moleküllerinin sayısında azalma olduğundan dolayı, yani hidratasyon olayından dolayı sistemdeki su moleküllerinde azalma olmaktadır. Bu azalmadan dolayı

da ekstrakte olabilen komplekslerin sulu fazda çözünürlüğünü azaltmaktadır ve Fe(III) organik fazı tercih etmektedir. ⁴ Bu olay kullandığımız değişik ekstraksiyon sistemlerinde görülmektedir. En belirgin olarak izooamil asetat ve HDEHP karışımının olduğu 8M HCl'li ortamda demirin %100 ekstraksiyonunu bu şekilde açıklamak mümkündür. Ekstraksiyon sonuçları Şekil-1'de gösterilmiştir.

Geri ekstraksiyon : Geri ekstraksiyon için 0.5M HCl ve 1M HNO₃ kullanıldı. Çözücü olarak DEE haricindeki MIBK ve İAA' lı ortamlarda geri ekstraksiyonların oldukça yüksek olduğu belirlenmiştir. Dolayısıyla, komplekslerin HCl ve HNO₃ ile bozuldukları ve sulu faza geçirilebildikleri ve özellikle nitrik asit'in MIBK'li ortamlarda ekstraksiyon için daha uygun olduğu sonucuna varılmıştır. Geri ekstraksiyon sonuçları Tablo-1'de verilmektedir.

Şekil-1 Fe(III)'in Ekstraksiyon Sonuçları



	MIBK	MIBK+HDEHP	DEE	DEE+HDEHP	İAA	İAA+HDEHP
□4M HCl	91	96,3	4,9	42,8	11,2	12,9
□8M HCl	93	95,6	54,7	64,9	94,1	100

Tablo-1 Fe(III) Geri Ekstraksiyon Sonuçları

Organik Faz	Sulu Faz	% GeriEkstraksiyon	
		0.5M HCl	1M HNO ₃
MIBK	4M HCl		86.3
	8M HCl	91.9	93.0
DEE	4M HCl	-	-
	8M HCl	40.2	54.1
İAA	4M HCl	-	-
	8M HCl	93.9	94.1
MIBK+HDEHP	4M HCl		82.1
	8M HCl	95.6	95.2
DEE+HDEHP	4M HCl		-
	8M HCl	42.3	64.8
İAA+HDEHP	4M HCl		-
	8M HCl	100	100

KAYNAKLAR

- 1- M.B.Shabani, T.Akagi, H.Shimizu ve A.Masuda, American Chemical Society, 2709-2714, 1990.
- 2- C.A.Blake,Jr., C.F.Baes, Jr., K.B. Brown, C.F. Coleman ve J.C. White, "International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy," Geneva, 1550, 1958.
- 3- A. Mizuike, Enrichment Tech.for Inorganic Trace Analysis, Springer-Verlag, Berlin, 1982.
- 4- J.,Minchewski, J.,Chwestowska, R.,Dby Cynski, Separation and Preconcentration Methods in Inorganic Trace Analysis, John Wiley and Sons, New York, 1982.