

EGE ÜNİVERSİTESİ BİLİMSEL ARAŞTIRMA  
PROJE KESİN RAPORU  
EGE UNIVERSITY SCIENTIFIC  
RESEARCH PROJECT REPORT

**Proje No: 2004 NBE 004**

(Yüksek Lisans)

**ESKİŞEHİR-BEYLİKAHIR TORYUM CEVHER  
KONSANTRESİNDE TORYUM VE SERYUMUN  
DİĞER NADİR TOPRAK ELEMENTLERİNDEN  
AYRILMASI**

**PROJE YÜRÜTÜCÜSÜ**

Prof. Dr. Meral ERAL

**ARAŞTIRMACILAR**

Uzm. Şenol SERT

Prof. Dr. Hüseyin TEL

Doç. Dr. Yüksel ALTAS

Yard. Doç. Dr. Ceren KÜTAHYALI

**SEPERATION OF Th AND Ce FROM OTHER RARE EARTH ELEMENTS FROM  
CONCENTRATED ESKİŞEHİR-BEYLİKAHIR ORE**

**Nükleer Bilimler Enstitüsü**

**Nükleer Teknoloji Anabilim Dalı**

Institute of Nuclear Sciences, Department of Nuclear Applications

**Bornova-İZMİR**

**2007**

## ÖNSÖZ

Ülkemiz Toryum ve yanında bulunan nadir toprak elementleri açısından Dünyada oldukça önemli bir yere sahiptir (380000 ton ThO<sub>2</sub>). Toryum yataklarında %3-4 tenörlü 4,5 milyon ton nadir toprak elementlerine içermektedir. Toryumun kendisi fisil bir madde değildir, yani doğrudan nükleer yakıt materyali olarak kullanılamaz. Ancak nükleer reaktör içinde birtakım fisil maddelerle birlikte yerleştirilirse bazı nükleer tepkimelerle Toryum fertil maddesinden <sup>233</sup>U fisil atomu üretilebilir. Dünyada Toryuma dayalı nükleer santral yapma çalışmaları sürmektedir. Yakın gelecekte Toryumun değerlendirilip ekonomik bir kazanç sağlanması öngörülmektedir.

Toryumun yanı sıra nadir toprak elementleri de sanayide kullanılan ve çok aranan önemli bir ekonomik bir potansiyel oluşturmaktadır. Nadir toprak elementlerinin başlıca kullanım alanları şunlardır: katalitik konvertör (otomotiv sektörü), katalizör (petrol rafinajı), parlaticı (cam ve seramik sanayi), mıknatıs üretimi, alaşım katkısı, radyo ve televizyon sensörü. Nadir toprak elementlerinin uygun ayırma teknikleri kullanılarak ayrılması durumunda ekonomimize getireceği katkı payının önemli bir düzeyde olacağı düşünülmektedir.

İyon değiştirici reçineler, cevher konsantrelerinin kimyasal ayrıştırılması yöntemleri arasında önemli bir yere sahiptir. Dowex 1X8 kuvvetli bazik anyon değiştirici reçineler Th'un derişik nitrik asitli ortamda yaptığı [Th(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> anyonik kompleksini yüksek verimle adsorbe edebilmektedir. Nadir toprak elementlerinden bir olan Ce ise, aynı ortamda Ce(III) durumundan kısmen yükseltgenerek [Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> anyonik kompleksini oluşturan Ce(IV) haline geçmektedir. Bu kompleksle yukarda sözü geçen reçinede kısmen adsorbe olan Ce'un bir bölümü reçinede adsorbe olmakta bir bölümü ise çözültide kalmaktadır.

Bu çalışmada amaç Th ile beraber Ce'un Dowex 1X8 kuvvetli bazik anyon değiştirici reçinedeki adsorpsiyon şartlarını ve elüsyon şartlarını incelemek ve optimum ayırma koşullarını elde etmektir.

Prof. Dr. Meral ERAL  
Uzm. Şenol SERT  
Prof. Dr. Hüseyin TEL  
Doç. Dr. Yüksel ALTAS  
Yard. Doç. Dr. Ceren KÜTAHYALI

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
<b>ÖNSÖZ</b> .....	<b>II</b>
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	<b>III</b>
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b> .....	<b>V</b>
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ</b> .....	<b>VI</b>
<b>ÖZET</b> .....	<b>VIII</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>IX</b>
<b>1. GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
<b>2. Literatür ÖZETİ</b> .....	<b>4</b>
2.1. Toryum ve Özellikleri.....	4
2.2 Seryum ve Özellikleri.....	7
2.3 İyon Değişimi.....	11
2.3.1 İyon Değiştirici Türleri.....	13
2.3.2 İyon Değiştirici Reçine Yapıları.....	15
2.2.3 İyon Değiştirici Reçinelerin Özellikleri ve Karakterizasyonu.....	17
<b>3. MATERYAL VE YÖNTEM</b> .....	<b>18</b>
3.1. Materyal.....	18
3.2 Deneysel Yöntemler.....	18
3.2.1 Kolon Seçimi ve Hazırlanması.....	18
3.2.2 Standart ve Örnek Çözeltilerinin Hazırlanması.....	19
3.2.3 Kullanılan Reçinenin Özellikleri.....	20
3.2.4 Cevherin Çözülmesi.....	21
3.3. Adsorpsiyon Çalışmaları.....	21
3.3.1 HNO <sub>3</sub> Derişiminin Adsorpsiyona Etkisi.....	22
3.3.2 Akış Hızının Adsorpsiyona Etkisi.....	22
3.3.3 Yatak Yüksekliğinin Adsorpsiyona Etkisi.....	22
3.3.4 Sıcaklığın Adsorpsiyona Etkisi.....	23
3.3.5 Tanecik Boyutunun Adsorpsiyona Etkisi.....	23
3.3.6 Yükseltgeyici Ortamın Adsorpsiyona Etkisi.....	23
3.4. Elüsyon Çalışmaları.....	24
3.4.1 HCl Derişiminin Elüsyona Etkisi.....	24

3.4.2 Akış Hızlarının Elüsyona Etkisi.....	25
3.4.3 Yatak Yüksekliğinin Elüsyona Etkisi.....	25
3.4.4 Sıcaklığın Elüsyona Etkisi.....	25
3.4.5 Tanecik Boyutunun Elüsyona Etkisi.....	25
3.4.6 Yükseltgen Ortamın Elüsyona Etkisi.....	26
3.4.7 Elüent Türünün Elüsyona Etkisi.....	26
3.5. İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi.....	26
3.5.1. ICP-OES Cihazında Yapılan Ölçümlerde Kullanılan Parametreler.....	31
<b>4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....</b>	<b>32</b>
4.1 Eskişehir Beylikahır Yöresi Toryum ve Nadir Toprak Elementleri Cevherinin ICP-OES Analizi.....	32
4.2 Adsorpsiyon Çalışmaları.....	33
4.2.1 HNO <sub>3</sub> derişiminin adsorpsiyona olan etkisi.....	35
4.2.2 Akış hızının adsorpsiyona etkisi.....	36
4.2.3 Yatak yüksekliğinin adsorpsiyona etkisi.....	37
4.2.4 Sıcaklığın adsorpsiyona etkisi.....	38
4.2.5 Tanecik boyutunun adsorpsiyona etkisi.....	39
4.2.6 Yükseltgeyici ortamın adsorpsiyona etkisi.....	40
4.3 Elüsyon çalışmaları.....	42
4.3.1 HCl derişiminin elüsyona etkisi.....	44
4.3.2 Akış hızının elüsyona etkisi.....	45
4.3.3 Yatak yüksekliğinin elüsyona etkisi.....	47
4.3.4 Sıcaklığın elüsyona etkisi.....	48
4.3.5 Tanecik boyutunun elüsyona etkisi.....	49
4.3.6 Yükseltgeyici ortamın elüsyona etkisi.....	51
4.3.7 Elüent türünün elüsyona etkisi.....	53
<b>5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....</b>	<b>58</b>
<b>6. TEŞEKKÜR.....</b>	<b>59</b>
<b>7. KAYNAKLAR.....</b>	<b>60</b>

<b>ŞEKİL DİZİNİ</b>	<b>Sayfa no</b>
Şekil 3.1 Deney düzeneği.....	19
Şekil 3.2 Plazma.....	28
Şekil 3.3 ICP-OES Sistemi.....	30
Şekil 4.1 Dowex 1X8 Reçinede 8 M HNO <sub>3</sub> 'de Th ve Ce Adsorpsiyon Verimleri .	34
Şekil 4.2 Dowex 1X8 Reçinede Farklı HNO <sub>3</sub> Derişimlerinde Th ve Ce'un Adsorpsiyon Verimleri.....	35
Şekil 4.3 Dowex 1X8 Reçinede Akış Hızlarının Th ve Ce Adsorpsiyon Verimine Etkisi.....	36
Şekil 4.4 Dowex 1X8 Reçinede Yatak Yüksekliğinin Th ve Ce Adsorpsiyonu Üzerine Etkisi.....	38
Şekil 4.5 Dowex 1X8 Reçinede Sıcaklığın Th ve Ce Adsorpsiyonu Üzerine Etkisi.....	39
Şekil 4.6 Dowex 1X8 Reçinede Tanecik Boyutunun Th ve Ce Adsorpsiyonu Üzerine Etkisi.....	40
Şekil 4.7 Dowex 1X8 Reçinede Th ve Ce'un Yükseltgen Ortamda Adsorpsiyon Verimleri.....	41
Şekil 4.8 Dowex 1X8 Reçinede Yükseltgen Olan ve Olmayan Ortamlarda Th ve Ce Adsorpsiyon Verimleri.....	42
Şekil 4.9 Dowex 1X8 Anyon Değişirici Reçineden Adsorbe Olmuş Th ve Ce'un Elüsyon Verimleri.....	44
Şekil 4.10 Dowex 1X8 Reçinede HCl Derişiminin Th ve Ce Elüsyon Verimine Etkisi.....	45
Şekil 4.11 Dowex 1X8 Reçinede Akış Hızlarının Th ve Ce Elüsyon Verimine Etkisi.....	46
Şekil 4.12 Dowex 1X8 Reçinede Yatak Yüksekliğinin Th ve Ce Elüsyon Verimine Etkisi.....	48
Şekil 4.13 Dowex 1X8 Reçinede Sıcaklığın Th ve Ce Elüsyon Verimine Etkisi...	49
Şekil 4.14 Dowex 1X8 Reçinede Tanecik Boyutunun Th ve Ce Elüsyon Verimine Etkisi.....	50
Şekil 4.15 Dowex 1X8 Reçinede Yükseltgen Ortamın Th ve Ce Elüsyon Verimine Etkisi.....	52
Şekil 4.16 Dowex 1X8 Reçinede Yükseltgen Olan ve Olmayan Ortamlarda Adsorplanan Th ve Ce Elüsyon Verimleri.....	53
Şekil 4.17 Dowex 1X8 Reçinede 0,05 M EDTA Çözeltilisi ile Th ve Ce Elüsyon Verimleri.....	54
Şekil 4.18 Dowex 1X8 Reçinede 0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Çözeltilisinde Th ve Ce Elüsyon Verimleri.....	55
Şekil 4.19 Dowex 1X8 Reçinede 6 M HCl, 0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ve 0,05 M EDTA Çözeltilisi ile Th ve Ce Elüsyon Verimleri.....	56

<b>ÇİZELGE DİZİNİ</b>	<b>Sayfa No</b>
Çizelge 3.1 Kullanılan Standart Çözeltiler.....	20
Çizelge 3.2 Kullanılan Reçinenin Özellikleri .....	20
Çizelge 4.1 Cevherin ICP-OES Cihazında Belirlenen Element Konsantrasyonları	32
Çizelge 4.2 Dowex 1X8 Reçinede 8 M HNO <sub>3</sub> Çözeltisinde Th Adsorpsiyonu.....	33
Çizelge 4.3 Dowex 1X8 Reçinede 8 M HNO <sub>3</sub> Çözeltisinde Ce Adsorpsiyonu.....	34
Çizelge 4.4 Dowex 1X8 Reçinede Th ve Ce Adsorpsiyonunda HNO <sub>3</sub> Derişiminin etkisi.....	35
Çizelge 4.5. Dowex 1X8 Reçinede Akış Hız Parametresinin Th ve Ce Adsorpsiyonuna Olan Etkisi.....	36
Çizelge 4.6 Dowex 1X8 Reçinede Yatak Yüksekliğinin Th ve Ce Adsorpsiyonu Üzerine Etkisi.....	37
Çizelge 4.7 Dowex 1X8 Reçinede Sıcaklığın Th ve Ce Adsorpsiyonu Üzerine Etkisi.....	38
Çizelge 4.8 Dowex 1X8 Reçinede Tanecik Boyutunun Th ve Ce Adsorpsiyonu Üzerine Etkisi.....	39
Çizelge 4.9 Dowex 1X8 Reçinede Yükseltgen Ortamda 8 M HNO <sub>3</sub> Çözeltisinde Th Adsorpsiyonu.....	40
Çizelge 4.10 Dowex 1X8 Reçinede Yükseltgen Ortamda 8 M HNO <sub>3</sub> Çözeltisinde Ce Adsorpsiyonu.....	41
Çizelge 4.11 Dowex 1X8 Reçinede Yükseltgen Olan ve Olmayan Ortamlarda Th ve Ce Adsorpsiyon Verimleri.....	41
Çizelge 4.12 Dowex 1X8 Anyon Değişirici Reçineden Adsorbe olmuş Th'un Elüsyon Verimleri.....	43
Çizelge 4.13 Dowex 1X8 Anyon Değişirici Reçineden Adsorbe olmuş Ce'un Elüsyon Verimleri.....	43
Çizelge 4.14 Dowex 1X8 Reçinede HCl Derişiminin Th Elüsyon Verimine Etkisi.....	44
Çizelge 4.15 Dowex 1X8 Reçinede HCl Derişiminin Ce Elüsyon Verimine Etkisi.....	44
Çizelge 4.16 Dowex 1X8 Reçinede Akış Hızlarının Th Elüsyon Verimine Etkisi	45
Çizelge 4.17 Dowex 1X8 Reçinede Akış Hızlarının Ce Elüsyon Verimine Etkisi	46
Çizelge 4.18 Dowex 1X8 Reçinede Yatak Yüksekliğinin Th Elüsyon Verimine Etkisi.....	47
Çizelge 4.19 Dowex 1X8 Reçinede Yatak Yüksekliğinin Ce Elüsyon Verimine Etkisi.....	47
Çizelge 4.20 Dowex 1X8 Reçinede Sıcaklığın Th Elüsyon Verimine Etkisi.....	48
Çizelge 4.21 Dowex 1X8 Reçinede Sıcaklığın Ce Elüsyon Verimine Etkisi.....	49
Çizelge 4.22 Dowex 1X8 Reçinede Tanecik Boyutunun Th Elüsyon Verimine Etkisi.....	50
Çizelge 4.23 Dowex 1X8 Reçinede Tanecik Boyutunun Ce Elüsyon Verimine Etkisi.....	50

## VIII

Çizelge 4.24 Dowex 1X8 Reçinede Yükseltgen Ortamın Th Elüsyon Verimine Etkisi.....	51
Çizelge 4.25 Dowex 1X8 Reçinede Yükseltgen Ortamın Ce Elüsyon Verimine Etkisi.....	51
Çizelge 4.26 Dowex 1X8 Reçinede Yükseltgen Olan ve Olmayan Ortamlarda adsorplanan Th ve Ce Elüsyon Verimleri.....	52
Çizelge 4.27 Dowex 1X8 Reçinede 0,05 M EDTA Çözeltisi ile Th Elüsyon Verimi.....	54
Çizelge 4.28 Dowex 1X8 Reçinede 0,05 M EDTA Çözeltisi ile Ce Elüsyon Verimi.....	54
Çizelge 4.29 Dowex 1X8 Reçinede 0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Çözeltisi ile Th Elüsyon Verimi.....	55
Çizelge 4.30 Dowex 1X8 Reçinede 0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Çözeltisi ile Ce Elüsyon Verimi.....	55
Çizelge 4.31 Dowex 1X8 Reçinede 6 M HCl, 0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ve 0,05 M EDTA Çözeltisi ile Th ve Ce Elüsyon Verimleri.....	56

## ÖZET

Bu çalışmanın amacı Th ve Ce'un Dowex 1X8 kuvvetli bazik anyon değiştirici reçine üzerindeki adsorpsiyon ve elüsyon davranışlarını incelemek ve optimum ayırma koşullarını saptamaktır.

Adsorpsiyon koşullarından, HNO<sub>3</sub> derişimi, akış hızı, sıcaklık, yatak yüksekliği, tanecik boyutu ve yükseltgeyici ortam incelenmiştir. Elüsyon koşullarından, HCl derişimi, akış hızı, sıcaklık, yatak yüksekliği, tanecik boyutu, yükseltgeyici ortam ve farklı elüsyon çözeltileri parametreleri incelenmiştir.

En uygun adsorpsiyon çözeltilisinin 8 M HNO<sub>3</sub> olduğu, akış hızının ve yatak yüksekliğinin adsorpsiyonda iki element içinde çok etkili olmadığı görülmüştür. Sıcaklık artışı ile birlikte Th veriminde büyük bir değişim gözlenmemiş, Ce veriminde ise 60°C de en büyük verimin sağlandığı görülmüştür. Tanecik boyutunun büyümesiyle Th için önemli bir verim kaybı yaşanırken Ce için çok büyük bir verim değişikliği gözlenmemiştir. Yükseltgeyici ortamda Ce Th gibi davranmış ve adsorpsiyon verimi benzer yüksek değerlere yaklaşmıştır.

Elüsyon çalışmalarına literatürde geçen 6 M HCl çözeltilisi ile başlanmış, Th verimi % 90 Ce içinse %70 verim sağlanmıştir. Ancak fraksiyonel olarak yapılan elüsyon işleminde seçici bir ayrılma yapılamamıştır. HCl derişimi incelendiğinde HCl konsantrasyonunun düşüşü ile adsorpsiyon veriminin arttığı gözlenmiştir. Akış hızının artışıyla birlikte her iki element için elüsyon veriminin azaldığı görülmüştür. Yatak yüksekliğinin ve sıcaklığın artması ile elüsyon verimi iki element içinde artış göstermiştir. Tanecik boyutunun elüsyon veriminde etkili bir parametre olmadığı tespit edilmiştir. Yükseltgen ortamda Th ve Ce benzer bir davranış göstermiş ve yüksek bir elüsyon verimi sağlanmıştir. Farklı elüentlerle yapılan çalışmalarda 6 M HCl ve 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'in Th ve Ce'u yüksek verimle elüe ettiği, 0,05 M EDTA ile yapılan elüsyonda verimlerin düştüğü görülmüştür. Ancak tüm elüentler için seçimli bir ayırım gerçekleştirilememiştir.

8 M HNO<sub>3</sub> ortamında Th ve Ce, yükseltgeyici şartların sağlanmasıyla yüksek verimle adsorbe olmakta ve elüe edilebilmektedir.

**Anahtar Sözcükler:** İyon değiştirici reçineler, Nadir toprak elementleri, Toryum, Seryum.



**ABSTRACT**

The aim of this study was to investigate the adsorption and elution behaviors of Th and Ce on Dowex 1X8 strongly basic anion exchange resin and to determine the optimum separation conditions. For this purpose, the adsorption parameters such as, HNO<sub>3</sub> concentration, flow rate, temperature, bed height, particle size and the effect of oxidizing medium was investigated. The highest Th adsorption efficiency was found to be 98±1 % with 8M HNO<sub>3</sub> concentration. The adsorption yield of Ce which is partially complexed in this medium as [Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> was 21±1 %. It was observed that the flow rate and bed height did not have a considerable effect on the adsorption. No considerable change in the thorium adsorption efficiency was observed with increasing temperature, but Ce adsorption efficiency reached to its highest value at a temperature of 60°C. Although, the particle size of resin did not have any considerable effect on Ce adsorption, Th adsorption efficiency was slightly decreased with increasing particle size. In oxidative medium, the sorption efficiency of Ce was sharply increased due to the formation of the [Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> complex from all Ce ions, similar to that of Th. In this condition the maximum Ce sorption efficiency was reached to 99±0,6 %.

For the elution studies, the similar parameters such as; HCl concentration, flow rate, temperature, bed height, particle size, the effect of the oxidizing medium and different elutive solutions were investigated. The maximum elution efficiencies were obtained as 90±2 % and 70±2 % with 6M HCl for Th and Ce, respectively. But the fractional separation of Th and Ce was not achieved selectively. It was observed that Th and Ce elution efficiencies were increased with decreasing HCl concentration. The most effective elüent for the elution of Th and Ce was 3M HCl. The elution efficiencies were decreased with increasing flow rate, also increased with increasing bed height and temperature, for both elements. The particle size does not have a significant effect on the elution efficiencies. Following the adsorption of Th and Ce realized in oxidizing medium and the successive elutions, high elution efficiencies were obtained for both elements. 6 M HCl, 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and 0,05 M EDTA was individually used as elution agent. In the studies realized with 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and 6M HCl, high elution efficiencies were obtained for both Th and Ce. However the elution efficiencies with 0,05 M EDTA were too low. On the other hand, none of the elutive solutions was effective enough to separate Th and Ce selectively from each other.

**Keywords:** Ion exchange resins, Rare earths, Thorium, Cerium

## 1. Giriş

Pekçok enerji kaynakları arasından nükleer enerji de en önemli seçeneklerden biri olarak karşımızda durmaktadır. Toryum tek başına nükleer yakıt olarak kullanılamaz, ancak Fertil bir izotop olan Th-232 bir nötron yutarak U-233'e dönüştürülmelidir. Th-232, U-235 veya Pu-239 gibi başka bir fisil maddeyle üretgenlik döngüsüne başlamaktadır. Toryumlu yakıt denemeleri 1960 yıllarının ortalarında başlamasına rağmen güç reaktörlerinde kullanılmasına 1976 yılında başlanmıştır. Almanya, Hindistan, Japonya, Rusya, İngiltere ve ABD'de araştırma/geliştirme çalışmaları bulunmaktadır.

Günümüzde dünya ekonomisini yönlendiren en önemli etkenler arasında enerji ve maden kaynaklarının kullanımı en üst sıralarda yer almaktadır. Türkiye, hızla büyüyen sanayisi ile enerji ve sanayi ham madde ihtiyacı giderek artan bir ülkedir. Ülkenin geleneksel enerji kaynakları ihtiyaçlara tam yanıt vermemekte, elektrik, doğal gaz, petrol gibi farklı enerji kaynaklarını ithal edilerek açıklar kapatılmaktadır. Sanayi hammaddesi olarak madenlerde de önemli ölçüde dışa bağımlılık söz konusudur. Bu noktada farklı enerji kaynaklarına yönelmek ve madenlerin verimli kullanılması ülkenin ekonomik olarak refahını sağlaması için kaçınılmaz bir gerekliliktir (TÜBİTAK, 2003).

Ülkemizde 1959 yılı sonlarında MTA tarafından havadan prospeksiyonla bulunan radyoaktif anomali üzerine toryum ve uranyum için etütler yapılmış ve Eskişehir Sivrihisar ilçesinin kuzeybatısında 15 km<sup>2</sup>'lik bir sahanın toryum yanı sıra nadir toprak elementleri içerdiği saptanmıştır. MTA tarafından yapılan çalışmalar sonunda 1977 yılında "Eskişehir-Sivrihisar-Kızılcaören Köyü Yakın Güneyi Bastnazit-Florit Kompleks Cevher Yatağı"(Kaplan H. 1977) nihai etüt Raporu hazırlanmıştır. Bu rapor sonuçlarına göre bölgedeki cevherin ortalama tenörü %0,2 Th olup toplam rezerv 380.000 ton civarındadır, (TAEK, 2003).

1980-84 yılları arasında bu yataktaki florit ve barit rezervlerinin tespitine yönelik çalışmalarda yapılan kimyasal analizler, florit ve baritin yanı sıra nadir toprak elementlerine yönelik tespitlerde de bulunulmuş, toplam 7 sektörde yapılan çalışmalarda %3,14 tenörlü toplam 950 000 ton Nadir Toprak Elementleri rezervi tespit edilmiştir (TAEK, 1995).

Eskişehir Beylikahır yöresinde bulunan kompleks cevher yatağı ile ilgili yapılan tüm çalışmaların sonucunda, cevherin sadece toryum zenginliği açısından değerlendirmenin günümüzün şartlarında ekonomik olmadığı, yanı sıra bulunan nadir toprak elementlerinin de birlikte işlenmesinin cevhere değer kazandıracığı sonucuna varılmıştır (Kopuz ve vd., 2003).

Nadir toprak elementleri içerisinde yer alan seryum (Ce) sanayide pek çok kullanım alanı olan bir elementtir. Metalürji, Cam ve Seramik sanayi, Kimyasal Katalizör, Fosfor ve Lüminesans alanlarında kullanılmaktadır. Dünyada seryum içeren lantanit minerallerinin, toplam 50 000 000 ton olduğu tahmin edilmekte ve rezervin % 80'i Çin Baiyunobo'da, %10'u ABD Mountain Pass' ve %5'i Hindistan'da olduğu bilinmektedir.

Seryum lantanit serinin ikinci ve en reaktif olan üyesidir. Oldukça elektropozitif bir elementtir. Çok zayıf bağlı üç elektronun düşük iyonlaşma potansiyelleri nedeniyle baskın bir iyonik kimyası vardır. Bu yüzden +3 değerli lantanitlerin  $Ce^{+3}$  da dahil olmak üzere birbirine çok benzer kimyasal davranışları bulunur.

Lantanit serinin başında bile 5d orbitallerinin enerjisi 4f kabuğundan fazla değildir.  $4f^0$  boş,  $4f^7$  yarı dolu ve  $4f^{14}$  tam dolu kabukları için görece stabilite yüksekliği, belli elementler için mümkün olup oksidasyon durumlarından dolayı bu üç halin dışında da uygun stabiliteler var olabilir. Özellikle  $Ce^{+4}$ 'ün [Xe]  $4f^0$  konfigürasyonu için bu mümkündür (Molycorp Inc.,1995).

Toryum, nitrik asitli ortamda  $[Th(NO_3)_6]^{2-}$  anyonik kompleksini oluşturup kuvvetli bazik anyon değiştirici reçinelerde yüksek verimle adsorbe edilebilmektedir. Jeolojik materyaller içinde yer alan diğer alkali, nadir toprak, demir vb. gibi elementler aynı ortamda stabil kompleksler oluşturamaz ve adsorbe edilemezler. Bu özellikten faydalanarak toryumdan ayrılma gerçekleştirilebilir. Ancak seryumun bir kısmı reçinede kalır onun ayrılması HCl elüsyonuyla gerçekleştirilebilir (Altaş et al., 1999).

Seryum'un Ce(III) ve Ce(IV) değerliklerinin mümkün olması nedeniyle kuvvetli bazik anyon değiştirici reçinelerde toryum ile adsorbsiyonunda farklı davranışları göstermesine neden olabilir.

### XIII

Bu çalışmanın amacı nitrik asitli ortamda toryum ve seryumun Dowex 1X8 kuvvetli bazik anyon değiştirici reçinede adsorpsiyon ve elüsyonunun incelenmesidir.

## 2. Literatür Özeti

### 2.1. Toryum ve Özellikleri

Periyodik tabloda aktinit serisinin ikinci üyesi olarak yer alan toryum'un atom numarası; 90, atom ağırlığı: 232,0381 akb, yoğunluğu, 11,72 g/cm<sup>3</sup>, ergime noktası, 1750°C, kaynama noktası, 4790°C'dir.

Doğada uranyum gibi serbest halde bulunmaz. Yaklaşık 60 civarında mineralin yapısında yer alır. Bu minerallerden sadece monazit [(Ce, La, Nd, Th) PO<sub>4</sub>] ve Torit ((Th,U)SiO<sub>4</sub>) toryum üretiminde kullanılmaktadır. Yer kabuğunun %0,0007'lik kısmını oluşturan toryum genellikle nadir toprak elementleriyle birlikte bulunur.

Toryumun doğada bulunan bazı izotopları şunlardır: Th(228) "Radyotoryum", Th(227) "Radyoaktinyum", Th(230) "İyonyum", Th(231) "Uranyum Y" Aktinouranyum ürünlerinden.

Th(227) "Radyoaktinyum"; yarı ömrü 18,7 gündür. Otto Hahn tarafından 1906 yılında keşfedilmiştir. Pa(227)'nin elektron yakalamasıyla, Ac(227)'nin beta bozunmasıyla, U(231)'in alfa bozunmasıyla oluşabilir. Kendisi de alfa bozunumu yaparak Ra(223)'e dönüşür.

Th(228) "Radyotoryum"; yarı ömrü 1,9131 yıldır, 1905 yılında Otto Hahn tarafından keşfedilmiştir. Pa(228)'in elektron yakalamasıyla, Ac(228)'in Ac(224)'e dönüşür.

Th(230) "İyonyum"; yarı ömrü  $7,53 \times 10^4$  yıldır, R. Bertram Borden Boltwood tarafından 1907'de keşfedilmiştir. U(232)'nin alfa bozunumuyla, Pa(230)'un elektron yakalamasıyla, Ac(230)'un Beta bozunmasıyla, U(234)'ün alfa bozunmasıyla oluşabilir. Kendisi de alfa bozunumu yaparak Ra(226)'ya dönüşür.

Th(231) "Uranyum Y"; yarı ömrü 25,52 saattir. George N. Antonoff tarafından 1911 yılında keşfedilmiştir. Ac(231)'in beta bozunmasıyla, U(235)'in alfa bozunmasıyla oluşabilir. Kendisi de alfa bozunumu yaparak Ra(227)'ye ve beta bozunumu yaparak Pa(231)'e dönüşür.

Th(232); Doğada bulunan Th'un büyük bölümünü oluşturur.  $1,4 \times 10^{10}$  yıl yarı ömrü vardır. Alfa bozunumu yaparak Ra(228)'e dönüşür.

Toryum metali oda sıcaklığında havanın etkisiyle yavaşça kararır ve giderek üzerinde oksidasyonun meydana getirdiği bir film tabakası oluşur. Bu tabaka oksitlenmenin daha da ilerlemesini önler.  $200^{\circ}\text{C}$ 'nin üzerinde oksitlenmenin şiddeti artar. Oluşan ürün  $\text{ThO}_2$ 'dir ve yanıcı bir özellik taşır.

Toryum  $250^{\circ}\text{C}$ 'nin üzerinde  $\text{H}_2$  ile reaksiyona girer ve  $\text{ThH}_2$  ve  $\text{Th}_4\text{H}_{15}$  formlarını alır. Nitrojenle ise  $670^{\circ}\text{C}$ 'nin üzerinde reaksiyona girerek  $\text{ThN}$ 'ü oluşturur. Bu nedenlerden dolayı erimiş saf toryum metali dışarıya vakum içinde helyum ya da argon gazıyla taşınmalıdır.

$100^{\circ}\text{C}$ 'nin altında Th metali suyla yavaşça korozyona uğrar, çünkü oksit filmi formasyonu onu korur.  $178^{\circ}\text{C}$ 'nin üstünde oksit filmi koruyuculuğunu yitirir ve oksidasyon hızlanır.

Toryum formları diğer pek çok oksiasit tetravalent tuzlarına göre oldukça stabildirler. Toryum hidroksit ile reaksiyona girerek ya da temel karbonatların uygun asitlerle reaksiyona girmesiyle hazırlanabilirler.

Toryum nitrat su içinde çok kolay çözünür. Önemsiz tetrahidratları solüsyondan kristalize olarak uzaklaşabilir. Toryum nitrat solvent ekstraksiyonu yöntemiyle toryum saflaştırılmasında kullanılır.

Başlıca Toryum bileşikleri şunlardır:

Toryumdioksit  $\text{ThO}_2$ ; beyaz renkli, yüzey merkezli kübik kristal yapıya sahip ve erime noktası  $3370 \pm 30^{\circ}\text{C}$  olan bir bileşiktir. Termal iletkenliği  $100^{\circ}\text{C}$ 'de  $0,10 \text{ W}(\text{cm}^{\circ}\text{C})$   $600^{\circ}\text{C}$ 'de  $0,04 \text{ W}(\text{cm}^{\circ}\text{C})$ 'dir.  $\text{ThO}_2$  doğal olarak Thorianit mineralinde bulunur.

Toryum karbürleri; iki farklı karbürü monokarbür ve dikarbür formundadır Monokarbür  $2500 \pm 35$ , dikarbür  $2640 \pm 30^{\circ}\text{C}$  erime noktasına sahiptir.

Toryum Nitrürleri; iki nitrür formu  $\text{ThN}$  ve  $\text{Th}_3\text{N}_4$  vardır.  $\text{ThN}$ 'ün yoğunluğu  $11,9 \text{ g/cm}^3$  tür. Nitrürler su ve hava nemiyle hızlı olarak reaksiyona girerler.

Toryum Hidrürleri; toryum iki hidrür formundan oluşur,  $\text{ThH}_2$  yoğunluğu  $9,50 \text{ g/cm}^3$  ve  $\text{Th}_4\text{H}_{15}$  yoğunluğu  $8,28 \text{ g/cm}^3$ 'dür.

Toryumun tetrahalojenürleri diğer halojenürlerinin yanında pratik olarak en fazla öneme sahip olanlarıdır. Toryum tetraflorür  $\text{ThF}_4$  büyük skaladaki toryum metali yapımında başlangıç materyali olarak tercih edilir. Çok saf toryum metali yapımı için kullanılan iyodür prosesinde besleme materyali olarak Toryum tetraiyodür,  $\text{ThI}_4$  kullanılmıştır.

$\text{ThCl}_4$  eldesi için  $\text{ThO}_2$ 'nin klorürlerle  $\text{CCl}_4$  ya da  $\text{COCl}_2$  yanında reaksiyonu yeterlidir. Tüm tetrahalojenürler oksihalojenür formu için su ile reaksiyona girerler.

Toryumun Nükleer enerji alanında ve sanayide kullanım alanları şunlardır:

Toryumun tek başına nükleer yakıt olarak kullanılması mümkün değildir. Fertil bir izotop olan  $\text{Th-232}$ , bir nötron yutarak fisyon yapabilen bir izotop olan  $\text{U-233}$ 'e dönüştürülmelidir.

$\text{Th-232}$  ile termal nötronların tepkimesi (nötron yutumu) sonucunda öncelikle daha az kararlı olan  $\text{Th-233}$  oluşur. Bu izotop 23 dak içinde bir beta yayını yapılarak  $\text{Pa-233}$  dönüşmektedir. O da 27 gün içinde  $\text{U-233}$  (yarılanma süresi 163.000 yıl) fisil izotopuna dönüşmektedir. Böylece  $\text{Th-232}$ ,  $\text{U-235}$  veya  $\text{Pu-239}$  gibi başka fisil maddelerle üretkenlik döngüsüne başlamaktadır.

Toryum sanayi alanında;

- Yüksek sıcaklıklarda magnezyum direncini arttırmak amacıyla alaşımlarda,
- Elektronik cihazlarda ve aydınlatmada tungsten flamanların kaplanmasında,
- Yüksek ısıya dayanıklı potaların yapımında,
- Yüksek kaliteli mercek yapımında, kullanılmaktadır.

Ülkemiz toryum rezervleri:

Türkiye’de Maden Tetkik Arama Genel Müdürlüğü’nce geçmiş yıllarda yapılan aramalar sonucunda, Eskişehir-Sivrihisar-Kızılcaören yöresindeki nadir toprak elementleri ve toryum kompleks cevher yatağında, tenörü % 0,21olan 380.000 ton görünür ThO<sub>2</sub> rezervi saptanmıştır, (Kaplan, 1977).

Malatya-Hekimhan-Kuluncak, Kayseri-Felahiye, Sivas ve Diyarbakır yörelerinde toryum anomalilerine rastlanmakla birlikte yürütülen çalışmalar Beylikahır (Beylikova) yöresindeki kadar detaylı değildir, (TAEK, 1995).

## 2.2 Seryum ve özellikleri

Atom numarası 58, atom ağırlığı 140,115 akb, ergime noktası 798°C ve kaynama noktası 3257°C olan seryumun yoğunluğu 6,77 g/cm<sup>3</sup>’dür. Periyodik tabloda lantanit seride ikinci sıradaki element olarak bulunur.

Seryum doğada diğer nadir toprak elementleriyle beraber karışık olarak bulunur. Pek çok mineral içinde yer alabilir ama özellikle monazit ve blastnasit içerisinde rastlanır. Uranyum, toryum ve plutonyum’un fisyon ürünleri içinde de seryum bulunmaktadır.

Seryum doğada dört farklı izotop halinde bulunur. Ce<sup>136</sup> % 0,193, Ce<sup>138</sup> % 0,250, Ce<sup>140</sup> % 88,48 ve Ce<sup>142</sup> % 11,07 oranında doğada yer alır. Bunlardan Ce<sup>142</sup> α ışınması yapar ve yarı ömrü 5 x 10<sup>15</sup> yıldır.

Seryum lantanit serinin ikinci ve en reaktif olan üyesidir. Oldukça elektropozitif bir elementtir. +3 değerli lantanitlerin Ce<sup>3+</sup>’da dahil olmak üzere birbirine çok benzer kimyasal davranışları bulunur.

Seryumun tetravalent hali olan “Serik” lantanitler arasında trivalent olmadığı halde sulu çözeltisi kararlı olan tek elementtir. Serik tuzlarının solüsyonları oldukça asidiktir. Serik tuzları yük transfer etkileşimi sırasında turuncu veya kırmızı renkte olmaya yatkındırlar.



## XVIII

Seryumun tetravalent hali güçlü bir okside edici ajandır ve okzalik asitle, halojen asitlerle, hidrojen peroksitle yada demir tuzlarıyla indirgenebilir, düşük redoks potansiyeline rağmen sulu çözeltiler içindeki Ce(IV) türleri büyük olasılıkla kinetik nedenlerden dolayı kararlıdır.

Trivalent seryum “Seroz”, kimyasal davranış bakımından lantanit seri içindeki diğer elementlerin trivalentlerine benzer davranışlar gösterir. Basit Seroz tuzları oksitlerin çözülmesiyle hazırlanabilir.

Ce(III) formlarının suda çözünebilirler hidroksit, karbonat, okzalit, fosfat ve flotid, az çözünen sülfat ve asetatları ve çözünebilir nitrat ve kloritleri vardır. Az çözünen sülfat ve asetatların çözünürlüğü sıcaklıkla artış gösterir.

Ce(III)'ün iyonik tuzları genellikle renksizdirler ve görünür bölgede bir absorpsiyona sahip değildirler.

Seryumun başlıca bileşikleri şunlardır:

Çifte tuzlar; Serik amonyum nitrat, Serik amonyum sülfatların turuncu renkli stabil tuzları bulunur. Bu tuzlarda tetravalent seryum katyon değil anyon olarak yer alır. Bu kristal yapıda anyon kompleksinin merkezinde Ce(IV) yer alır

Kompleks anyonlar diğer benzer stabil anyonik türler yanında sulu çözeltiler içerisinde var olurlar. Bu türler arasındaki kompleks eşitlikler ve pH'ya bağımlılık Ce(IV)'ün solüsyon kimyasının karmaşık olduğu anlamına gelir.

Seryumun kloro kompleksleri diğer nitrato veya sülfato türetilimleri kadar stabil değildir. Cl'un Ce(IV) ile oksidasyonu yeterli olmaz. Basit tetraklorit  $CeCl_4$  stabil değildir

Seryumdioksit  $CeO_2$  seryumun en kararlı oksit formu olup, diğer adı Seria ya da Serik oksittir. Seryum diğer Lantanitlerin arasında oksit formu için en yüksek serbest enerjiye sahip olanıdır.

$CeO_2$  saf olduğu zaman çok zayıf sarı rengindedir Oksitlerin renk hassasiyeti sadece stokiometriye değil, diğer lantanitlerin varlığına da bağlıdır.

$Ce(III)$  hidroksitleri;  $Ce(OH)_3$  yeni çöktürüldüğü zaman havayla ya da oksijenlendirilmiş suyla kolayca okside edilebilir. Soluk sarı renkli  $Ce(OH)_3$  oluşuncaya kadar karışım boyunca zayıf menekşe renklenme görülebilir.

Karbonatları;  $Ce_2(CO_3)_3 \cdot nH_2O$  ticari olarak sodyum karbonat ilavesiyle geniş bir skalada üretim yapılır.

Nitratları;  $Ce(NO_3)_6 \cdot 6H_2O$  en kolay bulunabilecek çözülebilir ticari seryum tuzudur. Nitratlar suda çok kolay çözünebilir ayrıca organik solventlerde de aseton, keton ya da eter gibi geniş bir çözünme aralığı vardır.

Hidrat klorürleri;  $CeCl_3 \cdot nH_2O$  anhidrat tuzlar çeşitli organik çözüenlerde çözünebilirler. Bu klorür ve florür tuzları seryum metali için başlangıç maddesi olarak kullanılır.

Seryum karboksilatları; suda çözünebilir bir başlangıç maddesinin çifte çöktürülmesi işlemiyle yapılabilir.

Sülfürler; sanılanın aksine sadece trivalent katyon ve divalent anyonun oluşturabileceği  $Ce_2S_3$  bileşiminin dışında  $CeS$ ,  $Ce_3S_4$  gibi çok daha çeşitli sülfürler karakterize edilmiştir.

Sanayide kullanımı:

Seryumun sanayide kullanımı onun belli başlı özelliklerine bağlıdır

- Elementin oksijen ve sülfür için yüksek termodinamik ilgisine,
- $Ce(III)$  ve  $Ce(IV)$ 'ün içerdığı potansiyel redoks kimyası'na,
- Elektronik yapısıyla birlikte absorpsiyon/uyarılma enerji bantlarına,

Bu uygulama sahaları aşağıdaki başlıklar altında gruplandırılabilir.

- Metalürji,
- Cam ve seramik sanayi,
- Katalizler ve kimyasallar,
- Fosfor ve lüminesans,

(Molycorp Inc., 1995).

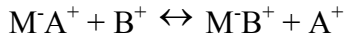
Th ve Ce'un basnasit mineralinden ayrılabilmesi için  $\text{NaCO}_3$  ve  $\text{HNO}_3$  liç çözeltileri kullanılarak nitratlı çözeltileri elde edilmiştir. Heptan içinde çözülmüş di(2etilhekzil)2etilhekzilfosfonat (DEHEHP,B) ile ekstrakte edilebilmesi için, önce Ce(III) Ce(IV)'e yükseltgenmiştir. DEHEHP,B'in seçiciliğinin  $\text{Ce(IV)} > \text{Th(IV)} > \text{RE(III)}$  şeklinde olmasıyla bir ekstraksiyon işlemi sağlanmıştır. Ce'un sıyırılması için dilüe  $\text{H}_2\text{SO}_4$  kullanılmıştır (Zhao et al., 2004).

Th'un kromotografik ekstraksiyon yöntemiyle Ce'dan ayrılması için Tri-octylphosphine oxide (TOPO) ile kaplı silika jel kullanılmış,  $\text{HNO}_3$  konsantrasyonu, Th Konsantrasyonu, TOPO konsantrasyonu, akış hızı, denemeleri yapılmış ve optimum koşullar belirlenmiştir. Fe(III), Ce(IV) ve Th(IV) içeren nitrik asitli çözelti TOPO/Silikajel kolondan geçirilmiş, Ce(IV) ve Th(IV) ekstrakte olmuş, Fe(III) ise olmamıştır. Önce Th(IV)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ile daha sonra Ce(IV) HCl ile elüe edilmiştir (Hiçsönmez et al.,1998).

Ce'un fisyon ürünlerinden ayrılması çalışmalarında kullanılmak üzere Purex prosesi kullanılmış, Ce(III) 9 M  $\text{HNO}_3$  ve 2 M  $\text{NaBrO}_3$  ile Ce(IV)'e yükseltgenmiş ve U(IV)'den ayrılma koşulları sağlanmıştır. %30 TBP-Kerosen'in, Zr(IV) ve Mo(IV) katyonlarının likit membran destekli ekstraksiyon prosesi üzerindeki etkileri incelenmiştir. Sıcaklık etkisi incelenerek reaksiyonun aktivasyon enerjisi belirlenmiştir. Membran stabilitesi uzun süreli olarak incelenmiş, çekme özelliği ve adsorbsiyon dozu olarak stabil olduğu gözlenmiştir (El Said et al.,2002).

### 2.3 İyon Değişimi

İyon Değişimi; iyonların katı faz ve solüsyon fazı arasında yer değiştirdiği geri dönüşümlü bir değiş tokuş reaksiyonu olarak tanımlanabilir. İyon değiştirici katı faz değişim işleminin yapıldığı ortamda çözünmez olmalıdır. Eğer iyon değiştirici  $M^+A^-$ ,  $A^-$  katyonunu değiştirici olarak taşıyor ve solüsyon fazı  $B^+$  Katyonunu içeriyorsa Değişim reaksiyonu aşağıdaki gibi yazılabilir;



$M^+A^-$  = Katı faz

$B^+$  = Solüsyon fazı

Bu denklemde solüsyon fazın içinde bulunması zorunlu olan anyon, değişim işlemini etkileyecek bir faktörlerden biri değildir.

Yukarıda yazılmış olan örnek bir Katyon Değişim reaksiyonunda;

$M^+$  anyonu; İyon değiştiricinin ( $M^+A^-$ ) çözülmez sabit anyonik tamamlayıcısıdır ve basitçe sabit anyon olarak adlandırılır.

$A^-$  ve  $B^+$  katyonları; karşılaşan iyonlar (counter ions) olarak tanımlanır.

Bu iyonların solüsyon ve katı faz arasında karşılaştığı reaksiyon süresi içinde, aynı ortamı paylaşan ve sabit anyonla aynı yükü taşıyan diğer iyonlara da co-ion'lar denir.

Çok benzer bir şekilde anyonlar katyonlarla yer değiştirebilir ve oluşan yeni reaksiyonda anyonlar tutularak bir anyon değişimi sağlanabilir ve benzer bir sunumla Anyon Değişim reaksiyonu aşağıdaki şekilde yazılır;



İyon değişimindeki en önemli özellik elektronötrallığın değiştirici katı faz ve solüsyon fazın her ikisinde de korunduğudur ve bu da birbiriyle yer değiştirilen counter-iyonların

eşdeğer miktarlarda olmasını gerektirir, diğer bir deyişle iyonların stokiyometrik bir değişimi söz konusudur

İdeal bir iyon değiştiricinin taşınması gereken en önemli özellikler şunlardır:

1. Hidrofilik yapının düzenli ve tekrar üretilebilir bir formda olması,
2. Kontrol edilebilir ve verimli bir iyon değişimi kapasitesi,
3. Hızlı değişim oranı,
4. Kimyasal kararlılık,
5. Mekanik olarak dayanıklı ve yıpranmaya dirençli fiziksel kararlılık,
6. Tutarlı bir parça boyutu ve verimli bir yüzey alanı, yüksek miktarlarda üretim için gereken hidrolik dizayn gereksinimleriyle uyumluluk (Rodrigues, 1986).

### *2.3.1 İyon değiştirici türleri*

İyon değiştirici olarak kullanılan maddeleri yapılarına göre anorganik ve organik (Polimerik reçineler) olmak üzere ikiye ayırabiliriz.

#### **Anorganik iyon değiştiriciler**

##### *Zeolitler:*

Periyodik tablonun bir ve ikinci grup metallerinin alümina silikat bileşikleridir. Katyon değiştirici görevini yerine getirirler. Suyun sertliğinin giderilmesinde Sodyum Zeolit gibi Alkali zeolitler kullanılır.

##### *Zirkonyum fosfatlar:*

$ZrO(H_2PO_4) \times nH_2O$  genel formülüyle gösterilseler de tam yapıları hakkında kesin bir bilgi yoktur. Katyon değiştirici olarak kullanılırlar.

#### *12-Heteropoliasitler:*

$H_3XY_{12}O_{40} \times nH_2O$  genel gösterimleridir. Amonyum fosfomolibdat  $[(NH_4)_3PMo_{12}O_{40} \times nH_2O]$  bu grup içerisinde en çok incelenen örnektir. Alkali iyonların küçük iyonlar arasından seçici olarak absorblanmasını sağlar.

### **Organik iyon değiştiriciler**

Polimer yapıdadırlar ve sabit fonksiyonel gruplar taşırlar. Bu gruplara bağlı olarak farklı türde reçine yapıları vardır.

#### *Kasyon Değiştirici Reçineler:*

Taşıdıkları sabit grupların yükü negatiftir.  $-SO_3^-$ ,  $-COO^-$ ,  $-PO_3^{2-}$ ,  $-AsO_3^{2-}$  gibi grupların oluşturduğu bu reçineler kendi aralarında  $-SO_3^-$  gurubu taşıyanlar kuvvetli asidik ve  $-COO^-$  gurubu taşıyanlar zayıf asidik olmak üzere ikiye ayrılırlar.

#### *Anyon Değiştirici Reçineler:*

Bu türdeki reçineler sabit yük olarak pozitif grupları  $NH_3^+$ ,  $=NH_2^+$ ,  $=NH^+$ ,  $=N^+=$ ,  $\equiv S^+$  içerirler. Karter amonyum gurubu ( $=N^+=$ ) içerenler kuvvetli bazik, Primer ya da tersiyer ( $NH_3^+$ ,  $=NH_2^+$ ) amin grupları içerenler ise zayıf bazik anyon değiştirici olarak adlandırılırlar.

#### *Amfoterik Reçineler:*

Sabit grup olarak her iki pozitif ve negatif gurubu içerebilen reçinelerdir.

#### *Şelatlanmış Reçineler:*

Sabit grupların metal iyonlarıyla şelat halkası oluşturduğu reçinelerdir. İmidoasetik asit, tiol ve poliamid grupları en çok kullanılanlarıdır.

*Çözücü Emdirilmiş reçineler (Solvent Impregnated Resin, SIR).*

Metal iyonlarıyla atıkların ayrılmasında alternatif bir yaklaşım olarak ortaya çıkmıştır. Ekstraksiyon ve İyon değişimi arasında ara bir yöntemdir. Çeşitli fiziksel emdirme yöntemleriyle (ıslak veya kuru yöntemlerle) özütleyici organik bir reaktifin gözenekli polimere emdirilmesiyle elde edilir. Bunu sağlayabilmek için di(2-etilhekzil)fosforik asit, di(2,4,4-trimetilpentil) fosfonik asit, TOPO, TBP, tri-n-oktilamin gibi organik çözümler kullanılır. Bu yöntemle reçinenin kimyasal ve fiziksel kararlılığı, iyon seçiciliği ve kapasitesi yükselir.

Reçineleri sınıflandırmak için fiziksel özelliklerinden de faydalanılabilir.

*Jel reçineler:*

Bu tür reçineler organik iyon değiştirici reçinelerin ilkidir. Su bu türdeki reçinelerin matriks yapısında homojen olarak dağılır. Çapraz bağlanma derecesine bağlı olarak şişme derecesi değişir.

*Makroporoz reçineler*

Matriks içeren homojen bölge ve sudan oluşan iki fazlı bir yapıya sahiptir. Heterojen bir yapısalık gösterir, nem oranı yüksektir (Yüksel ve Arda, 2002).

*2.3.2 İyon değiştirici reçine yapıları*

Reçineler üç boyutlu, karşıt yüklü mobil iyonlar tarafından nötralle edilen, yüklü ya da yüklenme potansiyeline sahip grupları olan organik ağlardan meydana gelir. Suya açık reçine yapıları iyon değişimi sırasında iyonların reçine-su fazı boyunca giriş ve çıkışına izin verirler.

Pek çok doğal ürün katyon değiştirici özellik gösterir. Örnek olarak bitkisel dokuların hücre yapıları karboksilik gruplar içermeleri yüzünden iyon değiştirici olarak davranırlar.

1935 yılından itibaren organik iyon değiştiriciler, fonksiyonel gruplarla birleşik olarak kömür, linyit ya da torba kömürü gibi doğal ürünlerden sentezlendiler. Bu tip reğinelere örnek olarak yumuşak kömürün slfolanmasından üretilen iyon değiştiriciler gösterilebilir.

Sentetik iyon değiştiriciler ilk kez polihidrik fenollerin formaldehitle reaksiyonuyla hazırlanmıştır. İyon değiştirici reçinelerin üretiminde en güncel tekniklerde ilk önce polimer birim oluşturulur, daha sonra fonksiyonel grupla birleştirilmesi yapılır. rnek stiren polimerizasyonudur. Bunlar aę yapısını oluşturmak için divil benzenle birlikte (apraz-bağlanma) yapı oluşturulur. Sülfürik asit grupları daha sonra konsantre sülfürik asitle sülfolanma yapılarak bu ağa tutturulur.

Yüksek poroziteli iyon değiştirici reçinelerin geliştirilmesi sonucu yüksek molekül ağırlıklı iyonların yakalanması kolaylaşmış ve böylece düşük molekül ağırlıklı türlerden efektif ayrılma gelişmiştir

Reçine porozitesinin kontrolünü mümkün kılan metotlarla üretim yapılması, araştırma alanında çalışanların kendi özel amaçları için bu reçineleri en uygun araç olarak seçmelerine olanak sağlamıştır. Ayrıca bu reçineler kimyasal ve fiziksel stabiliteye ve yüksek kapasiteye sahiptir.

Sentetik katyon değiştirici reçinelerde fonksiyonel grup olarak en sık sülfonik, fosfonik, karboksilik ve fenolik gruplar görevlendirilir. Sentetik anyon değiştiricilerde genellikle fonksiyonel grup aminlerdir. Primer, sekonder ve tersiyer aminler fonksiyonel grup olduğu zaman iyon değiştirici zayıf bazik olur. Eğer bu amin kuarter amin olursa kuvvetli baz gibi davranır.

Diğer fonksiyonel gruplarla yapılan bazı birleşmelerle ender seçiciliğe sahip iyon değiştirici reçineler olarak bazı başarılı yapılar üretilmiştir. şelatlayıcı gruplar m-fenilen, diglisin gibi gruplarla geçiş elementlerine yüksek seçicilik gösteren reçineler üretilmiştir.

Günümüzde znmez sıvı katyon ve anyon değiştiriciler hazırlanmakta ve üzerinde çalışılmaktadır. Bu benzer reçinelerin iyon değiştirme davranışları üzerindeki açıklamalar onların çapraz bağlanma ilişkileriyle dikkate değer bir benzerlik göstermektedir (McGraw-Hill, 1969).



*2.3.3 İyon değiştirici reçinelerin özellikleri ve karakterizasyonu*

**Kimyasal zellikleri:**

- Polimer matriksin türü
- Çapraz bağlanma derecesi
- Fonksiyonel gurupların türü
- İyon değişim kapasitesi
- İyonik Şekil

**Fiziksel zellikleri:**

- Fiziksel yapısı
- Tanecik büyüklüğü
- Gözenek büyüklüğü
- Yüzey alanı (Yüksel ve Arda, 2002).

### 3. Materyal ve Yöntem

#### 3.1. Materyal

Denemelerde kullanılan tüm kimyasal maddeler Merck firmasından temin edilmiştir ve analitik saflıktadır. Anyon değiştirici olarak kullanılan Kuvvetli Bazik Reçine Dowex 1X8 (Cl<sup>-</sup> formunda) ise Fluka markadır. Cevher çözmeye kullanılan Mikrodalga Parçalama sistemi Berghof marka MWD 3 modelidir. Th ve Ce tayinleri, Perkin Elmer marka Optima 2000 DV model ICP-OES cihazında yapılmıştır.

#### 3.2. Deneysel Yöntemler

##### 3.2.1. Kolon seçimi ve hazırlanması

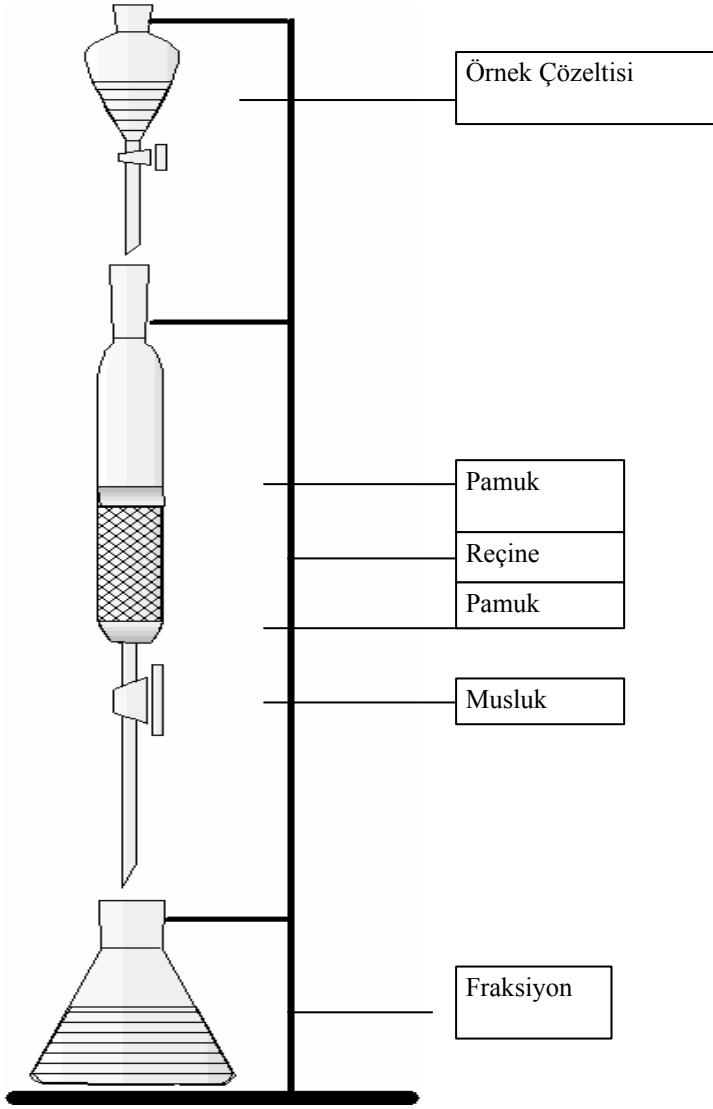
Hazırlanan çözeltilerle yapılan denemelerde 1x15 cm (iç çap ve yükseklik) boyutlarında musluklu cam kolonlar kullanılmıştır. Kolonlardan kullanılmadan önce potasyum bikromat çözeltisi ve saf su ile iyice yıkanmıştır.

Kolon altı pamukla kapatıldıktan sonra bir miktar su doldurulmuş ve tartılıp bir gece suda bekletilen reçine bir baget yardımıyla kolona aktarılmıştır. Hava kabarcığı kalmaması için birkaç kez bagetle vurulduktan sonra üstüne bir parça pamuk hafifçe bastırılarak yerleştirilmiştir.

Yükleme ve elüsyon çözeltileri kolona üstten verilmiş, çıkan çözeltiler fraksiyonlar halinde alttan toplanmıştır. Düzenli akış hızı musluğun manuel ayarlanması ile sağlanmıştır.

Kolon Yüksekliği= 2,5 cm (1 g Reçine, 1 cm kolon çapı)

Kolon Hacmi= 1,96 cm<sup>3</sup>



Şekil 3.1 Deney düzeneği.

### 3.2.2 Standart ve örnek çözeltilerinin hazırlanması

Th (NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O (Merck) ve Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.5H<sub>2</sub>O (Merck) tuzlarının uygun miktarlarının, 8 M HNO<sub>3</sub>'de çözülmesi ile, 1 g/L (1000 ppm) Th ve 0,5 g/L (500 ppm) Ce içeren 1 L'lik stok çözelti hazırlanmıştır.

Daha sonra gerekli seyreltmeler yapılarak kolona uygulanacak olan 100 ppm Th ve 100 ppm Ce içeren 100 mL'lik çözeltiler hazırlanmıştır.

Th(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O ve Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.5H<sub>2</sub>O tuzları, asit derişiminin etkisini incelemek amacıyla 4 M, 5 M, 6 M, 7 M ve 9 M HNO<sub>3</sub> asit derişimlerinde çözülmüş ve 100 ppm Th ve 100 ppm Ce içeren 25 mL'lik çözeltiler hazırlanmıştır.

ICP-OES cihazında Th ve Ce tayinin kalibrasyonu için ICP-OES standart çözeltilerinden gereken miktarlar alınarak 50, 100, 200 ppm Th ve Ce olacak şekilde, üç adet 25'er mL'lik standart çözeltiler hazırlanmış ve kalibrasyonu yapılmıştır.

Çizelge 3.1. Kullanılan Standart Çözeltiler

StandartÇözelt	St 1	St 2	St3
Th ( ppm )	50	100	200
Ce (ppm )	50	100	200

### 3.2.3 Kullanılan reçinenin özellikleri ([www.sigmaaldrich.com](http://www.sigmaaldrich.com))

Çizelge 3.2.Kullanılan Reçinenin Özellikleri

Reçinenin Adı	Dowex 1X 8 Kuvvetli Bazik Anyon Değiştirici Kuaterner Amonyum tipi yapılı
Aktif Grup	Trimetil Benzil
Matriks	Polistiren
Efektif Ph	0-14
Seçicilik	Cl <sup>-</sup> /H
Seçicilik Sırası	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup> , Asetat, OH <sup>-</sup> , F
Değiştirme Kapasitesi	1,33 meq/mL
Maksimum Sıcaklık	OH <sup>-</sup> 50 °C, Cl <sup>-</sup> 150 °C
Fiziksel Formu	Küre
Fiziksel Görünümü	Donuk bej
Partikül Boyut Çapı	100–200 mesh

### 3.2.4 Cevherin çözülmesi

Eskişehir-Beylikahır'dan temin edilen cevher örneği Berghof marka Mikrodalga Parçalama (Microwave Digestion, MWD) sisteminde çözülmüştür. Çözmede %65'lik HNO<sub>3</sub> ve %37'lik HCl 1/3 oranında kullanılmıştır. 0,5 g cevher teflon reaksiyon kabına konulmuş üzerine 10 mL altın suyu ilave edilmiş ve karışım kuvvetli olarak çalkalanmıştır.

Daha sonra kapaklar kapatılarak 3 dakika bekletildikten sonra 180°C'da 25 dakika MWD işlemi uygulanmıştır.

Cevher çözeltisi İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresinde (Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometer, ICP-OES) analiz edilmiştir. Her bir element için ICP-OES cihazının çalışma parametreleri bölüm 3.2.21'de verilmiştir.

### 3.3 Adsorpsiyon çalışmaları

Bu bölümde amaç, Th ve Ce'un Dowex 1X8 anyon değiştirici reçinede tutulma şartlarını inceleyip, diğer nadir toprak elementlerinden ayrılması koşullarını belirlemektir.

Bunun için  $Ce(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$  tuzundan ve  $Th(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$  tuzundan 8 M  $HNO_3$  asiti kullanarak 25 mL örnek çözelti hazırlanmış ve 1 g Dowex 1X8 anyon değiştirici reçine kullanılmıştır.  $Cl^-$  formundaki reçine 8 M  $HNO_3$ 'le  $Cl^-$  tayin edilmeyinceye kadar yıkanmış ve nitrat formuna dönüştürülmüştür (Altaş et al., 1999; Korkisch, 1969).

Kolondan 100 ppm Th, 100 ppm Ce içeren 25 mL çözelti geçirilmiş ve kolon altında 5 mL'lik 5 adet fraksiyon toplanmıştır. Fraksiyonlar ICP-OES cihazında analiz edilerek Th ve Ce konsantrasyonları ölçülmüştür. Ölçme işlemi Th ve Ce konsantrasyonları 50 ppm ile 200 ppm arasında çizilen kalibrasyon grafiğine göre gerçekleştirilmiştir. ICP-OES cihazının optimum parametreleri bölüm 3.2.21'de gösterilmiştir.

Adsorpsiyon denemelerinde  $HNO_3$ 'ün farklı konsantrasyonları, kolon akış hızı, yatak yükseklikleri, sıcaklıklar ve tanecik boyutu parametreleri incelenmiştir. Daha sonra  $KBrO_3$ 'lü ortamda Ce(III)'ün Ce(IV)'e yükseltgenmesi ile adsorpsiyonda meydana gelen değişim incelenmiştir. Adsorpsiyon veriminin hesaplanmasında kullanılan eşitlikler aşağıda verilmektedir:

$A\% = \text{Adsorpsiyon verim yüzdesi,}$

$L = \text{Her yüklenen fraksiyon içindeki madde miktarı}$

$F = \text{Kolon altında toplanan fraksiyon içindeki madde miktarı}$

$A\% = (L - F) / L \times 100$

### 3.3.1 *HNO<sub>3</sub> derişiminin adsorpsiyona etkisi*

Bu denemelerde amaç, örnek çözeltinin hazırlandığı HNO<sub>3</sub> asidinin farklı derişimlerinde Th ve Ce'un meydana getirdiğı anyonik komplekslerin reçinede tutulma verimlerinin incelenmesidir

Kullanılan HNO<sub>3</sub> derişimlerinin Th ve Ce adsorpsiyonu üzerinde etkili olduğu belirtilmiştir (Zhao J., et al., 2004). Buna dayanarak 5, 6, 7, 8 ve 9 M HNO<sub>3</sub> derişimlerinde örnek çözeltileri hazırlanmış ve kolona uygulanmıştır.

### 3.3.2 *Akış hızının adsorpsiyona etkisi*

Akış hızının etkisini incelemek için 3 adet kolon reçine ile doldurulup hazırlanmış ve bu kolonlardan diğere parametreler sabit tutularak sırasıyla 0,5, 1, 2 mL/dak akış hızında 25 ml 100 ppm Th ve Ce çözeltisi geçirilmiştir.

### 3.3.3 *Yatak yüksekliğinin adsorpsiyona etkisi*

Yatak yüksekliğinin etkisini incelemek için çapları sırayla 0,5, 0,75 ve 1 cm olan üç farklı çaptaki kolona 1'er g reçine doldurulmuştur. Farklı çaplardan dolayı sırasıyla 10, 4,45 ve 2,5 cm uzunluğunda üç farklı yatak yüksekliği elde edilmiştir. 25 ml 100 ppm Th ve 100 ppm Ce içeren çözelti 1 mL/dak hızla geçirilerek adsorpsiyon verimleri incelenmiştir.

### 3.3.4 *Sıcaklığın adsorpsiyona etkisi*

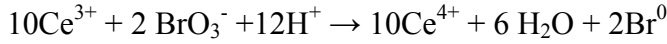
Sıcaklığın adsorpsiyona olan etkisini incelemek için 25 ml 100 ppm Th ve Ce çözeltisi 20°C, 40° C ve 60°C sıcaklıkta 1 mL/dak hızla 1 g reçinenin doldurulduğu kolonlardan geçirilmiştir. Adsorpsiyon verimleri incelenerek sıcaklık etkisi gözlemlenmiştir.

### 3.3.5 *Tanecik boyutunun adsorpsiyona etkisi*

Tanecik boyutunun adsorpsiyona olan etkisini incelemek için 50-100 mesh ve 100-200 mesh'lik iki farklı tanecik fraksiyonuna sahip reçine birer g tartılıp kolona doldurulmuştur. 25 mL 100 ppm Th ve Ce çözeltisi 1 mL/dak hızla geçirilerek adsorpsiyon verimine etkisi incelenmiştir.

### 3.3.6 Yükseltgeyici ortamın adsorpsiyona etkisi

8 M HNO<sub>3</sub>'lü ortamda Ce(III)'ün yükseltgenip Ce(IV) halinde stabil kalabilmesi için, yapılan literatür çalışmalarına bağlı olarak ortama KBrO<sub>3</sub> yükseltgeni katılarak meydana gelen [Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> kompleksinin reçinede tutulmasının sağlanması amaçlanmıştır. Hazırlanan çözeltiye 0,5 g kadar KBrO<sub>3</sub> katısı katılmış ve kolon şartları aynı tutularak reçineye uygulanmıştır (El Said N., et al 2001; Pascal, P., 1959).



### 3.4 Elüsyon çalışmaları

Bu aşamada amaç 8 M HNO<sub>3</sub> ortamında 25 ml, 100 ppm Th ve 100 ppm Ce çözeltisinin kolondan geçirilmesi ile Dowex 1X8 reçinede adsorbe olmuş Th ve Ce'un elüsyon şartlarının incelenmesidir. 1 g reçine tartılarak ıslatılmış daha önce Şekil 3.1 de verilen kolon düzeneğine yerleştirilmiştir. Hazırlanan reçine yatağına 100 ppm Th ve Ce çözeltisinden 25 ml 1 mL/dak hızla geçirilip kolon altında biriken çözeltideki Th ve Ce içeriği ICP-OES cihazıyla tayin edilmiştir. Böylece reçinenin adsorpladığı Th ve Ce miktarı hesaplanmıştır. Hesaplamalar için aşağıdaki eşitlikler kullanılmıştır:

A%= Adsorbsiyon Yüzde verimi

L= Her yüklenen fraksiyon içindeki madde miktarı

F= Kolon altında toplanan fraksiyon içindeki madde miktarı

A%= (L - F) / L x 100

E%= Elüsyon Yüzde Verimi

E=Elüsyon Çözeltisi içerisindeki madde miktarı

Ad= Reçinede Adsorbe edilmiş madde miktarı.

$E\% = E/Ad \times 100$

Bunu izleyen basamakta literatürde geçen 6 M HCl çözeltisiyle elüsyon işlemi (Altaş et al., 1999) yapılmış ve 5'er ml'lik fraksiyonlar toplanmıştır. Daha sonra elüsyon parametreleri incelenmiş; HCl'in farklı konsantrasyonları, akış hızı, yatak yüksekliği, sıcaklık, tanecik boyutu, yükseltgen madde ve farklı elüsyon çözeltilerinin elüsyona olan etkileri gözlenmiştir.

#### *3.4.1 HCl derişiminin elüsyona etkisi.*

Elüent olarak kullanılan HCl'in farklı derişimlerinde Th elüsyonunun incelenmesi çalışmalarından yola çıkılarak (Korkisch J., 1969) Th ve Ce elüsyonunun incelenmesi için 3, 6 ve 9 M HCl çözeltileri hazırlanmıştır. Reçinede tutulan Th ve Ce 25'er mL'lik üç farklı derişimdeki HCl çözeltisi ile 1 mL/dak akış hızında elüe edilmiş ve elüsyon verimleri saptanmıştır.

#### *3.4.2 Akış hızlarının elüsyona etkisi*

Elüsyon çözeltisinin reçineden geçme hızıyla meydana gelebilecek elüsyon verimi değişikliklerini incelemek için, reçinede tutulan Th ve Ce 0,5, 1 ve 2 mL/dak akış hızlarıyla 25 mL 6 M HCl çözeltisiyle elüe edilmiştir.

#### *3.4.3 Yatak yüksekliğinin elüsyona etkisi*

Yatak yüksekliğinin elüsyon verimine olan etkisini incelemek için 0,5, 0,75 ve 1 cm çapında üç kolona 1 g reçine doldurulmuştur. Aynı hacmin farklı çaplardaki kolonlarda farklı yatak yüksekliği oluşturmasıyla yaklaşık 10, 4,45 ve 2,5 cm uzunluğunda yatak yükseklikleri elde edilmiştir. Reçinelerde tutulan Th ve Ce iyonları bu üç kolondan 25 mL 6 M HCl çözeltisinin 1 mL/dak hızla geçirilmesiyle elüe edilmiştir. Elüsyon verimindeki değişiklikler incelenmiştir.



#### 3.4.4 Sıcaklığın elüsyona etkisi

Sıcaklığın elüsyon verimine olan etkisini incelemek için reçinelerde tutulan Th ve Ce iyonları üç ayrı kolondan 20, 40 ve 60° C sıcaklıktaki 25'er mL 6 M HCl çözeltisinin 1 mL/dak akış hızıyla geçirilmesiyle elüe edilmiştir.

#### 3.4.5 Tanecik boyutunun elüsyona etkisi

Tanecik boyutunun elüsyon verimine olan etkisini incelemek için 50–100 mesh ve 100–200 mesh boyutlarına sahip reçinelerden 1'er g alınıp kolona doldurulmuştur. Reçinelerde tutulan Th ve Ce iyonları 25 mL 6 M HCl çözeltisinin 1 mL/dak akış hızıyla geçirilerek elüe edilmiş ve elüsyon verimindeki değişiklikler incelenmiştir.

#### 3.4.6 Yükseltgen ortamın elüsyona etkisi

Yükseltgen ortamın elüsyon verimine olan etkisini incelemek için Th ve Ce adsorpsiyon çözeltisine 0,5 g KBrO<sub>3</sub> yükseltgeni katılarak gerçekleştirilen adsorpsiyon sonrası, reçinede tutulan Th ve Ce iyonları 25 mL 6 M HCl çözeltisi ile 1 mL/dak akış hızıyla elüe edilmiş ve elüsyon verimindeki değişiklikler incelenmiştir.

#### 3.4.7 Elüent türünün elüsyona etkisi

Elüent türünün elüsyon verimine olan etkisini incelemek için literatürlerde geçen 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve 0,05 M EDTA çözeltileri kullanılmıştır (Hiçsönmez and Eral, 2001). Reçinede tutulan Th ve Ce iyonları 25'er mL hacmindeki 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve 0,05 M EDTA çözeltiler ile 1 mL/dak akış hızıyla elüe edilmiş ve 5'er mL'lik fraksiyonlar toplanmıştır.

### 3.5. İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi, (Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometer, ICP-OES), (Dean, 1992, Perkin Elmer 2000 DV)

Elektromanyetik radyasyon bölgesi frekans veya dalga boyu ile tanımlanır. Matematiksel eşitliklerin varlığı frekans ve dalga boyunu hesaplamamıza izin vermektedir.

Dalga boyu( $\lambda$ )=metre (m)

Frekans ( $f$ ) =Hertz (Hz)

ışık hızı ( $c$ )=  $3 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$

$$c=\lambda \times f$$

Frekans ve Dalga boyu ile olduğu kadar elektromanyetik radyasyon, terminolojide foton adı verilen enerji paketi olarak da gösterilir. Fotonların enerjisi içinde frekansın da geçtiği bir matematiksel bir eşitlikle gösterilebilir. Bu eşitlikte de Planck sabiti adı verilen bir sabit kullanılır.

Planck sabiti ( $h$ )=  $6.626 \times 10^{-34} \text{ Js}$

$$E= hf$$

Bu eşitlikten

$$E=h c/\lambda \text{ 'e geçebiliriz.}$$

Eğer atom yeterince enerjiyle desteklendiyse (termal ya da elektriksel) elektronları düşük enerji düzeyinden (temel düzey) yüksek enerjili düzeye (uyarılmış düzey) geçer. Bu olay absorpsiyon olarak adlandırılır. Uyarılmış düzeyde kararlı olmayan elektron temel düzeye geçer. Bu olaya da emisyon adı verilir. Her iki durumda belirli dalga boyu, frekans ya da enerjilerde meydana gelir.

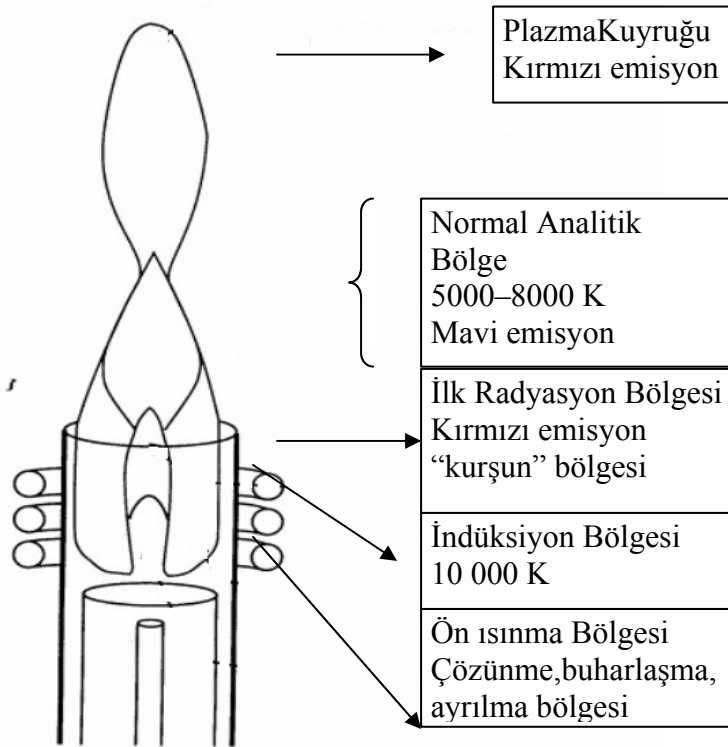
Oda sıcaklığında atomların tüm elektronları temel düzeydedir. Plazma ya da alevin yarattığı sıcak çevre koşullarında elektronlar kolayca uyarılıp yüksek enerji düzeylerine kolayca geçebilirler. Bununla beraber uyarılmış atomun yaşama süresi çok kısıtlı olup tipik olarak  $10^{-8}$ sn kadardır. Daha sonra temel düzeye geçer ve buna foton radyasyonunun emisyonu eşlik eder.

### *Plazma Kaynakları*

Plazma bir uzay parçasına hapsedilerek oluşturulmuş, pozitif iyonlar, elektronlar ve inert gazın nötral türleri olarak düşünülebilir. Plazmaların genel olarak sınıflandırılması gaza uygulanan güç metoduna göre yapılmaktadır. Örnek olarak ICP kimi zaman radyo

frekans ICP olarak da tanınır, diğer tiplerde DCP (Direk akım plazması) ve MIP (Mikrodalga Plazması) olarak tanımlanabilir.

Plazmada dört sıcaklık bölgesi bulunur; uyarılma, iyonizasyon, elektron ve gaz sıcaklıkları. Her durumda tipik olarak Plazma sıcaklık aralığı 7000–10000 K arasında değişir.



Şekil 3.2 Plazma ( <http://icp-oes.com>).

### *İndüktif Eşleşmiş Plazma (ICP)*

ICP plazma torç'unun iç içe geçmiş üç konsentrik cam tüpüyle oluşturulur. Her bir tüp bir giriş noktası içerir. Ortadaki (plazma) ve en dıştaki (soğutucu) tüpler eş merkezli olarak en içteki tüp çevresinde olacak şekilde düzenlenmişlerdir. Bu en içteki tüpe daha sonra örnek uygulama kısmında (sis odası) aerosol haline getirilmiş örnek uygulanacaktır. En dıştaki cam çevreleyici tüpün çevresine içinden su geçen bakır bobin şeklindeki tüpler

yerleştirilmiştir. ICP için güç sağlanması bu yükleme ya da indüksiyon bobinleri ile başarılır ve bu tipik olarak 0,5–1,5 kW'da 27 yada 40 MHz aralığında gerçekleşir.

Yüklenen bu güç, Torç'un içindeki salınım yapan manyetik alanı yükseltir. Plazma yakma komutuyla Tesla bobininden anlık olarak kıvılcımlar oluşturulmaya çalışılır. Kıvılcım elektron besleme kaynağı olan Argon taşıyıcı gazını iyonizasyonuna sebep olur. Argon, argon iyonları ve elektronlar hep beraber plazma Torç'unu oluşturacak ve beyaz parlak bir kurşun şeklinin oluşumunu sağlayacaklardır. Geleneksel ICP sistemlerinde yayılan radyasyon yandan ya da üstten gözlemlenir. Bu yolla ilgilenilen elementin radyasyonu parlak plazmanın içinde gözlemlenir.

### *Örnek Uygulama Sistemleri*

Bu kısmı atomik Spektroskopinin en zayıf kısmıdır. Başlıca ikiye ayrılabilir. Sıvı örnek uygulama sistemleri ve katı örnek uygulama sistemleri.

### *Nebulizörler*

OES içindeki sıvı örnek uygulama metotlarının hemen hemen hepsinde nebulizör bulunur. Nebulizörlerin temel fonksiyonu sulu örneği taşıyıcı gaz yardımıyla aerosol örneğe dönüştürmektir. Yeterli büyüklükteki (<10 mikrometre ) aerosol üretimiyle önemli soğutma ve Plazma torç'unun sönme gibi problemlerinden kaçınılır, genelde kullanılanlar şunlardır.

- Pnömatik konsentirik nebulizör
- Cross-flow nebulizör.
- High-solid nebulizör
- Ultrasonic nebulizör.

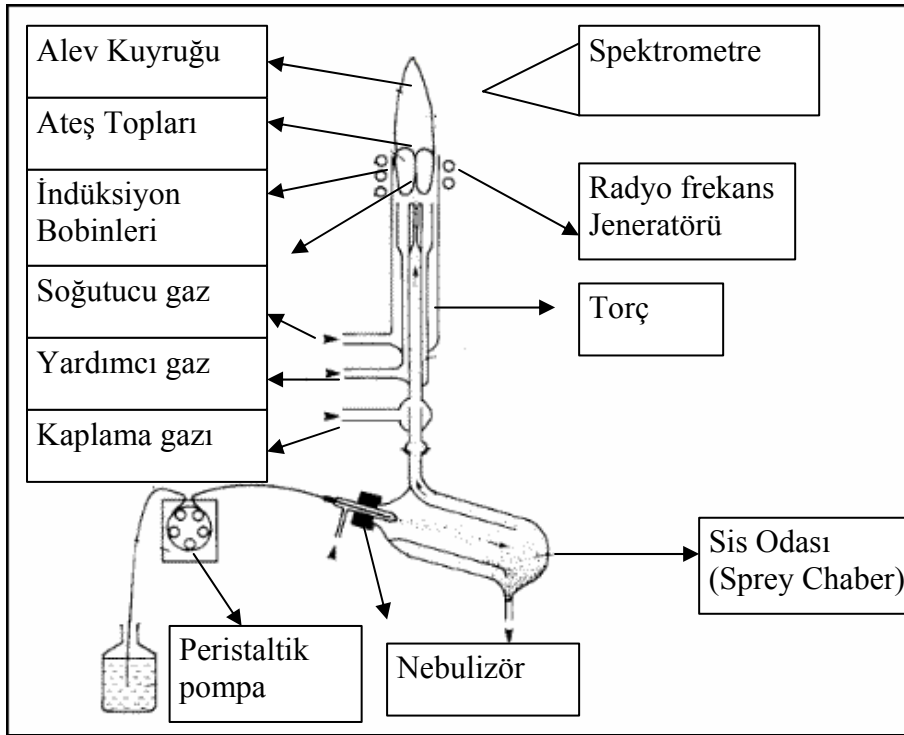
### *Pnömatik Konsentirik Nebulizör:*

Bugün kullanılan en yaygın nebulizör çeşididir. İçine kapiler tüp yerleştirilmiş konsentirik bir cam tüpü içerir. Örnek kapiler tüp içinden taşıyıcı gaz kullanılarak çektilir (Ar 70-350 kPa).Gaz kapiler tüp dışından ve cam konsentirik tüp içinden geçerek çıkış

deliğinden kaçış yapar ve örneği sürükler. Argon gazı ve sıvı örneğin kaçış hareketi kabaca bir aerosol oluşumuna yeterli olmaktadır (Venturi etkisi).

*Sis Odaları ve Desolvasyon Sistemleri:*

Direkt olarak Plazma kaynağına sunulan kabaca aerosol haline gelmiş karışım bazı soğuma ve sönme sorunları yaratabilir. Sis Odası olmaksızın şiddetli matris interferanslar olabilir. Genel amaçlı pek çok çeşitte Sis Odası bulunmakta olup aerosolu olabildiğince ideal boyuta indirmek için kullanılmaktadırlar. Plazma içinde çözünme, iyonize ve uyarılma olabilmesi için belirlenen ideal boyut 10 mikrometredir. Bunların en çok bilineni Scott Double pass Sis Odası'dır.



Şekil 3.3 ICP-OES Sistemi (<http://icp-oes.com>).

*Spektrometre*

Spektrometrenin fonksiyonu emite edilen ışığı dalga boyu bileşenlerine göre ayırmaktır. Spektrometrelerde iki opsiyon bulunur. Birincisi aynı anda bir dalga boyuna karşılık gelen

bir elementi ölçebilir. Diğeri çoklu dalga boyunda çoklu elementi dedekte etme özelliğine sahiptir.

Atomik emisyon spektrometresinde tipik dalga boyu aralığı 167 nm (Alüminyum) ile 852 nm (Sezyum) arasında değişir.

### *3.5.1 ICP-OES Cihazında Yapılan Ölçümlerde Kullanılan Parametreler*

Th İçin Dalga Boyu	:	283,73 nm
Ce İçin Dalga Boyu	:	413,76 nm
Pompa Akış Hızı	:	1,5 mL/dak
RF Gücü	:	1400 Watt
Plazma Akış Hızı	:	18 L/dak
Yardımcı Gaz Akış Hızı	:	0,2 L/dak
Nebulizör Gaz Akış Hızı	:	0,57 L/dak
Ölçüm Tipi	:	Radial ölçüm
Okuma Tekrarı	:	2
Okuma Gecikme Süresi	:	10 s

#### 4. Bulgular ve Tartışma

##### 4.1 Eskişehir Beylikahır Yöresi Toryum ve Nadir Toprak Elementleri Cevherinin ICP-OES Analizi

Eskişehir-Beylikahır'dan temin edilen cevher örneği Berghof marka Microwave Digestion (MWD) çözme sisteminde çözülmüş ve cevher çözeltisi ICP-OES ile analiz edilmiştir. Cevherin Th ve nadir toprak elementleri içeriği Çizelge 4.1 de verilmiştir.

Çizelge 4.1 Cevherin ICP-OES Cihazında Belirlenen Element Konsantrasyonları

Elementler	C (µg/g)
Th	652
Ce	17600
La	14100
Pr	3940
Nd	2220
Sm	184
Dy	53
Tm	12
Yb	17

Analiz sonuçlarından görüldüğü gibi cevher Th yanında önemli miktarda Ce ve La içermektedir. Cevherin kompleks bir yapıya sahip olduğu ve bölgelere göre farklı minerolojik özellikler gösterdiği, dolayısıyla Th ve nadir toprak element içeriklerinin de farklı olduğu belirlenmiştir, (Gültekin, 1996; Karadağ, 1996). Çalışmada Th ve Ce'un adsorpsiyon davranışlarını incelemek için,  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ve  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 'dan başlayarak sentetik olarak hazırlanan 100'er ppm'lik Th ve Ce karışık çözeltisi kullanılmasına karar verilmiştir.

Kuvvetli bazik anyon değiştirici reçinelerde Th'un derişik nitrik asitli ortamlarda anyonik nitrat kompleksi  $[\text{Th}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$  oluşturarak diğer nadir toprak elementlerinden ve metal iyonlarından ayrılması ve yüksek saflıkta eldesi mümkündür. Nadir toprak

elementlerinden sadece  $Ce^{4+}$  Th'a benzer şekilde anyonik nitrat kompleksi oluşturabilmektedir  $[Ce(NO_3)_6]^{2-}$ , (Pascal, 1969).

#### 4.2. Adsorpsiyon çalışmaları

Bu aşamada amaç Th ve Ce'un Dowex 1X8 Anyon değiştirici reçinede adsorpsiyon şartlarını inceleyip, diğer nadir toprak elementlerinden ayrılması koşullarını elde etmektir.

Yükleme fraksiyonlarında yapılan ölçümlerde çizelge 4.2 ve 4.3'de görüldüğü gibi çözelti içinde oluşan  $[Th(NO_3)_6]^{2-}$  anyonik kompleksinin yüksek bir verimle reçinede adsorplandığı, ancak Ce'un sadece kısmen yükseltgenmesiyle oluşan  $[Ce(NO_3)_6]^{2-}$  anyonik kompleksinin adsorplandığı, büyük kısmının ise adsorplanmadığı gözlenmiştir.

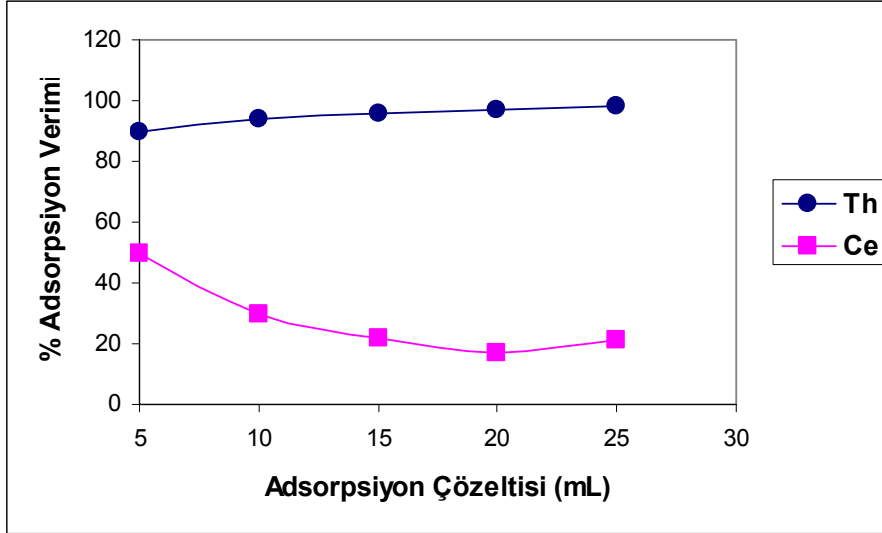
Çizelge 4.2 Dowex 1X8 Reçinede 8 M  $HNO_3$  Çözeltisinde Th Adsorpsiyonu (Th ve Ce 100 ppm, V:25 mL, akış hızı 1 mL/dak)

Fraksiyonlar (mL)	5	10	15	20	25
Reçinede Tutulan Th ( $\mu$ g)	381,74	805,40	1228,58	1649,74	2069,32
Çözeltide Kalan Th ( $\mu$ g)	42,26	42,60	43,42	46,26	51,05
Adsorpsiyon Verimi %	90	94	96	97	98

Çizelge 4.3 Dowex 1X8 Reçinede 8 M  $HNO_3$  Çözeltisinde Ce Adsorpsiyonu (Th ve Ce 100ppm, V:25 ml, akış hızı 1 mL/dak)

Fraksiyonlar (mL)	5	10	15	20	25
Reçinede Tutulan Ce ( $\mu$ g)	239,37	284,75	317,62	330,50	493,89
Çözeltide Kalan Ce ( $\mu$ g)	231,00	656,00	1093,50	1551,00	1843,50
Adsorpsiyon Verimi %	50	30	22	17	21





Şekil 4.1 Dowex 1X8 Reçinede 8 M HNO<sub>3</sub>'de Th ve Ce Adsorpsiyon Verimleri (Th ve Ce 100 ppm, V:25 mL, akış hızı 1 mL/dak).

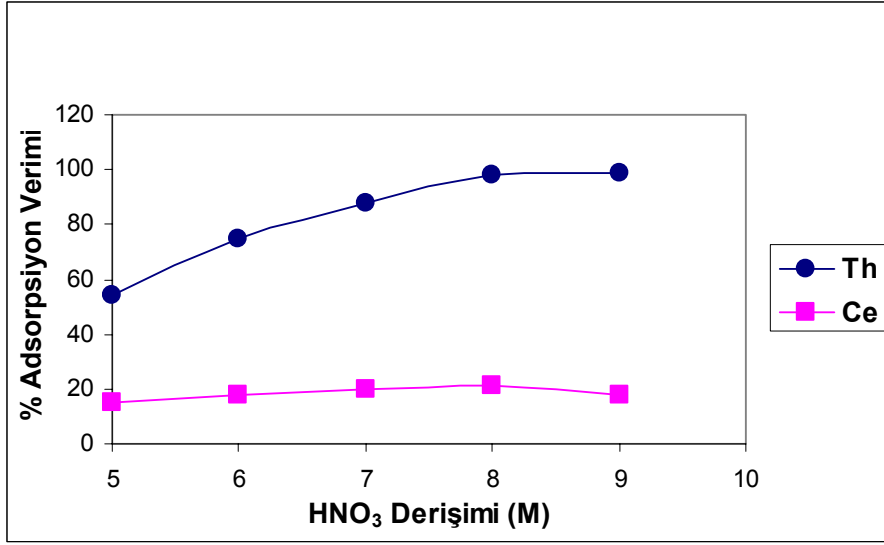
Th'un adsorpsiyonunda %98'lik verim elde edilirken Ce için daha düşük (% 21) bir verim gerçekleştiği görülmektedir, Şekil 4.1. Ce'nun tutulma verimini arttırmak için çözeltilerin hazırlandığı HNO<sub>3</sub> derişim parametresinin incelenmesine karar verilmiştir.

#### 4.2.1 HNO<sub>3</sub> derişiminin adsorpsiyona olan etkisi.

Farklı asit derişimlerinde hazırlanan çözeltiler aynı akış hızı ve reçine koşullarında kolona uygulanmıştır.

Çizelge 4.4 Dowex 1X8 Reçinede Th ve Ce Adsorpsiyonunda HNO<sub>3</sub> Derişiminin etkisi (Th ve Ce 100 ppm, V:25 mL, akış hızı 1 mL/dak)

HNO <sub>3</sub>	5 M	6 M	7 M	8 M	9 M
Th Adsorpsiyon Verimi %	54	75	88	98	98
Ce Adsorpsiyon Verimi %	15	18	20	21	18



Şekil 4.2 Dowex 1X8 Reçinede Farklı HNO<sub>3</sub> Derişimlerinde Th ve Ce'un Adsorpsiyon Verimleri (Th ve Ce 100 ppm, V:25 mL, akış hızı 1 mL/dak).

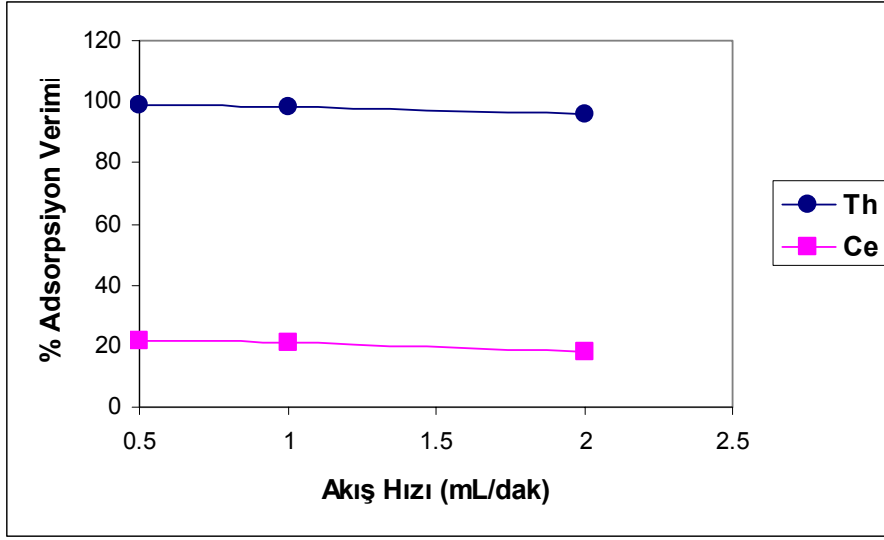
Çizelge 4.4'de Th ve Ce için adsorpsiyon verimleri incelendiğinde düşük HNO<sub>3</sub> derişimlerinde Th'un adsorpsiyon veriminin azaldığı, Ce'un adsorpsiyon veriminde ise büyük bir değişiklik olmadığı saptanmıştır. 8 M HNO<sub>3</sub> ortamında Ce ve Th için en iyi tutulma veriminin sağlandığı ancak Ce veriminin % 21'in üzerine çıkamadığı gözlenmiştir

#### 4.2.2 Akış hızının adsorpsiyona etkisi

Bu denemede amaç akış hızı parametresinin incelenerek Th ve Ce'un reçinede tutulma verimine olan etkisinin belirlenmesidir. Aynı miktarda ve derişimlerinde örnek çözeltiler 0,5 mL/dak, 1 mL/dak ve 2 mL/dak hızlarla reçineye uygulanmışlardır.

Çizelge 4.5. Dowex 1X8 Reçinede Akış Hız Parametresinin Th ve Ce Adsorpsiyonuna Olan Etkisi (Th ve Ce 100 ppm, V:25 mL)

Hız mL/dak	0,5	1	2
Th Adsorpsiyon Verimi %	99	98	96
Ce Adsorpsiyon Verimi %	22	21	18



Şekil 4.3 Dowex 1X8 Reçinede Akış Hızlarının Th ve Ce Adsorpsiyon Verimine Etkisi (Th ve Ce 100 ppm, V:25 mL).

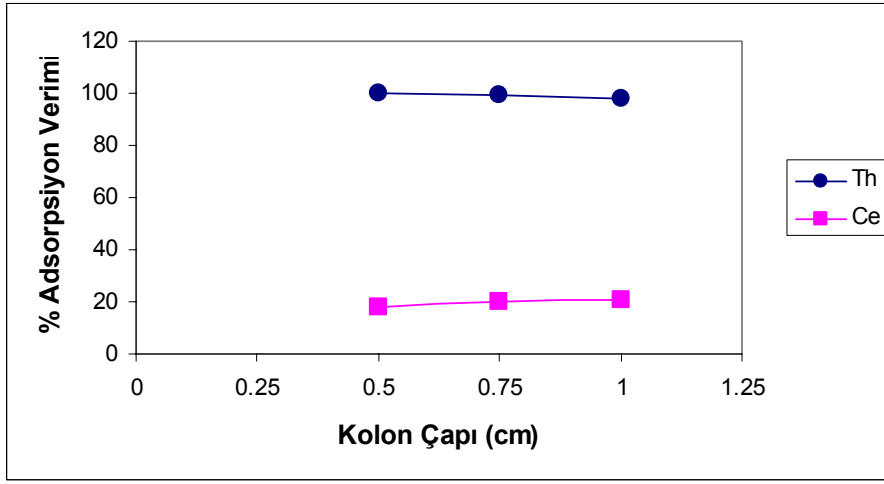
Yapılan denemelerde Çizelge 4.5’de görüldüğü gibi hız parametresinin Th ve Ce’un adsorpsiyon veriminde çok belirleyici olmadığı, uygulanan hızlarda Th ve Ce adsorpsiyonları aralarında kayda değer farklar görülmediği belirlenmiştir. Görece olarak kendi aralarında sıralama yapılacak olursa en yüksek verimin 0,5 mL/dak sonra 1 mL/dak ve 2 mL/dak’da gerçekleştiği ancak çalışma kolaylığı açısından 1 mL/dak hızın daha uygun olduğu sonucu çıkarılmıştır.

#### 4.2.3 Yatak yüksekliğinin adsorpsiyona etkisi

1’er g’lık reçineler, iç çapı 0,50, 0,75 ve 1,00 cm olan kolonlara yerleştirilmiş ve reçine yatak yükseklikleri sırasıyla 10,00 cm, 4,45 cm ve 2,50 cm olarak ölçülmüştür. 100’er ppm’lik Th ve Ce çözeltiden 25 mL geçirilerek yapılan deneylerde çok küçük bir yatak yüksekliğinin bile adsorpsiyon için yeterli olduğu görülmektedir. Bu da adsorpsiyon kinetiğinin hızlı olduğu ve kısa bir temas süresinin yeterli olduğunu göstermektedir, (Medine, 2003). Çizelge 4.6’da Th ve Ce için adsorpsiyon verimleri görülmektedir.

Çizelge 4.6 Dowex 1X8 Reçinede Yatak Yüksekliğinin Th ve Ce Adsorpsiyonu Üzerine Etkisi (Th ve Ce 100 ppm, V: 25 mL, akış hızı 1 mL/dak)

<b>Kolon Çapı (cm)</b>	0,50	0,75	1,00
<b>Yatak Yüksekliği cm</b>	10	4,45	2,5
<b>Th Adsorpsiyon Verimi %</b>	100	99	98
<b>Ce Adsorpsiyon Verimi %</b>	19	20	21



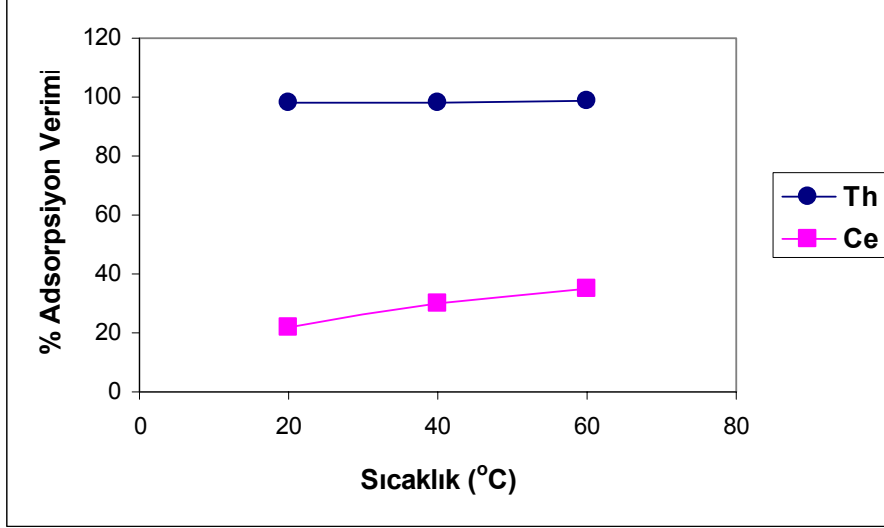
Şekil 4.4 Dowex 1X8 Reçinede Yatak Yüksekliğinin Th ve Ce Adsorpsiyonu Üzerine Etkisi (Th ve Ce 100 ppm, V: 25 mL, akış hızı 1 mL/dak).

#### 4.2.4 Sıcaklığın adsorpsiyona etkisi

Üç farklı sıcaklıkta (20,40 ve 60°C) adsorpsiyon verimleri incelenmiştir. Sıcaklığın artmasıyla Th adsorpsiyon veriminde kayda değer bir değişiklik görülmezken, Ce adsorpsiyon veriminde giderek artan bir verim yüzdesi görülmektedir. Sıcaklığın artışı ile birlikte  $Ce^{3+}$ 'ün  $Ce^{4+}$ 'e yükseltgenmesinin arttığı ve böylelikle  $[Ce(NO_3)_6]^{2-}$  anyonik kompleksinin daha fazla oluştuğu düşünülmektedir. Çizelge 4.7'de Th ve Ce için adsorpsiyon verimleri görülmektedir.

Çizelge 4.7 Dowex 1X8 Reçinede Sıcaklığın Th ve Ce Adsorpsiyonu Üzerine Etkisi (Th ve Ce 100 ppm, V: 25 mL, akış hızı 1 mL/dak)

Sıcaklık (°C)	20	40	60
Th Adsorpsiyon Verimi %	98	98	99
Ce Adsorpsiyon Verimi %	22	30	35



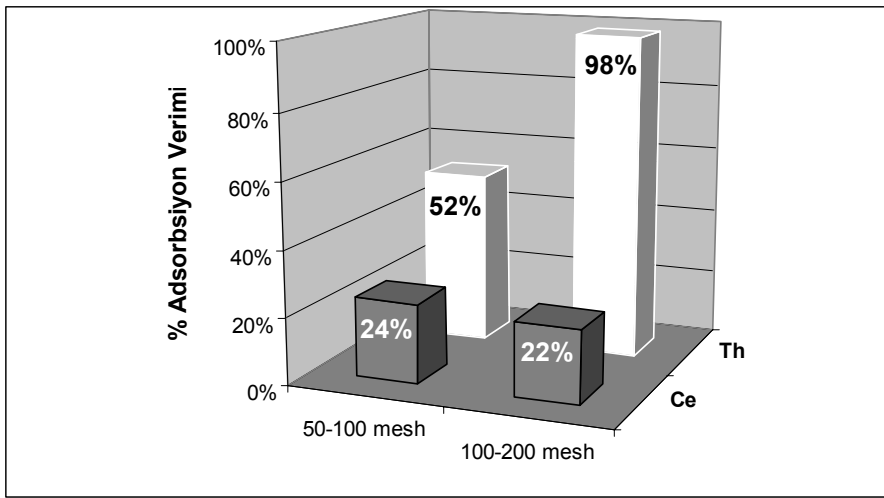
Şekil 4.5 Dowex 1X8 Reçinede Sıcaklığın Th ve Ce Adsorpsiyonu Üzerine Etkisi (Th ve Ce 100 ppm, V: 25 mL, akış hızı 1 mL/dak).

#### 4.2.5 Tanecik boyutunun adsorpsiyona etkisi

Bu denemede 50-100 mesh ve 100-200 mesh olmak üzere iki farklı tanecik fraksiyonundaki reçine 1'er g tartılarak kolona doldurulmuş 100'er ppm'lik Th ve Ce içeren çözeltiden 25 mL, 1 mL/dak hızıyla geçirilerek adsorpsiyon verimleri incelenmiştir. Th için verim tanecik boyutunun büyümesiyle %98'den %52'ye azalmış Ce içinse %22'den %24'e yükselmiştir. Th için önemli bir verim kaybı yaşanırken Ce için kayda değer bir değişim gözlenmemiştir. Tanecik boyutunun büyümesiyle temas yüzeyinin azalması sonucu Th adsorpsiyon veriminde düşüş gözlenmektedir. Çizelge 4.8'de Th ve Ce için adsorpsiyon verimleri görülmektedir.

Çizelge 4.8 Dowex 1X8 Reçinede Tanecik Boyutunun Th ve Ce Adsorpsiyonu Üzerine Etkisi (Th ve Ce 100 ppm, V: 25 mL, akış hızı 1 mL/dak)

Tanecik Boyutu (mesh)	50-100	100-200
Th Adsorpsiyon Verimi %	52	98
Ce Adsorpsiyon Verimi %	24	22



Şekil 4.6 Dowex 1X8 Reçinede Tanecik Boyutunun Th ve Ce Adsorpsiyonu Üzerine Etkisi (Th ve Ce 100 ppm, V: 25 mL, akış hızı 1 mL/dak).

#### 4.2.6 Yükseltgeyici ortamın adsorpsiyona etkisi

8 M HNO<sub>3</sub> ortamında kısmen yükseltgenen Ce(III)'ün tamamen Ce(IV)'e yükseltgenerek anyonik nitrat kompleksini oluşturması ve Th'la beraber daha yüksek verimle reçinede tutulması için ortama bir oksitleyici olan KBrO<sub>3</sub> ilave edilmiştir. 8 M HNO<sub>3</sub> ortamında hazırlanan Th ve Ce(III) renksiz çözeltilisine 0,5 g KBrO<sub>3</sub> katılmış ve çözelti Ce(IV) kompleksinin tipik rengi olan sarı renge dönüşmüştür. 25 mL 100 ppm Th ve Ce çözeltisi 1 mL/dak akış hızıyla reçineden geçirilmiştir. 4.9, 4.10 ve Th ve Ce için adsorpsiyon verimleri görülmektedir. Çizelge 4.11'de KBrO<sub>3</sub> ilave edilmiş ve edilmemiş ortamlardaki Th ve Ce adsorpsiyon verimleri görülmektedir. Çizelgelerden görülebileceği gibi Ce için adsorpsiyon verimi Th'a benzer bir şekilde oldukça yükselmiş ve Th ve Ce hemen hemen kantitatif olarak tutulmuşlardır.

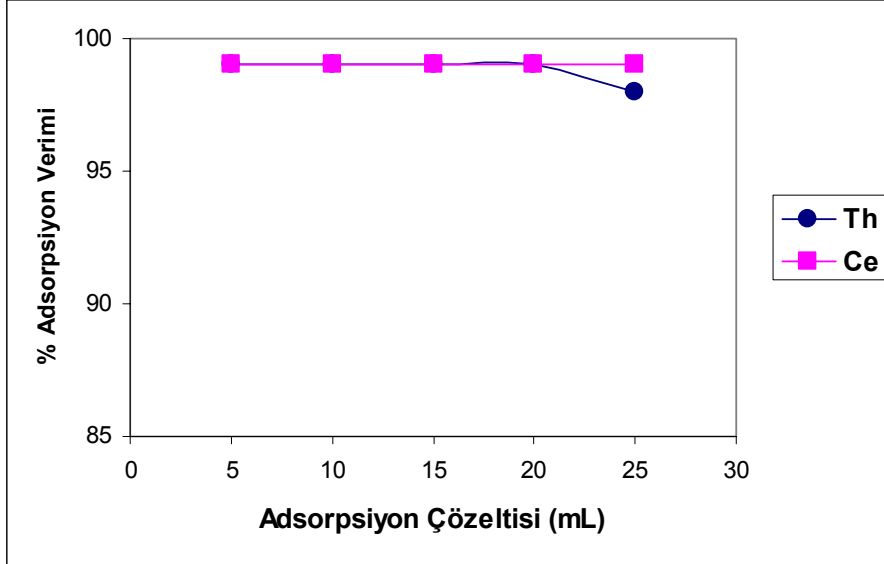
XLVIII

Çizelge 4.9 Dowex 1X8 Reçinede Yükseltgen Ortamda 8 M HNO<sub>3</sub> Çözeltisinde Th Adsorpsiyonu (Th ve Ce 100 ppm, V:25 mL, akış hızı 1 mL/dak)

Fraksiyonlar(mL)	5	10	15	20	25
Reçinede Tutulan Th (µg)	433,80	878,12	1317,16	1755,42	2154,22
Çözeltide Kalan Th (µg)	1,24	1,88	2,84	4,58	45,78
Adsorpsiyon Verimi %	99	99	99	99	98

Çizelge 4.10 Dowex 1X8 Reçinede Yükseltgen Ortamda 8 M HNO<sub>3</sub> Çözeltisinde Ce Adsorpsiyonu (Th ve Ce 100 ppm, V:25 mL, akış hızı 1 mL/dak)

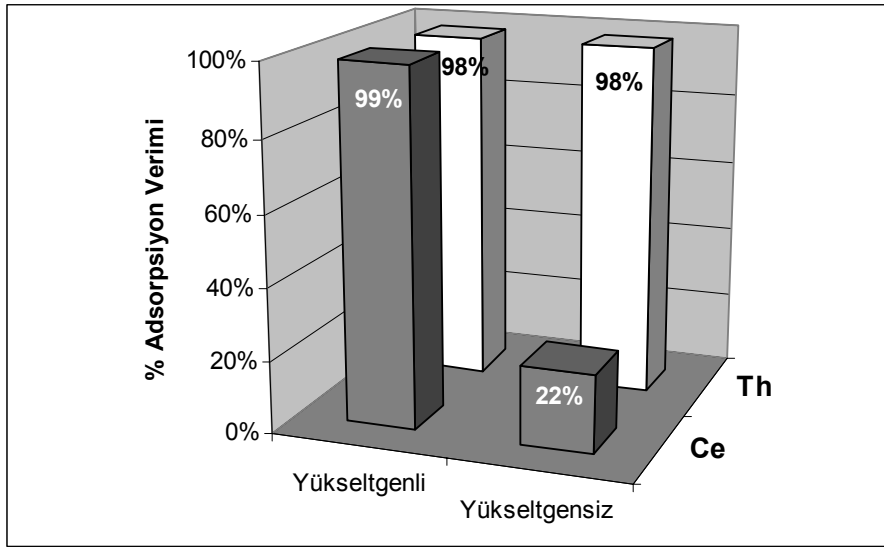
Fraksiyonlar (mL)	5	10	15	20	25
Reçinede Tutulan Ce (µg)	485,47	971,10	1456,72	1941,92	2426,80
Çözeltide Kalan Ce (µg)	4,52	8,90	13,27	18,07	23,20
Adsorpsiyon Verimi %	99	99	99	99	99



Şekil 4.7 Dowex 1X8 Reçinede Th ve Ce'un Yükseltgen Ortamda Adsorpsiyon Verimleri (Th ve Ce 100 ppm, V:25 mL, akış hızı 1 mL/dak).

Çizelge 4.11 Dowex 1X8 Reçinede Yükseltgen Olan ve Olmayan Ortamlarda Th ve Ce Adsorpsiyon Verimleri (Th ve Ce 100 ppm, V:25 mL, Akış Hızı 1 mL/dak)

Çözelti Ortamı	Yükseltgenli	Yükseltgensiz
Th Adsorpsiyon Verimi %	98	98
Ce Adsorpsiyon Verimi %	99	22



Şekil 4.8 Dowex 1X8 Reçinede Yükseltgen Olan ve Olmayan Ortamlarda Th ve Ce Adsorpsiyon Verimleri (Th ve Ce 100 ppm, V:25 mL, Akış Hızı 1 mL/dak).

### 4.3 Elüsyon Çalışmaları

Bu aşamada amaç Dowex 1X8 reçinede adsorbe olmuş Th ve Ce'un elüsyon şartlarının incelenmesidir. 1 g reçine tartılarak ıslatılmış daha önce Şekil 3.1'de verilen kolon düzeneğine yerleştirilmiştir. 8 M HNO<sub>3</sub> ortamında hazırlanmış 25 mL 100'er ppm Th ve Ce içeren çözelti reçine yatağından 1 mL/dak hızla geçirilmiş ve kolon altında biriken çözeltilerdeki Th ve Ce içeriği ICP-OES cihazıyla tayin edilmiştir. Böylece reçinenin adsorpladığı Th ve Ce miktarı hesaplanmıştır.



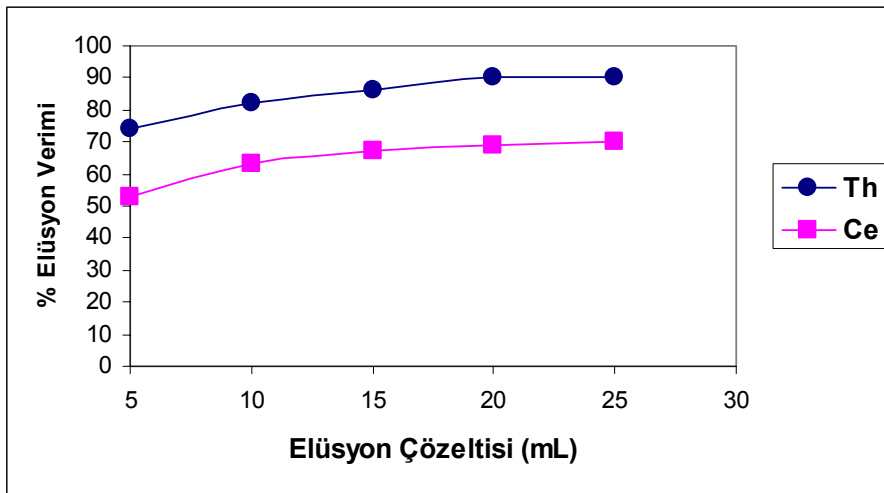
Bunu izleyen basamakta elüsyon işleminin parametreleri incelenmiş; elüent olarak kullanılan HCl'in farklı konsantrasyonlarının etkisi, akış hızı, yatak yüksekliği, sıcaklık, tanecik boyutu, yükseltgen madde ve farklı elüsyon çözeltilerinin elüsyona olan etkileri gözlenmiştir. Çizelge 4.12 ve 4.13'de Th ve Ce için elüsyon verimleri görülmektedir.

Çizelge 4.12 Dowex 1X8 Anyon Değiştirici Reçineden Adsorbe olmuş Th'un Elüsyon Verimleri (6 M HCl, V:25 mL, akış hızı 1 mL/dak)

Reçinede Adsorbe Edilen Th Miktarı ( $\mu\text{g}$ )	2069,30				
Elüsyon Fraksiyonları (mL)	5	10	15	20	25
Elue edilen Th miktarı ( $\mu\text{g}$ )	1551,97	1717,10	1800,80	1862,50	1883,04
Elüsyon Verimi %	75	82	87	89	91

Çizelge 4.13 Dowex 1X8 Anyon Değiştirici Reçineden Adsorbe olmuş Ce'un Elüsyon Verimleri (6 M HCl, V:25 mL, akış hızı 1 mL/dak)

Reçinede Adsorbe Edilen Ce Miktarı ( $\mu\text{g}$ )	508,30				
Elüsyon Fraksiyonları (mL)	5	10	15	20	25
Elue edilen Ce miktarı ( $\mu\text{g}$ )	274,48	325,31	345,64	355,80	360,80
Elüsyon Verimi %	53	63	67	69	70



Şekil 4.9 Dowex 1X8 Anyon Değiştirici Reçineden Adsorbe Olmuş Th ve Ce'un Elüsyon Verimleri (6 M HCl, V:25 mL, akış hızı 1 mL/dak).

### 4.3.1 HCl derişiminin elüsyona etkisi.

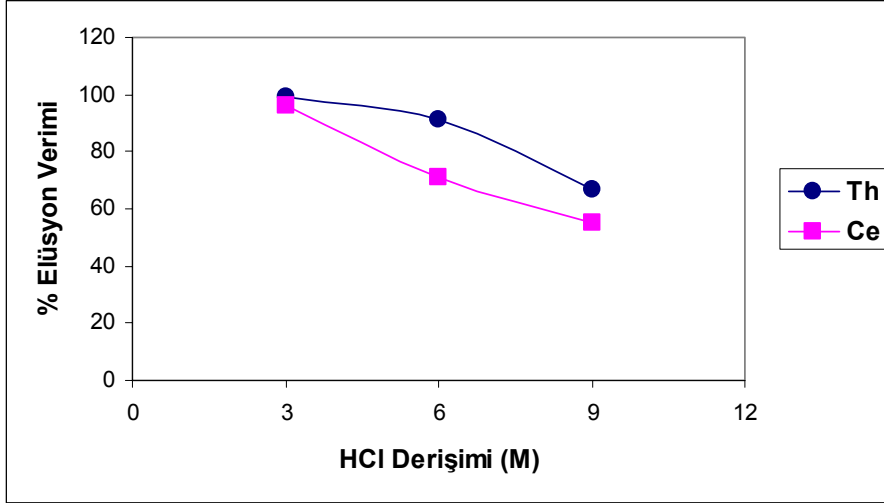
Bu denemede 3,6 ve 9 M HCl elüsyon çözeltisi hazırlanmış ve Daha önce sözü edilen koşullarda Th ve Ce absorbe edilmiş reçineler elüsyon işlemleri için kullanılmıştır Th ve Ce için elüsyon verimleri Çizelge 4.14 ve 4.15’de gösterilmiştir

Çizelge 4.14 Dowex 1X8 Reçinede HCl Derişiminin Th Elüsyon Verimine Etkisi (V:25 mL, akış hızı 1 mL/dak)

HCl Derişimleri (M)	3	6	9
Reçinede Adsorbe Edilen Th Miktarı (µg)	2020.20	2069.30	2101.25
Elue Edilen Th Miktarı (µg)	2000,00	1883,00	1422.50
Elüsyon Verimi %	99	91	67

Çizelge 4.15 Dowex 1X8 Reçinede HCl Derişiminin Ce Elüsyon Verimine Etkisi (V:25 mL, akış hızı 1 mL/dak)

HCl Derişimleri (M)	3	6	9
Reçinede Adsorbe Edilen Ce Miktarı (µg)	520.80	508.30	732.50
Elue Edilen Ce Miktarı (µg)	501,00	360.80	410,00
Elüsyon Verimi %	96	71	55



Şekil 4.10 Dowex 1X8 Reçinede HCl Derişiminin Th ve Ce Elüsyon Verimine Etkisi (V:25 mL, akış hızı 1 mL/dak).

Çizelge 4.14 ve 4.15’de görüldüğü gibi gerek Th gerekse Ce elüsyon verimleri HCl molaritesi arttıkça düşmektedir. Bu düşüş Th için 3 ile 6 M arasında nispeten az olmakla beraber, 9 M HCl’de oldukça fazla olmaktadır. Ce için ise HCl molarite artışı ile düşüş Th’a benzer olmakla beraber 3 ile 6 M arasındaki verim azalması daha fazladır.

#### 4.3.2 Akış hızının elüsyona etkisi.

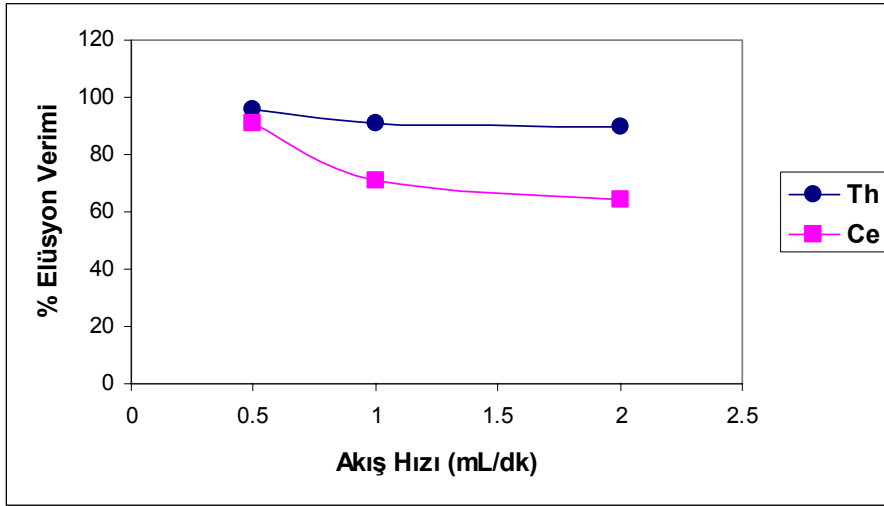
Bu parametre incelenirken 0,5 mL/dak, 1 mL/dak ve 2 mL/dak olmak üzere 3 farklı akış hızı seçilip uygulanmış, akış hızının artmasıyla Th için küçük bir verim düşmesi gözlenirken, Ce için daha büyük bir verim düşmesi gözlenmiştir. Çizelge 4.16 ve 4.17’de Th ve Ce için akış hızlarına göre verim yüzdelerinin değişimi gösterilmektedir.

Çizelge 4.16 Dowex 1X8 Reçinede Akış Hızlarının Th Elüsyon Verimine Etkisi (6 M HCl, V:25 mL)

Akış Hızları (mL/dak)	0,50	1,00	2,00
Reçinede Adsorbe Edilen Th Miktarı (µg)	2032,75	2069,30	1647,50
Elue Edilen Th Miktarı (µg)	1952,50	1883,00	1482,75
Elüsyon Verimi %	96	91	90

Çizelge 4.17 Dowex 1X8 Reçinede Akış Hızlarının Ce Elüsyon Verimine Etkisi (6 M HCl, V:25 mL)

Akış Hızları (mL/dak)	0,50	1,00	2,00
Reçinede Adsorbe Edilen Ce Miktarı (µg)	477,60	508,00	480,00
Elue Edilen Ce Miktarı (µg)	435,00	360,80	307,20
Elüsyon Verimi %	91	71	64



Şekil 4.11 Dowex 1X8 Reçinede Akış Hızlarının Th ve Ce Elüsyon Verimine Etkisi (6 M HCl, V:25 mL).

#### 4.3.3 Yatak yüksekliğinin elüsyona etkisi

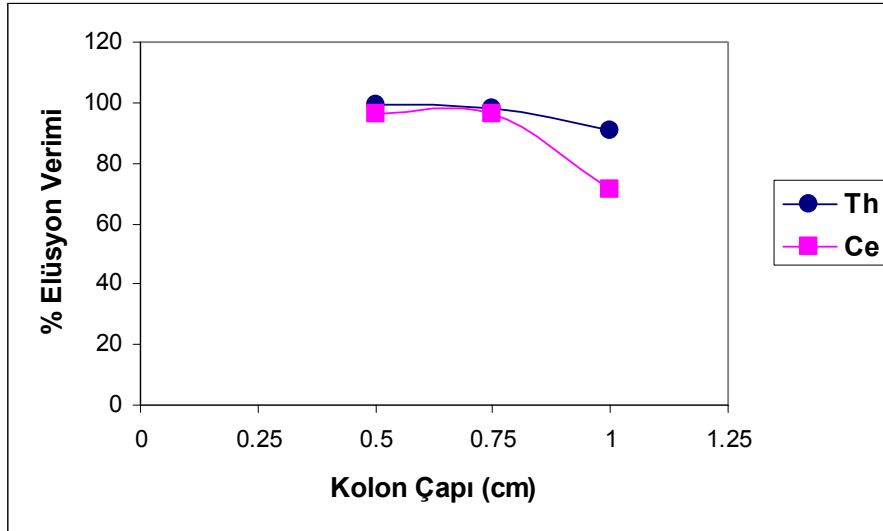
Th ve Ce adsorpsiyonu yapılmış 1'er g reçine, iç çapları 0,50, 0,75 ve 1,00 cm olan kolonlara yerleştirilmiş yatak yükseklikleri sırasıyla 10, 4,45 ve 2,5 cm olarak ölçülmüştür. Yatak yüksekliğinin artmasıyla elüsyon çözeltisinin sabit hızla reçine ortamında daha fazla kalacağı ve elüsyon mekanizmasının yürümesi için gerekli zamanın artacağı görüşü sonuçlarla uyum gösteren bir tablo çizmiştir. 0,50 ile 0,75 cm çaplı kolonlar arasında yüksekliklerin yeterli temas süresini sağlaması dolayısıyla çok büyük farklar gözlenmemiştir. Th ve Ce için elüsyon verimleri Çizelge 4.18 ve 4.19'da gösterilmiştir.

Çizelge 4.18 Dowex 1X8 Reçinede Yatak Yüksekliğinin Th Elüsyon Verimine Etkisi (6 M HCl, V:25 mL, Akış Hızı 1 mL/dak)

Kolon Çapları (cm)	0,5	0,75	1,00
Reçinede Adsorbe Edilen Th Miktarı ( $\mu\text{g}$ )	2127,50	1672,00	2069,00
Elue Edilen Th Miktarı ( $\mu\text{g}$ )	2106,22	1639,00	1883,00
Elüsyon Verimi %	99	98	91

Çizelge 4.19 Dowex 1X8 Reçinede Yatak Yüksekliğinin Ce Elüsyon Verimine Etkisi (6 M HCl, V:25 mL, Akış Hızı 1 mL/dak)

Kolon Çapları (cm)	0,5	0,75	1
Reçinede Adsorbe Edilen Ce Miktarı ( $\mu\text{g}$ )	347,00	344,00	508,30
Elue Edilen Ce Miktarı ( $\mu\text{g}$ )	335,00	332,00	360,80
Elüsyon Verimi %	96	96	71



Şekil 4.12 Dowex 1X8 Reçinede Yatak Yüksekliğinin Th ve Ce Elüsyon Verimine Etkisi (6 M HCl, V:25 mL, akış hızı 1 mL/dak).

#### 4.3.4 Sıcaklığın elüsyona etkisi

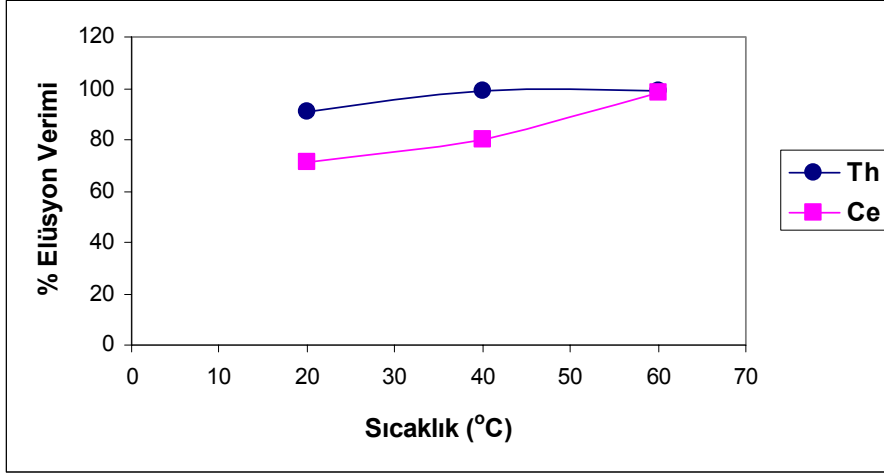
Üç farklı sıcaklıkta (20, 40, 60° C) elüsyon işlemi yapılmış ve sıcaklığın artışıyla beraber elüsyon veriminin de arttığı gözlemlenmiştir. Sıcaklık artışıyla birlikte iyonların kazanacağı kinetik enerjinin aktif uçlarla elüsyon çözeltisi arasındaki mekanizmayı hızlandırdığı ve verim artışının sağlandığı izlenmiştir. Th ve Ce için elüsyon verimleri Çizelge 4.20 ve 4.21’de gösterilmiştir.

Çizelge 4.20 Dowex 1X8 Reçinede Sıcaklığın Th Elüsyon Verimine Etkisi (6 M HCl, V:25 mL, Akış Hızı 1 mL/dak)

Sıcaklık °C	20	40	60
<b>Reçinede Adsorbe Edilen Th Miktarı (µg)</b>	2069,30	1925,00	2180,75
<b>Elue Edilen Th miktarı (µg)</b>	1883,00	1912,00	2173,25
<b>Elüsyon Verimi %</b>	91	99	99

Çizelge 4.21 Dowex 1X8 Reçinede Sıcaklığın Ce Elüsyon Verimine Etkisi (6 M HCl, V:25 mL, Akış Hızı 1 mL/dak)

Sıcaklık °C	20	40	60
<b>Reçinede Adsorbe Edilen Ce Miktarı (µg)</b>	508,30	730,00	655,00
<b>Elue Edilen Ce Miktarı (µg)</b>	360,80	584	641,90
<b>Elüsyon Verimi %</b>	71	80	98



Şekil 4.13 Dowex 1X8 Reçinede Sıcaklığın Th ve Ce Elüsyon Verimine Etkisi (6 M HCl, V:25 mL, akış hızı 1 mL/dak).

#### 4.3.5 Tanecik boyutunun elüsyona etkisi

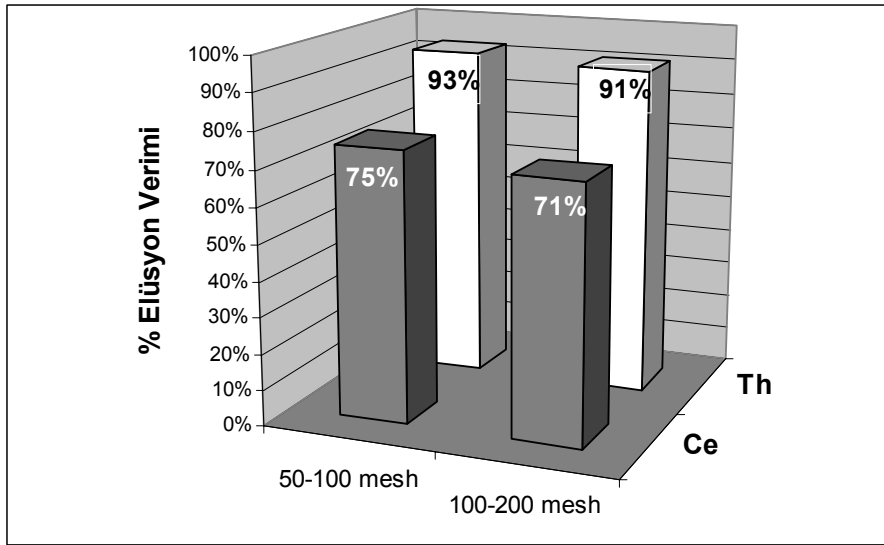
Tanecik boyutunun elüsyon verimine olan etkisini incelemek için 50–100 mesh ve 100–200 mesh’lik iki reçine fraksiyonu incelenmiş ve elüent olarak 25 mL 6 M HCl çözeltisi kullanılmıştır. Elüsyon verimleri Çizelge 4.22 ve 4.23’de gösterilmiştir. Şekil 4.14’deki Th ve Ce için elüsyon verimi grafiğinden tanecik boyutunun elüsyon verimine çok önemli bir etkisinin olmadığı görülmektedir.

Çizelge 4.22 Dowex 1X8 Reçinede Tanecik Boyutunun Th Elüsyon Verimine Etkisi (6 M HCl, V:25 mL, Akış Hızı 1 mL/dak)

<b>Tanecik Boyutu (mesh)</b>	500–100	100–200
<b>Reçinede Adsorbe Edilen Th Miktarı (µg)</b>	1202,50	2069,30
<b>Elue edilen Th miktarı (µg)</b>	1118,32	1883,0
<b>Elüsyon verimi %</b>	93	91

Çizelge 4.23 Dowex 1X8 Reçinede Tanecik Boyutunun Ce Elüsyon Verimine Etkisi (6 M HCl, V:25 mL, Akış Hızı 1 mL/dak)

Tanecik Boyutu (mesh)	50–100	100–200
Reçinede Adsorbe Edilen Ce Miktarı ( $\mu\text{g}$ )	535,00	508,30
Elue edilen Ce miktarı ( $\mu\text{g}$ )	401,25	360,80
Elüsyon verimi %	75	71



Şekil 4.14 Dowex 1X8 Reçinede Tanecik Boyutunun Th ve Ce Elüsyon Verimine Etkisi (6 M HCl, V:25 mL, akış hızı 1 mL/dak).

#### 4.3.6 Yükseltgeyici ortamın elüsyona etkisi

8 M  $\text{HNO}_3$  ortamında kısmen yükseltgenen  $\text{Ce(III)}$ 'ün tamamen  $\text{Ce(IV)}$ 'e yükseltgenerek anyonik nitrat kompleksini oluşturması ve Th'la beraber daha yüksek verimle reçinede tutulması için ortama bir oksitleyici olan  $\text{KBrO}_3$  ilave edilmiştir.

Yükseltgen madde ilave edilerek yapılan adsorpsiyon sonrasında 25 mL 6 M HCl çözeltisinin 1 mL/dak hızıyla geçirilmesi ile elüsyon işlemi yapılmıştır. Elüsyon verimlerindeki değişiklikler Th ve Ce için sırasıyla Çizelge 4.24 ve Çizelge 4.25'de verilmiştir. Yükseltgen kullanılan ve kullanılmayan ortamlardaki Th ve Ce elüsyon verimleri Çizelge 4.26 de gösterilmiştir. Şekil 4.15'de görüldüğü gibi Th ve Ce elüsyon verimleri yükseltgen kullanılan ortamda benzer bir davranış göstermektedir.

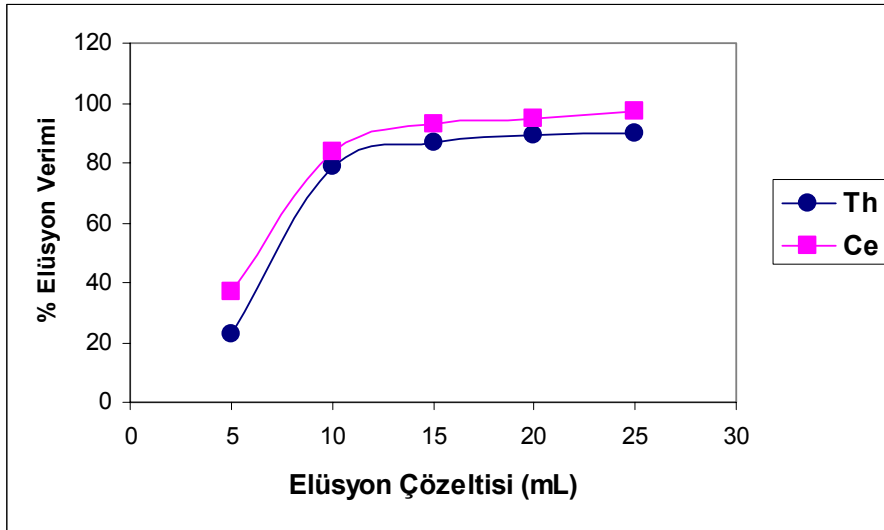


Çizelge 4.24 Dowex 1X8 Reçinede Yükseltgen Ortamın Th Elüsyon Verimine Etkisi (6 M HCl, V:25 mL, Akış Hızı 1 mL/dak)

Reçinede Adsorbe Edilen Th Miktarı ( $\mu\text{g}$ )			2154,22		
Fraksiyonlar (mL)	5	10	15	20	25
Elue edilen Th miktarı ( $\mu\text{g}$ )	512,00	1712,00	1880,00	1926,60	1946,26
Elüsyon verimi %	23	79	87	89	90

Çizelge 4.25 Dowex 1X8 Reçinede Yükseltgen Ortamın Ce Elüsyon Verimine Etkisi (6 M HCl, V:25 mL, Akış Hızı 1 mL/dak)

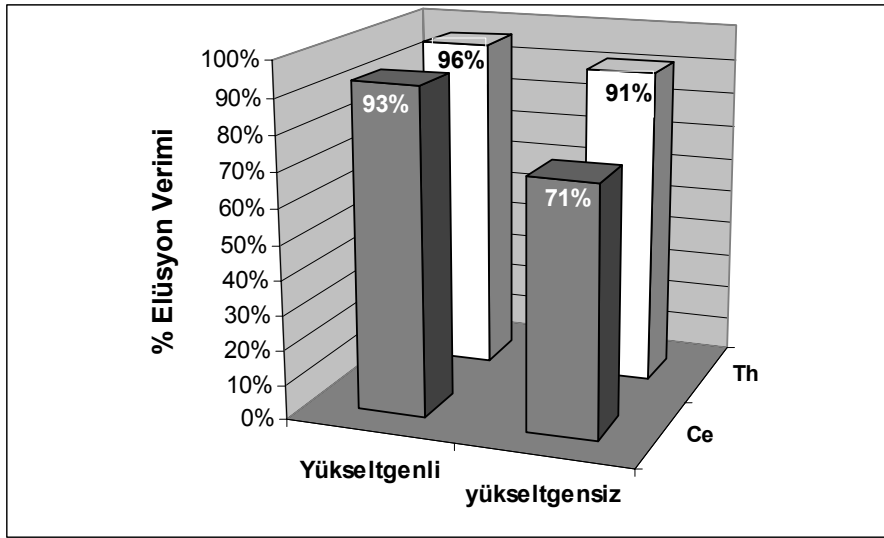
Reçinede Adsorbe Edilen Ce Miktarı ( $\mu\text{g}$ )			2426,80		
Fraksiyonlar (mL)	5	10	15	20	25
Elue edilen Ce miktarı ( $\mu\text{g}$ )	912,50	2042,50	2266,25	2328,75	2353,01
Elüsyon verimi %	37	84	93	95	97



Şekil 4.15 Dowex 1X8 Reçinede Yükseltgen Ortamın Th ve Ce Elüsyon Verimine Etkisi (6 M HCl, V:25 mL, akış hızı 1 mL/dak).

Çizelge 4.26 Dowex 1X8 Reçinede Yükseltgen Olan ve Olmayan Ortamlarda adsorplanan Th ve Ce Elüsyon Verimleri (6 M HCl, V:25 mL, Akış Hızı 1 mL/dak)

Çözelti Ortamı	Yükseltgenli	Yükseltgensiz
Th Elüsyon Verimi %	96	91
Ce Elüsyon Verimi %	93	71



Şekil 4.16 Dowex 1X8 Reçinede Yükseltgen Olan ve Olmayan Ortamlarda Adsorplanan Th ve Ce Elüsyon Verimleri (6 M HCl, V:25 mL, Akış Hızı 1 mL/dak).

Şekil 4.16'da görüldüğü gibi yükseltgen kullanılan ortamda Th veriminde çok az bir artış gözlenirken, Ce elüsyon verimlerinin yükseltgen olmayan ortama göre daha yüksek olduğu görülmektedir.

#### 4.3.7 Eluent türünün elüsyona etkisi

Eluent olarak 6 M HCl dışında literatürde geçen 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0,05 M EDTA kullanılmış (Hiçsönmez and Eral, 2001) ve her bir çözültiden 25'er mL alınarak, 1 mL/dak akış hızıyla Th ve Ce içeren kolonlardan geçirilmiştir. 6 M HCl ve 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Th ve Ce'ü yüksek verimle elue etmektedirler. 0,05 M EDTA ile yapılan elüsyonda verimlerin düştüğü görülmüştür. 6 M HCl ve 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'in; HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> ve Cl<sup>-</sup> iyonlarının reçineye olan

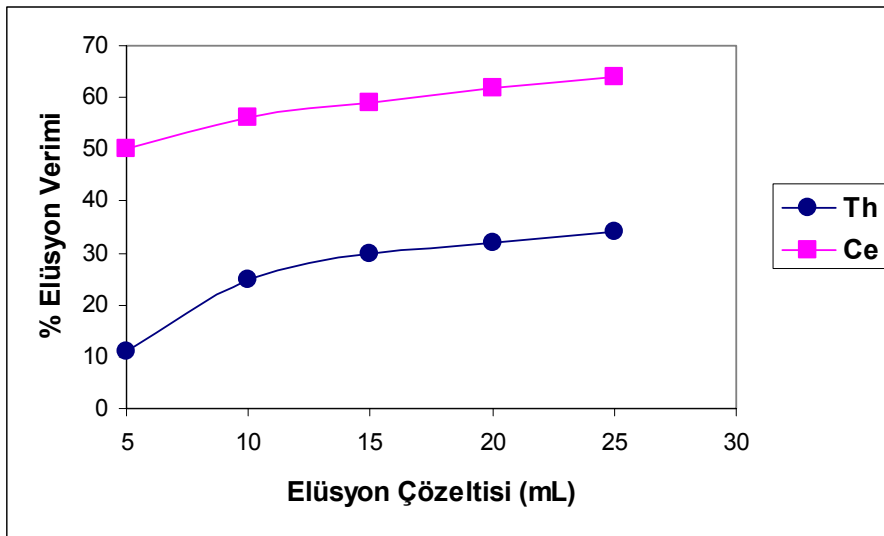
yüksek ilgileri nedeniyle yüksek elüsyon verimi sağladığı (Korkisch, 1969), EDTA'nın ise reçineye daha düşük ilgi gösterdiği ve düşük bir elüsyon verimi sağladığı gözlenmiştir. Th ve Ce için elüsyon verimleri Çizelge 4.27, 4.28, 4.29, 4.30 ve 4.31'de gösterilmiştir. Şekil 4.17'de Th ve Ce Th ve Ce için 0,05 M EDTA, kullanılarak yapılan elüsyon işleminin yüzde verim değişimi gösterilmiştir.

Çizelge 4.27 Dowex 1X8 Reçinede 0,05 M EDTA Çözeltisi ile Th Elüsyon Verimi (V:25 mL, Akış Hızı 1 mL/dak)

Reçinede Adsorbe Edilen Th Miktarı ( $\mu\text{g}$ )			1673,80		
Fraksiyonlar (mL)	5	10	15	20	25
Elue edilen Th miktarı ( $\mu\text{g}$ )	195,00	429,50	513,19	549,74	573,89
Elüsyon verimi %	11	25	30	32	34

Çizelge 4.28 Dowex 1X8 Reçinede 0,05 M EDTA Çözeltisi ile Ce Elüsyon Verimi (V:25 mL, Akış Hızı 1 mL/dak)

Reçinede Adsorbe Edilen Ce Miktarı ( $\mu\text{g}$ )			735,80		
Fraksiyonlar (ml)	5	10	15	20	25
Elue edilen Ce miktarı ( $\mu\text{g}$ )	369,00	416,15	438,22	459,12	474,77
Elüsyon verimi %	50	56	59	62	64



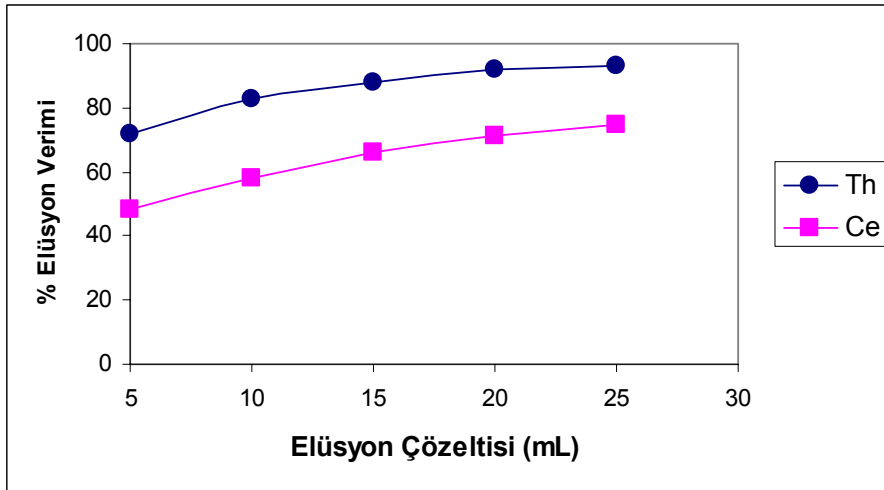
Şekil 4.17 Dowex 1X8 Reçinede 0,05 M EDTA Çözeltisi ile Th ve Ce Elüsyon Verimleri (V:25 mL, akış hızı 1 mL/dak).

Çizelge 4.29 Dowex 1X8 Reçinede 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Çözeltisi ile Th Elüsyon Verimi (V:25 mL, Akış Hızı 1 mL/dak)

Reçinede Adsorbe Edilen Th Miktarı (µg)	1953,70				
Fraksiyonlar (mL)	5	10	15	20	25
Elüe Edilen Th Miktarı (µg)	1406,66	1621,56	1719,24	1797,38	1816,90
Elüsyon Verimi %	72	83	88	92	93

Çizelge 4.30 Dowex 1X8 Reçinede 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Çözeltisi ile Ce Elüsyon Verimi (V:25 mL, Akış Hızı 1 mL/dak)

Reçinede Adsorbe Edilen Th Miktarı (µg)	1892				
Fraksiyonlar (mL)	5	10	15	20	25
Elue edilen Ce miktarı (µg)	908,16	1097,36	1248,72	1343,32	1419,00
Elüsyon Verimi %	48	58	66	71	75

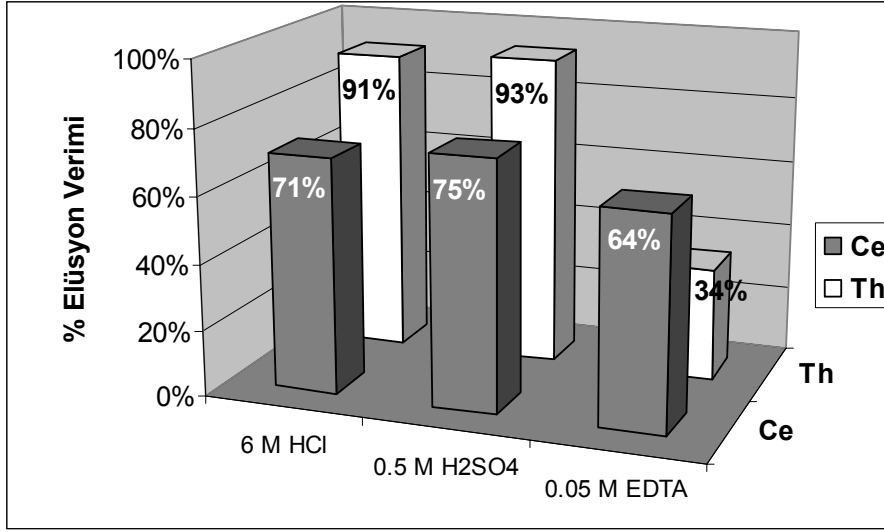


Şekil 4.18 Dowex 1X8 Reçinede 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Çözeltisinde Th ve Ce Elüsyon Verimleri (V:25 mL, akış hızı 1 mL/dak).

Şekil 4.18’de Th ve Ce için 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, kullanılarak yapılan elüsyon işleminin yüzde verim değişimi gösterilmiştir.

Çizelge 4.31 Dowex 1X8 Reçinede 6 M HCl, 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve 0,05 M EDTA Çözeltisi ile Th ve Ce Elüsyon Verimleri (V:25 mL, Akış Hızı 1 mL/dak).

Elüsyon Çözeltileri	6 M HCl	0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,05 M EDTA
Th Elüsyon Verim %	91	93	34
Ce Elüsyon Verimi %	71	75	64



Şekil 4.19 Dowex 1X8 Reçinede 6 M HCl, 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve 0,05 M EDTA Çözeltisi ile Th ve Ce Elüsyon Verimleri (V:25 mL, Akış Hızı 1 mL/dak).

Şekil 4.19'da Th ve Ce için 6 M HCl, 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve 0,05 M EDTA kullanılarak yapılan elüsyon işleminin yüzde verim değişimi karşılaştırılmalı olarak gösterilmiştir

## 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada nadir toprak elementlerinden olan seryumun toryumla birlikte kuvvetli bazik anyon değiştirici Dowex reçinede adsorbe edilmesi ve elüsyonu incelenmiştir.

8 M HNO<sub>3</sub> ortamında Th kararlı anyonik kompleksi [Th(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> yapmasından dolayı yüksek verimle adsorbe olmakta ve diğer nadir toprak elementleri ve metal iyonlarından ayrılmaktadır. Ce ise aynı ortamda kısmen yükseltgenerek Th'a benzer anyonik nitrat kompleksi [Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> yapmakta ve %21 oranında adsorbe olmaktadır.

Adsorpsiyon parametrelerinde yapılan incelemelerde, adsorpsiyon için en uygun derişimin %98±1 Th ve %21±1 Ce adsorpsiyon verimiyle 8 M HNO<sub>3</sub> olduğu saptanmıştır. Akış hızının ve yatak yüksekliğinin adsorpsiyon verimlerinde çok etkili olmadığı görülmüştür. Sıcaklık artışı ile birlikte Th veriminde büyük bir değişim gözlenmemiş, Ce veriminde ise sıcaklık artışı ile beraber verim yükselmiştir. Tanecik boyutunun büyümesiyle Th verimi düşmüş, Ce veriminde ise çok büyük bir değişiklik gözlenmemiştir. Yükseltgeyici ortamda Th ve Ce'un adsorpsiyon verimlerinin yüksek olduğu gözlenmiştir.

Bu ortamda yüksek verimde adsorbe olan Th'dan az miktarda adsorplanan Ce'un seçimli olarak ayrılması için elüsyon koşulları incelenmiştir. Elüsyon çalışmalarına literatürde geçen 6 M HCl çözeltisi ile başlanmış, Th verimi % 90±2 Ce içinse %70±2 verim sağlanmış. Ancak fraksiyonel olarak yapılan elüsyon işleminde seçici bir ayırım yapılamamıştır. HCl derişimi incelendiğinde HCl konsantrasyonunun düşüşü ile Th ve Ce için elüsyon veriminin arttığı gözlenmiştir. Akış hızının artışıyla birlikte Th ve Ce için elüsyon veriminin azaldığı görülmüştür. Yatak yüksekliğinin ve sıcaklığın artması ile elüsyon verimi iki element için de artış göstermiştir. Tanecik boyutunun elüsyon veriminde etkili olmayan bir parametre olduğu tespit edilmiştir. Yükseltgen ortamda yapılan adsorpsiyon sonrasında yapılan Th ve Ce'un elüsyonunda yüksek bir elüsyon verimi sağlanmış. Farklı eluentlerle yapılan çalışmalarda 6 M HCl ve 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'ün Th ve Ce'u yüksek verimle elue ettiği, 0,05 M EDTA ile ise yapılan elüsyonda verimlerin düştüğü görülmüştür. Ancak tüm eluentler için seçimli bir ayırım gerçekleştirilememiştir

## LXIV

Bu durumda Th ve Ce için en uygun adsorpsiyon koşullarını sağlayan parametrelerin, 8 M HNO<sub>3</sub> adsorpsiyon çözeltisi, Dowex 1X8 100–200 mesh reçine, 1 cm çapında kolon, 1 mL/dak hız, 60°C sıcaklık ve yükseltgen ortam olduğu saptanmıştır.

En uygun elüsyon koşullarının ise; 3 M HCL elüsyon çözeltisi, Dowex 1X8 100–200 mesh reçine, 0,5 cm çapında kolon, 0,5 mL/dak hız, 60°C sıcaklık ve yükseltgen ortam olduğu saptanmıştır. Diğer elüsyon çözeltilerinden H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi ile de yüksek verim sağlanmış ancak kolonun rejenarasyonunda reçinenin yüksek SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ilgisi nedeniyle sorunlar çıkarabileceği düşünülerek tercih edilmemiştir. Yapılan tüm elüsyon işlemlerinde seçimlilik sağlanamamış, Th ve Ce birlikte çözeltiliye geçmiştir.

Bu işlemlerin sonucunda Th ve Ce'un Eskişehir-Beylikahır cevher örneğinde önemli miktarlarda bulunan Nadir Toprak Elementleri, tüm katyonlar ve flor ve sülfat anyonlarından tamamen ayrılabilmesi koşulları sağlanmıştır.

Elde edilen Th ve Ce çözeltisinden okzalik asit ilavesi ile Th ve Ce okzalatları şeklinde çöktürmek mümkündür. Okzalit çökeleği amonyum okzalit çözeltisinin aşırısıyla muamele edilerek Th'un yüksek saflıkta çözeltiliye alınarak ayrılır ve Ce ise okzalit çökeleğinde kalır. Amonyum okzalit varlığında Çözünürlüğü La bir birim olarak alındığında Ce 1,8 birim Th ise 266,3 birim çözünmektedir. Bu koşullarda Th ve Ce'un yüksek saflıkta birbirlerinden ayrılması sağlanabilir (Pascal, 1969).

**6. TEŞEKKÜR**

Bu araştırma projesi Ege Üniversitesi Bilimsel Araştırma Şube Müdürlüğü tarafından desteklenmiştir. Desteğin gerçekleşmesini sağlayan Ege Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu Başkanı ve Ege Üniversitesi Rektör Yardımcısı Sayın Prof. Dr. Haluk BAYLAS başta olmak üzere Komisyonun sayın üyelerine ve Bilimsel Araştırma Projeleri Şube Müdürü Sayın Aydanur ARMAĞAN'a en içten teşekkürlerimizi sunarız.

Prof. Dr. Meral ERAL  
Uzm. Şenol SERT  
Prof. Dr. Hüseyin TEL  
Doç. Dr. Yüksel ALTAS  
Yard. Doç. Dr. Ceren KÜTAHYALI



**KAYNAKLAR DİZİNİ**

**Altaş, Y., Tel, H., Eral, M.,** 1999, Anion-exchange separation and determination of thorium and uranium in Eskişehir-Beylikahır ore in Turkey, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*,241(3) 637-641.

**Benedict, M., Pigford, T.H., Levi, H. W.,** 1981, Nuclear Chemical Engineering, McGraw-Hill Book Company, New York 1008 p.

**Dean J. R.,** 1992, Atomic Absorption and Plasma Spectroscopy, John Wiley&Sons Ltd, England, 206p.

**El-Said N., Abdel Rahman, N., Borai, H.,** 2002, Modification in Purex Processes Using Supported Liquid Membrane Separation of Cerium(III) via oxidation of Cerium(IV) from fission Products from nitrate medium by SLM, *Journal of Membrane Science*, Cairo,198: 23–31.

**Fluck E.,**1986, Gmelin Handbook Of Inorganic Chemistry Th Supplement, Springer-Verlag, Volume A2 Element ,New York, P 233.

**Gültekin, Y., Eral M.,** 1996, Kızılcaören-Kocayayla ve Yaylabaşı Th-NTE Cevherlerinin XRF ve AAS Yöntemleriyle İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, E.Ü. Nükleer Bilimler Enstitüsü, 45s.

**Harland C.E.,** 1994, Ion Exchange Theory and Practice, Royal Society of Chemistry Paperbacks 2nd Edition Discovery and Structure of Solid Inorganic Ion Exchange Materials, UK, 285 p.

**Hiçsönmez, Ü., Eral, M.,** 1998, Investigation of thorium(IV) separation from cerium(IV) on a silica gel column coated with tri-octylphosphine oxide, *Journal of Alloys and Compounds*, (271–273), (620–624)

**KAYNAKLAR (devam)**

**Kaplan, H.**, 1977, Bastnaesite-barite-fluorite complex ore deposite in near-south of Eskişehir-Sivrihisar-Kızılcaören village, MTA Rept. No:477.

**Karadağ, M., Eral M.**, 1996, Kızılcaören-Devebağirtan ve Küçükhöyükü Tepe Th-NTE Cevherlerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, E.Ü. Nükleer Bilimler Enstitüsü, 49 s.

**Kopuz, B., Güreli, L. Bayram, Y., Acarkan S., Uzmen R.**, 2003, Eskişehir Beylikahır Toryum ve Nadir Topraklar Kompleks Cevherinin Değerlendirilmesi İçin yapılan çalışmalar” ÇNAEM.

**Korkisch, J.**, 1969, Modern Methods for the Separation of Rare Metal Ions, Pergamon Pres, Oxford, P 574-587.

**Korkisch, J.**, 1989, CRC Handbook of Exchange Resins: Their Application to Inorganic Analytical Chemistry, Volume:2, Florida, 16 p.

**McGraw-Hill**, 1969, Encyclopedia of Science and Technology, USA, Volume 7.

**Medine, İ., E., Ünak P.**, 2003, Hasta İdrarındaki I-131’in Amberlit Anyon Değiştirici Reçine ile Tutulması, Yüksek Lisans Tezi, E.Ü. Nükleer Bilimler Enstitüsü.

**Molycorp Inc**, 1995, Cerium a Guide to its Role in Chemical Tecnology, 43 p.

**Pascal, P.**, 1959, Nouveau Traité de Chimie Minérale, Tome VII, Masson et Cie, Editeurs, Paris.

**Perkin Elmer**, 2000 DV User’s Guide, Perkinelmer Inc., Federal Republic of Germany.

**KAYNAKLAR (devam)**

**Rodrigues A. E.**, 1986, Ion Exchange: Science and Technology Edit by. NATO ASI Series, Martinus Nijhoff Publishers, 614 p.

**Thompson, M., Walsh, J. N.**, 1983, A Handbook of Inductively Coupled Plasma Spectrometry, London.

**TAEK**, 1995, Toryum Araştırmaları Etüd Projesi Sonuç Raporu

**TAEK**, 2003, Bülteni, Toryum ve Türkiye’de Toryum Gerçeği

**TÜBİTAK**, 2003, Enerji ve Doğal Kaynaklar Paneli, Ön Rapor.

**Yüksel Ü., Arda M.**, 2002 Kimyasal Eser Analiz Yaz Okulu II.

**Zaho, J., Zuo, Y., Li D., Liu, S.**, 2004, Extraction and seperation of Ce(IV) from nitric acid solution containing Th(IV) and rare Earths (III) by DEHEHP, *Journal of Alloys and Compounds*, 374: 438–441.

**<http://enviromentalchemistry.com>** web sayfası.

**[www.sigmaaldrich.com](http://www.sigmaaldrich.com)** web sayfası.

**[www.taek.gov.tr](http://www.taek.gov.tr)** web sayfası.

**[www.icp-oes.com.tr](http://www.icp-oes.com.tr)** web sayfası

