

T.C.
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

BAZI METAL KATYONLARININ

KATI-SIVI

EKSTRAKSİYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ayla GÜNGÖR

98336

Balıkesir, Ağustos 2000

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

T.C.
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

BAZI METAL KATYONLARININ
KATI-SIVI EKSTRAKSİYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ayla GÜNGÖR

Tez Danışmanı :Yard. Doç. Dr. Melek MERDİVAN

Sınav Tarihi : 01/09/2000

Jüri Üyeleri : Prof.Dr. Duygu TOSCALI (EÜ)

Yard.Doç.Dr Şahin SAVAŞCI (BAÜ)

Yard.Doç.Dr. Melek MERDİVAN (Danışman-DÜ)

Balıkesir, Ağustos 2000

ÖZET

BAZI METAL KATYONLARININ KATI-SIVI EKSTRAKSİYONU

Ayla GÜNGÖR

Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı

(Yüksek Lisans Tezi / Tez danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Melek MERDİVAN)

Balıkesir, 2000

Geçiş metallereinden Cd(II), Co(II), Ni(II) ve Pb(II) nin parafin (e.n.58-60°C) ortamında N,N-dibutil-N'-benzoiltiyoüre (DBBT) ligandı kullanılarak ekstraksiyon davranışları 65,0 ± 0,5 °C' de incelendi.

Her metalin ekstraksiyon veriminde sulu fazın pH'sı, ekstraktantın derişimi, denge oluşum süresi, sulu faz hacminin kontrolu ve kullanılan katı çözücünün etkileri tartışıldı.

Çalışılan Cd(II), Co(II), Ni(II) ve Pb(II) iyonlarının 0.5 g parafin içersinde pH 5-7 aralığında 65,0 ± 0,5 °C' de 8-10 dakika ısıtılarak nicel ekstraksiyonları sağlandı. 0.25-0.55 mmol alkollü DBBT çözeltisi ile 10-80 mL sulu fazdaki 2.0-2.0x10² µg aralığında metallere kompleksleşerek parafin ortamında katı sıvı ekstraksiyonları mümkün olmuştur.

Katı organik fazdan metal iyonlarının sulu faza geçişi 1.25-2.0 M HNO₃ çözeltisi kullanılarak sağlanmıştır. Ekstraksiyon ve geri ekstraksiyon sonrası sulu fazdaki metal iyonu derişimleri, çeşitli iyonların girişim etkileri alev AAS ile belirlenmiştir. Geliştirilen yöntem, sentetik örnekler, mantar ve sediment örneklerine başarı ile uygulanmıştır.

ANAHTAR SÖZCÜKLER: N,N- dibutil- N' benzoiltiyoüre / Ekstraksiyon / Parafin / Geçiş metallere.

ABSTRACT

SOLID-LIQUID EXTRACTION OF SOME CATIONIC METALS

Ayla GÜNGÖR

Balıkesir University, Institute of Science, Department of Chemistry

(M.Sc. Thesis / Supervisor: Yrd. Doç. Dr. Melek MERDİVAN)

Balıkesir-Turkey, 2000

The solid-liquid extraction behaviour of some transition metals [M: Cd(II), Co(II), Ni(II) and Pb(II)] by the use of N,N-dibutyl- N'-benzoylthiourea (DBBT) as an extractant in paraffin (m.p. 58-60 °C) has been investigated at 65.0 ± 0.5 °C.

The effect of pH of aqueous phase concentration of extractant, equilibration time, the volume of aqueous phase and, solid solvent used on the extraction efficiency of these metals have been discussed. The quantitative extraction of the investigated Cd(II), Co(II), Ni(II) and Pb(II) ions in 0.5 g paraffin at 65.0 ± 0.5 °C was accomplished in the pH range of 5-7 by stirring for 8-10 min.

In paraffin media, the solid-liquid extraction of 2.0 to 2.0 × 10² µg metals in 10 to 80 mL aqueous solution with 0.25-0.55 mmol DBBT in ethanol solution was succeeded.

Using 1.25 or 2.0 M HNO₃ solution, metal ions in solid organic phase were back extracted to aqueous phase. The determination of metal ions in aqueous phase after extraction and back-extraction was done using flame AAS. The interference effects of various ions were also examined. The method has been applied to the determination of these metals in synthetic samples such as mushrooms and sediment.

KEY WORDS: N,N-dibutyl- N'-benzoylthiourea / Extraction / Paraffin / transition metals

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET, ANAHTAR SÖZCÜKLER	ii
ABSTRACT, KEY WORDS	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİL LİSTESİ	vii
TABLO LİSTESİ	ix
KISALTMA LİSTESİ	x
ÖNSÖZ	xi
1. GİRİŞ	1
1.1 Ekstraksiyon	1
1.2 Ekstraksiyon Verimi	3
1.3 Ekstraksiyon Aşamaları	3
1.3.1 Dağılabilen Parçacığın Oluşumu	4
1.3.2 Parçacığın Fazlar Arasındaki Dağılımı	4
1.3.3 Organik Fazda Etkileşmeler	6
1.4 Ekstraksiyon Teknikleri	6
1.4.1 Bir Defada Yapılan Ekstraksiyonlar	6
1.4.2 Devamlı Ekstraksiyon	7
1.4.3 Ters Akıntı Ekstraksiyonu	7
1.4.4 Geri Ekstraksiyon	8
1.4.5 Katıların Ekstraksiyonu	8
1.5 Katı Faz Ekstraksiyonu	8
1.5.1 Katı Faz Ekstraksiyon Mekanizmaları	10
1.5.1.1 Sıvı - Katı Kromatografisi (Adsorpsiyon) (LSC)	10
1.5.1.2 Bağlı Faz Partitasyon Kromatografisi (BPC)	11
1.5.1.3 İyon-Çifti Kromatografisi (Geri Faz) (IPC)	12
1.6 Katı-Sıvı Ekstraksiyonu	22
1.7 Metal Kompleksleri	23
1.8 Benzoil Tiyoürelerin Kompleks Yapıcı Olarak Kullanımı	24
1.9 Amaç	25
2. ARAÇLAR ve YÖNTEM	26
2.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler	26
2.2 N,N- dibutil-N- benzoiltiyo üre (DBBT) sentezinde Kullanılan Aletler	26
2.3 Kullanılan Çözeltiler	27
2.4 Kullanılan Aletler	29
2.4.1 Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi	29
2.4.2 UV Visible Spektrofotometre, pH Metre	29
2.2.3 FT-IR Spektrometre	30
2.2.4 pH Metre	30
2.2.5 Çalkalayıcılı Su Banyosu	30
2.2.6 Elektronik Terazi	31

2.5 Örneklerin Hazırlanması	31
2.6 Yapısal Karakterizasyon	33
2.6.1 İnfrared Spektrometre ile analiz	33
2.6.2 UV-Spektrofotometresi ile analiz	33
2.7 Ekstraksiyon İşlemi	33
3. BULGULAR	34
3.1 Ligandın Karakterizasyonu	34
3.2 Ekstraksiyon Yönteminin Optimizasyonu	40
3.2.1 pH Etkisi	40
3.2.2 DBBT Derişiminin Etkisi	41
3.2.3 Katı Çözücünün Etkisi	42
3.2.4 Isıtma ve Karıştırma Zamanının Etkisi	
3.2.5 Geri Ekstraksiyon	
3.2.6 Sıvı Faz Hacminin Ekstraksiyon Yüzdesi Üzerine Etkisi	45
3.3 Yabancı İyonların Etkisi	
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	
4.1 DBBT'nin Karakterizasyonu	
4.2 Yöntemin Optimizasyonu	
4.3 Lineer Çalışma Aralığı ve Yöntemin Kesinliği	
4.4 Yabancı İyonların Etkisi	
4.5 Uygulamalar	
KAYNAKLAR	

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil Numarası	Adı	Sayfa
Şekil 1.1	Silanol'de bağlı fazın hazırlanması	11
Şekil 1.2	Oktadesil (C ₁₈)	12
Şekil 1.3	Benzil amin'nin silanol grupları ile etkileşimi	13
Şekil 1.4	Oktadesil ve n-Butil fitalat arasındaki ters faz etkileşmesi	14
Şekil 1.5	İyon çifti ters fazlı SPE'nin katyonik bileşiklerdeki uygulaması	16
Şekil 1.6	İyon çifti ters fazlı SPE'nin anyonik bileşiklerdeki uygulaması	16
Şekil 1.7	İyon değiştirme katı faz ekstraksiyonuna örnekler	17
Şekil 1.8	Dar porlu SPE kolonu	19
Şekil 1.9	Geniş porlu SPE kolonu	20
Şekil 3.1	DBBT'nin kloroform çözücüsündeki UV- görünür Spektrumu	33
Şekil 3.2	DBBT'nin toluen çözücüsündeki UV- görünür spektrumu	34
Şekil 3.3	DBBT'nin benzen çözücüsündeki UV- görünür spektrumu	34
Şekil 3.4	DBBT'nin etanol çözücüsündeki UV- görünür spektrumu	35
Şekil 3.5	DBBT'nin IR spekturmu	36
Şekil 3.6	DBBT'nin kloroform çözücüsündeki kalibrasyon eğrisi	37
Şekil 3.7	DBBT'nin toluen çözücüsündeki kalibrasyon eğrisi	37
Şekil 3.8	DBBT'nin benzen çözücüsündeki kalibrasyon eğrisi	38
Şekil 3.9	DBBT'nin etanol çözücüsündeki kalibrasyon eğrisi	38
Şekil 3.10	pH'nın absorbansa etkisi. Cd (II), Co (II), Ni (II) ve Pb(II) 1 µg/mL., 0,05 M DBBT, 1000 mg parafin, V _{aq} =20 mL	39
Şekil 3.11	DBBT derişiminin absorbans üzerine etkisi. Cd (II), 1 µg/mL, pH 5,5 1000 mg parafin, V _{aq} =20 mL	40
Şekil 3.12	Değişik katı diluentler kullanılarak sulu faz pH'ına karşı ekstraksiyon yüzdesi grafikleri. Cd (II), 1 µg/mL, 0,1 M DBBT, 1000 mg katı diluent, V _{aq} =20 mL	41
Şekil 3.13	Parafin miktarının ekstraksiyon yüzdesine etkisi Co(II), 1 µg/mL, pH=5,5 0,1M DBBT V _{aq} =20 mL	42

Şekil 3.14	Isıtma sıcaklığının ekstraksiyon yüzdesi üzerine etkisi. Pb (II), 1 µg /mL., pH=5,5 0,1 M DBBT, 500 mg parafin, V _{aq} =20 mL	43
Şekil 3.15	Karıştırma zamanının ekstraksiyon yüzdesi üzerine etkisi. Ni (II), 1 µg /mL, pH=5,5 0,1 M DBBT, 500 mg parafin, V _{aq} =20 mL Karıştırma süresi : 20 dak. Isıtma sıcaklığı=65 ⁰ C	43
Şekil 3.16	Sıvı faz hacminin ekstraksiyon yüzdesi üzerine etkisi. Ni(II), 1 µg /mL, pH=5 0,10 M DBBT, 500 mg parafin, V _{geri ekstraksiyon} =20 mL.	44



TABLO LİSTESİ

<u>Tablo Numarası</u>	<u>Adı</u>	<u>Sayfa</u>
Tablo 2.1	Atomik absorpsiyon spektrofotometresinin aletsel çalışma şartları.	29
Tablo 3.1	Yabancı iyonların etkisi.	45
Tablo 4.1	DBBT'nin UV-absorpsiyon özellikleri (Cd(II), Co(II), Ni(II) ve Pb(II) =20 µg)	46
Tablo 4.2	Metal-DBBT komplekslerinin katı-sıvı ekstraksiyonu için optimum deneysel koşullar.	48
Tablo 4.3	Lineer çalışma aralığı ve yöntemin kesinliği.	48
Tablo 4.4	Sentetik karışımlar ve gerçek örneklerde Ni, Co, Cd, Cu ve Pb belirlenmesi.(n=5)	50

KISALTMA LİSTESİ

Kısaltmalar	Açık Adlandırması
LSC.....	Sıvı- katı kromatografisi (Adsorbsiyon)
BPC.....	Bağlı faz bölünme kromatografisi
IPC.....	İyon çifti kromatografisi
IEC.....	İyon değişirme kromatografisi
SEC.....	Molekül büyüklüğüne göre ayırma kromatografisi
SPE.....	Katı faz ekstraksiyonu
HPLC.....	Yüksek performanslı sıvı kromatografisi
ETV.....	Elektro termal buharlaşma
ICP.....	İndüktif eşlemeli yüksek frekans plazması
MS.....	Kütle spektroskopisi
PCDD.....	Poliklorlanmış dibenzo-p dioksit
DBBT.....	N,N- dibutil-N'-benzoiltiyöre



ÖNSÖZ

Bu çalışmada, çok büyük desteğini gördüğüm, tecrübelerinden yararlandığım değerli hocam, Yrd. Doç. Dr. Melek MERDİVAN'a hoşgörü ve sabırlarından dolayı teşekkürü bir borç bilirim.

Fen- Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünün değerli öğretim üyelerine, özellikle Yrd. Doç.Dr. Şahin SAVAŞCI'ya ve Araştırma görevlisi Sema BAĞDAT YAŞAR ile diğer araştırma görevlilerine yardımları için çok teşekkür ediyorum.

Canım yavrularım, sizlerden çaldığım zamanlar için, fedakar anneciğim ve babacığım verdiğiniz destek için çok ama çok teşekkürler.

“Cesur yürek” eşim, sıra sana geldi. Sana nasıl teşekkür ederim bilemiyorum. Verdiğin cesaret ile çok zor da olsa bu işi galiba yaptım. Ne dersiniz?

Balıkesir, 2000

Ayla GÜNGÖR

1. GİRİŞ

1.1 Ekstraksiyon

Çöktürme işlemlerinin ayrılması, süzülmesi, yıkanmasının zaman alması nedeniyle ekstraksiyon, inorganik türleri ayırmak için klasik çöktürmelerden çok daha cazip olabilmektedir. Buna ek olarak, birlikte çökme problemlerinden kaçınmak için direkt çöktürme yapılmaz. Bu da ek işlemler gerektirir. Bu nedenlerle eser düzeydeki türlerin ayrılması için daha ideal bir işlem olan ekstraksiyon işlemi uygundur[1].

Ayrıca ekstraksiyon; istenilen maddeyi seçimli olarak çözüdüğü bir çözücüden, onunla temas halindeki ikinci bir çözücü içerisine taşıyarak bir karışımdan kazanmaktır. Bir bileşiğin birbirinden iki faz arasındaki kısmi dağılması esasına dayanır[2].

Ekstraksiyonun iki amacı vardır:

- a) Bir tek çözünenin miktarını belirlemek,
- b) Birbirleriyle reaksiyona girmediği düşünülen iki çözüneni birbirinden ayırmak,

Bu ikinci amaca yönelik yapılan ekstraksiyon yöntemine seçici ekstraksiyon denir. Ekstraksiyon yöntemi, kısa bir zamanda iyi bir ayırma sağlayabilmesi açısından analizlerde giderek artan bir öneme sahip olmaktadır. Teknik yönden ve malzemenin basitliği nedeniyle de büyük avantajlara sahiptir.

Her zaman geçerli olmamakla birlikte, organik maddeler çoğunlukla organik bir çözücüyle ekstrakte edilirler. Organik çözücüler, genelde metal iyonlarını sudan başka bir fazla ekstrakte edilebilir hale dönüştürmekte de önemlidirler. Fazlar arasındaki geçişte, metal nötral bir yapıda olmalıdır. Metal iyonunu nötral parçacık haline dönüştürebilecek organik çözücüler çoğunlukla benzen, eter, kloroform ve karbontetraklorür gibi maddelerdir [3]. Metaller için ekstraksiyon yöntemi, hem

birlikte çökmeyi önleyebilmesi açısından ve hem de metal çok küçük miktarlarda ise, çöktürme yönteminden daha hassas olması açısından avantajlıdır.

Ekstraksiyonda, çözünen maddenin birbiriyle karışmayan sıvılardaki çözünürlüğü önemlidir. Bu iki faz arasında dağılan çözünenin, her bir fazdaki derişimlerinin oranı sabittir ve şu şekilde ifade edilir:

$$X_{aq} \rightleftharpoons X_{org} \quad (1.1)$$

$$K_D = \frac{c_{org}}{c_{aq}} \quad (1.2)$$

Burada, X_{aq} su fazında dağılan çözünen, X_{org} organik fazda dağılan çözünen, K_D dağılım sabiti ve katsayısı, c_{org} ekstrakte edilen maddenin organik fazdaki derişimi ve c_{aq} ise ekstrakte edilen maddenin su fazındaki derişimidir.

Fazlar arasında dağılan çözünen madde ile iki fazın herhangi bir bileşeni arasında bir etkileşim varsa veya fazlardan birinde polimerleşme oluyor diğerinde olmuyorsa, dağılım katsayısı, ekstrakte edilen toplam miktarı veya fazlardan birinin derişimini vermez. Bu durumda aşağıda tanımlanan dağılım sabiti (D) kullanılır.

$$D = \frac{(M_t)_{org}}{(M_t)_{aq}} \quad (1.3)$$

Burada, $(M_t)_{org}$ organik fazdaki çözünenin toplam molar derişimi ve $(M_t)_{aq}$ su fazdaki çözünenin toplam molar derişimidir.

Eğer, her iki fazda da yukarıda bahsedilen etkileşmeler yoksa K_D , D'ye eşit olur. K_D 'nin D'ye eşit olduğu sistemlerde derişimlerin oranı, ekstrakte edilen maddenin her iki fazdaki çözünürlüklerinin oranı ile aynıdır. Bu ifade, birbiriyle etkileşmenin az olduğu sistemlerin çoğu için doğrudur [4].

$$K_D = \frac{S_{org}}{S_{aq}} \quad (1.4)$$

Burada, S_{org} ve S_{aq} sırasıyla X çözünenin organik çözücüde ve sudaki çözünürlükleridir.

1.2 Ekstraksiyon Verimi

Ekstraksiyonda çoğu zaman asıl amaç, belirli bir çözünen ve çözücü için ekstraksiyon veriminin ne olduğunun belirlenmesidir. Bu amaçla ekstraksiyon yüzdesinin (%E) kullanımı, D ve K_D 'ye göre daha anlamlıdır. %E ve K_D arasında aşağıdaki matematiksel bağıntı kurulur.

$$\%E = \frac{100D}{D + \frac{V_{aq}}{V_{org}}} \quad (1.5)$$

veya

$$\%E = \frac{100D V_{org}}{D V_{org} + V_{aq}} \quad (1.6)$$

Eğer organik fazın su fazının hacimleri birbirine eşitse (1.6) eşitliği,

$$\%E = \frac{100D}{D+1} \quad (1.7)$$

halini alır. Her iki faz hacminin de eşit olarak kullanıldığı sistemler için, ekstraksiyon verimi %100'ekstraksiyona yaklaşır. Dağılım oranı da sonsuza yaklaşır.

1.3 Ekstraksiyon Aşamaları

Gerçek tepkimelerde sistemde farklılıklar olabilmesine karşın bütün ekstraksiyon yöntemleri temel olarak şu üç basamağı içerir [3].

1.3.1 Dağılabilen Parçacığın Oluşumu

Bu basamak nötral molekül veya özütlenabilen bir parçacık oluşturmak için metalin ligand ile tepkimesini içerir. Nötral bir molekül oluşursa söz konusu tepkime şu şekilde yazılabilir;



Burada, M metal iyonunu, L de ligandı göstermektedir. Yükler, kolaylık olması açısından ihmal edilmiştir. Birden fazla ligandın olması durumunda kompleks basamaklar halinde oluşacağından, önemli ölçüde ara ürün oluşmaktadır. Aynı zamanda, metal var olan diğer ligandlarla kompleksler oluşturmak üzere reaksiyona da girebilir veya hidrolize uğrayarak $M(OH)_n$ kompleksini oluşturur. Ekstraksiyon engelleyici bu reaksiyonların her biri basamaklar halinde oluşur.



Benzer denklemler negatif bir metal kompleks iyonu ve iyon çiftinin oluşumu için yazılabilir. Kısaca ekstraksiyon engelleyici olarak ara ürün oluşabilir, metal iyonu ligandla kompleksleşebilir veya hidrolize uğrayabilir.

1.3.2 Parçacığın Fazlar Arasındaki Dağılımı

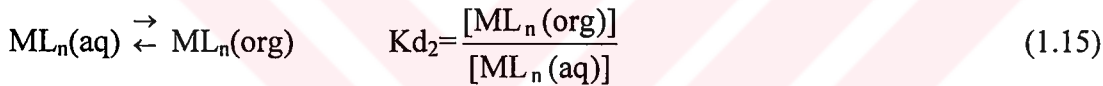
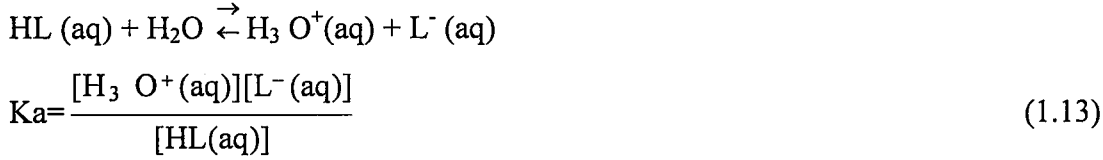
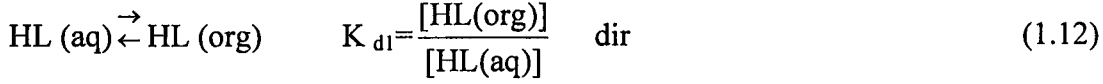
Parçacık oluştuktan sonra, dağılım yasasının öngördüğü dengeyi oluşturmak üzere faz sınırına doğru hareket eder. Bu durum aşağıdaki gibi gösterilebilir.



Burada parantezler aktif derişimleri belirtmektedir. Ekstraksiyon hesaplarında aktiflikler yerine molar derişimler daha çok kullanılır.

Ekstraksiyon, bir çok şelatlandırma tepkimelerindeki metal iyonlarının sulu çözeltilerden susuz çözücü ortamına seçici ekstraksiyonu ile ayrılmaları temeline dayanan yararlı bir işlemdir [1].

Reaktifin su ve organik çözeltiler arasındaki dağılıma dengesi:



Organik şelatlandırıcı reaktifler, nötral metal şelatları gibi genellikle organik sıvılarda da çok çözünürler. Bu nedenle dağılıma katsayıları K_{d1} ve K_{d2} genel olarak büyük değerdedir.

Apolar organik fazdaki M^{n+} derişimi çoğu durumlarda sıfır değerine yaklaşır. Bir çok kation için, oluşum sabitlerinin bağıl büyüklüğü reaktifin seçiciliğini belirler. Şelatlandırıcı reaktif dengesinde oluşan $\text{L}^-(\text{aq})$ nın derişimi pH'ye bağlıdır. Bu, bize pH'nin kontrolü ile hangi metali ayırıp hangisini ayıramayacağımızı gösterir. Kationun ekstraksiyonunda pH ve şelatlandırıcı reaktif ilişkisi kurulabilir.

$$D = \frac{c_{\text{org}}}{c_{\text{aq}}} = \frac{[\text{ML}_n(\text{org})]}{[\text{M}^{n+}(\text{aq})] + [\text{ML}_n(\text{aq})]} = \frac{[\text{ML}_n(\text{org})]}{[\text{M}^{n+}(\text{aq})]} \quad (1.16)$$

Burada c_{org} ve c_{aq} , M^{n+} 'nin organik ve sulu fazlardaki analitik derişimleridir.

Şelatlar genellikle suda çok çözünmezler ve büyük oranda topaklaşarak ayrılmaları nedeniyle $[\text{ML}_n(\text{aq})] \ll [\text{M}^{n+}(\text{aq})]$ olduğu kabul edilir. D, her iki fazdaki

metal iyonlarından bağımsız fakat HL'nin organik fazdaki ve sulu fazdaki hidronyum iyonu derişimine bağımlıdır.

Eğer HL'nin organik fazdaki molar derişimi, c_L ise kütle denklığı aşağıdaki gibidir;

$$c_L = [\text{HL (org)}] + [\text{HL (aq)}] + [\text{L}^-(\text{aq})] + n[\text{HL}_n(\text{aq})] + n[\text{HL}_n(\text{org})] \quad (1.17)$$

Normalde, organik fazdaki $[\text{HL (org)}]$, L içeren türlerin derişiminden aşırı büyük olduğu için yukarıdaki eşitlik basitçe şöyle yazılır;

$$c_L \cong [\text{HL (org)}] \quad (1.18)$$

Bu sistem içi şelatlandırıcı reaktifin organik çözücüdeki derişimi ve sulu fazın pH'sı D ile ilişkilendirip yeniden düzenlendiğinde aşağıdaki denklemleri elde ederiz;

$$D = \frac{c_{\text{org}}}{c_{\text{aq}}} = \frac{Kc_L^n}{[\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})]^n} \quad (1.19)$$

1.3.3 Organik Fazda Etkileşmeler

Faz sınırındaki geçişlerden sonra ekstrakte edilen kompleks polimerleşebilir, disosiyeye olabilir veya organik fazdaki diğer bileşenlerle tepkimeye girebilir. Bütün bu olaylar fazlar arasındaki dağılımı etkiler ve K_D ile D arasında önemli farkların oluşmasına neden olabilir.

1.4 Ekstraksiyon Teknikleri

1.4.1 Bir Defada Yapılan Ekstraksiyonlar

Ekstraksiyon tekniklerinin en yaygın türü, bir defada yapılan ekstraksiyon olup ve bir ayırma hunisinde organik sıvının ekstrakte edilecek çözeltiyle karıştırılmasına dayanır. Yeterli bir süre çalkalandıktan sonra fazlar ayrılmaya bırakılır, ayırma hunisinin kapağı açılır ve alt faz, musluk yardımıyla akıtılır. Eğer

ilave ekstraksiyonlar gerekiyse ve organik faz aşağıdaki faz ise organik çözücüden ikinci bir kısım ayırma hunisine eklenir ve işlem tekrarlanır. Eğer organik faz yukarıda ise, sulu faz ikinci bir ayırma hunisine geçirilir ve organik çözücü yeniden eklenir. Yeterli ayırmayı sağlamak için gerekli olan sıklıkta işlem tekrar edilir.

1.4.2 Devamlı Ekstraksiyon

Eğer bir defada yapılan ekstraksiyonun bir çok kez yapılması, istenilen ayırmayı sağlamak için gerekiyse, devamlı ekstraksiyon yönteminin kullanılması sıkça tercih edilir. Devamlı ekstraksiyon yönteminde, sudan daha hafif (yoğunluğu düşük) ve sudan daha ağır (yoğunluğu yüksek) organik çözücüler için farklı ekstraksiyon düzenekleri kullanılır.

1.4.3 Ters Akıntı Ekstraksiyonu

Gerçek bir ters akıntı ekstraksiyonunda, birbiriyle karışmayan iki çözücü birbirlerine zıt yönde akarak temas eder. Benzer ekstraksiyon yöntemleri, taze organik çözücü veya taze sulu çözelti zıt yönde birbiri içine verildiğinde çok etkili olabilirler. Ekstraksiyon sayısı verildikten sonra, herhangi bir fazdaki çözünenin miktarı iki terimli bir açılımdan hesaplanabilir.

Ters akıntı ekstraksiyonu için çeşitli düzenekler önerilmektedir. Fakat uygulamaların çoğu metal iyonlarının ekstraksiyonundan daha fazla, organik maddelerin ekstraksiyonu olanındadır. Ters akıntı ekstraksiyonu, yaklaşık olarak aynı dağılım sabitlerine sahip bileşenlerin ayrılmasına fırsat vermektedir. Craig, dağılım sabitleri 0.1'den daha az farklı olan on tane amino asitin ters akıntı yöntemiyle ayrılabileceğini göstermiştir [5].

1.4.4 Geri Ekstraksiyon

Çözünen maddenin organik faza ekstraksiyonundan sonra suya geri ekstraksiyonu, kullanılan analitik yöntem açısından gerekli olabilir. pH'ye duyarlı sistemler için sulu çözeltinin pH'si çözünenin organik faza ekstrakte edildiği pH'ın

altındaki bir değere getirilir. Bu sulu çözelti ile organik faza ekstrakte edilen metal ile suda çok çözünen kompleksler oluşturulabilen bir ligand olabilir. Bu ligandı içeren sulu faz, metalin ekstrakte edildiği organik faz ile çalkalanırsa kompleks oluşacaktır. Bu kompleksin organik çözücüdeki çözünürlüğü, suya göre daha düşük olduğundan dolayı metalin su fazına geri ekstraksiyonu gerçekleştirilmiş olur [4].

1.4.5 Katıların Ekstraksiyonu

En basit katı ekstraksiyonunda, katı sıvı ile örtülür ve uygun bir süre çalkalandıktan sonra katı ve sıvı dekantasyon, santifüjleme veya filtrasyon ile ayrılır.

Katılar için en çok kullanılan ekstraksiyon yönteminde Soxhlet ekstraktöründen yararlanır. Soxhlet ekstraktörleri, biyolojik ve diğer örneklerdeki yağların analizinin yapıldığı laboratuvarlarda temel bir cihaz olarak bulunur. Özellikle endüstriyel ürünlerde kullanılan gıdalar ve tarımsal maddelerin bileşenlerinin belirlenmesi için Soxhlet ekstraktöründen yararlanır. En yaygın çözücüler su, eter, alkol, karbontetraklorür ve asetonur [6]. Fakat anorganik ekstraksiyon yöntemleri için pek kullanılmaz.

1.5 Katı Faz Ekstraksiyonu

Katı faz ekstraksiyonu, örneğin ön deriştirilmesi için önerilen bir tekniktir [2]. Sıvı-sıvı ekstraksiyonu tekniğinden çok daha iyi verim vermektedir. Analit, reçine ile dengelemeye maruz kalır ve bu yüzden sıvı ekstraksiyonuna göre reçine tarafından daha kuvvetli tutulur. Bu yöntemde otomasyon daha kolaydır. Sıvı ekstraksiyon tekniğine göre daha az kirleticidir. Çünkü organik çözücü kullanımı çok azdır.

Katı faz ekstraksiyonu yöntemlerinde sulu örnek çözeltisi, incelenecek olan analiti tutacak adsorbenti içeren bir tüpten geçirilir. Sonra az miktarda uygun çözücü kullanılarak tutulan analit, adsorbentten geri alınır. Bu yöntemin dezavantajı, kolonun iyi doldurulmaması, tanecik çaplarının büyük ve küçük olmasından kaynaklanır.

Katı faz ekstraksiyonu, kromatografik analizlerin öncesinde bir ön deriştirme ve analiti matriks ortamından izole etmek amaçlı kullanılan yaygın bir tekniktir.

Bu yöntem; çevresel, endüstriyel ve ilaç sanayi örneklerine yaygın bir şekilde uygulanmaktadır. Katı faz ekstraksiyonunda bir uygulama J. Kubova', V.Hano'kova , J.Medved', V.Streskot tarafından yapılmıştır [7]. Katı faz olarak kullanılan malzeme Iontosorb-Oxin isimli bir iyon değiştiricidir. Çok iyi kinetik özelliği ve hidrofilik özelliğe sahip, oldukça poroz, seluloz esaslı bir iyon değiştiricidir ve Cd ve Pb iyonlarının belirlenmesinde kullanılmıştır.

Lena B. Björklund, Gregory M. Morrison da katı faz ekstraksiyonunu kullanarak Cu (I) bothocuproin bileşinin Oktadesil (C₁₈) silika katı fazı üzerinde tutulması ve SPE Spektrometresi ile analizin sonuçlandırılmasını çalışmışlardır [8]. Bu çalışma, doğal sularda metallerin belirlenmesinde kullanılacak seçici, duyarlı ve civasız analiz metodlarının gelişmesi için önemlidir.

Alternatif bir yöntem olarak Pawliszyn ve Coworkers tarafından katı faz mikro ekstraksiyon (SPME) yöntemi geliştirilmiştir [9]. Bu yöntem ile gaz ve sıvı örneklerde organik bileşiklerin izolasyonu, çözücü kullanılmaksızın hızlı, ucuz ve otomatik bir şekilde yapılabilmektedir. Yöntemin esası, örnek içindeki bileşenlerin bir polimer veya adsorban ile kaplı silika lifi üzerinde zenginleştirilmesine dayanmaktadır. Yöntem, organik bir çözücü kullanımını gerektirmemesi nedeniyle çevreye organik çözücü emisyonu vermemektedir.

Yöntem, unda bulunan çeşitli halojenli uçucuların (vinil klorür), kafeini alınmış çay ve kahve, baharatlar, meyve suyu içecekleri ve süt analizlerinde başarılı bir şekilde uygulama alanı bulmuştur. Ancak, gıdalarda bulunan azotlu nitroz aminlerin analizinde henüz kullanılmamıştır.

Katı faz ekstraksiyonu, sıvı kromatografi ayırma mekanizması esasına dayanan hızlı ve etkili bir örnek ayırma tekniğidir [10].

Bütün örnekler, çözücü moleküller ve sorbentler kendilerinin kimyasal ve fiziksel özelliklerini belirleyen fonksiyonel grupları içerirler. Polarite (kutupsallık) da böylesi fiziksel bir özelliktir. Polarite, bir molekül veya iyon içindeki elektronik yükün ayrılması olarak tanımlanabilir. Genellikle bir molekülün elektriksel yükü ara etkileşim için kutupsal bir bölge yaratan fonksiyonel grubunda yer alır.

Katı faz ekstraksiyon mekanizması sıvı faz kromatografide kullanılan mekanizma ile benzerdir. Bununla ilgili bazı örnekler aşağıda verilmektedir.

1.5.1 Katı Faz Ekstraksiyon Mekanizmaları

LSC – Sıvı katı kromatografisi (Adsorpsiyon)

BPC – Bağlı faz bölünme kromatografisi (Normal faz, Geri faz)

IPC – İyon çifti kromatografisi (Geri faz)

IEC – İyon değiştirme kromatografisi

SEC – Molekül büyüklüğüne göre ayırma kromatografisi

1.5.1.1 Sıvı - Katı Kromatografisi (Adsorpsiyon) (LSC)

Bu yöntem, genellikle polar olmayan çözeltilerde orta derecede polar maddelerin ekstraksiyonu için kullanılır. En yaygın kullanılan kolonlar arasında silikajel (SiOH), alumina (Al₂ O₃), florisil ve kieselguhr bulunmaktadır.

1) Adsorbsiyon derecesi: Seçilen sorbentin adsorbsiyon derecesi, aktif yüzey gruplarının tipine bağlı olarak belirlenir. Aşağıdaki faktörler sorbentin adsorpsiyon derecesinin belirlenmesinde etkindir; yüzey fonksiyon gruplarının sayısı, yerleşimi ve sorbent içindeki mevcut su miktarı.

2) Aktivasyon kaybı: Su, adsorbsiyon-katı faz ayırma kolonlarının aktivasyonunu ve ekstraksiyon verimliliğini azaltır. Dolayısıyla sulu örnek çözeltileri bu yöntemde önerilmez.

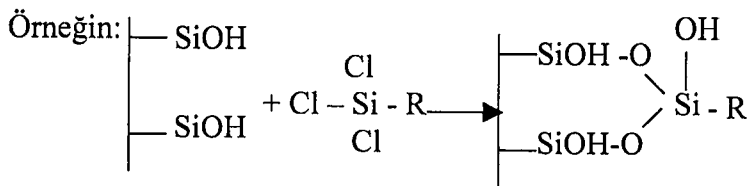
3) Elusyon: Söz konusu polar bileşiklerin adsorpsiyon kolonundan polaritesi örnek çözeltiliye eşit veya daha fazla olan çözücüler veya çözücü karışımları ile desorbe edilmesi işlemidir. İki veya daha fazla birbiri içinde karışabilen çözücüler, bir arada kullanılarak farklı polarite ve çözebilirlik dereceleri sağlanabilir.

4) Geri dönüşümsüz ekstraksiyon: Son derece polar bileşikler, adsorpsiyon sorbentleri üzerinde geri dönüşümsüz bir şekilde bağlanabilirler. Böylesi yüksek polariteye sahip bileşikler, daha az aktif normal fazlı sorbentlerden daha kolay elusyona uğrarlar.

5) Su adsorpsiyonu: Kieselguhr malzemesi ağırlığının 4 misli kadar su alma ve tutma kapasitesine sahip, sıkça kullanılan bir silika adsorbentidir. Bu madde genellikle idrarda uyuşturucu analizi yapılırken örnekteki sıvı kısmın ayrılmasında kullanılır. Uyuşturucu madde daha sonra metilenklorür gibi suyla karışmayan bir çözücü vasıtasıyla sorbentten desorbe edilir.

1.5.1.2 Bağlı Faz Dağılıma Kromatografisi (BPC)

Bu yöntemdeki mekanizma sıvı-sıvı ekstraksiyondakine eşdeğerdir. Sıvı-sıvıyı sever esas burada da geçerlidir. $40 \mu m$ ve 60 \AA 'lu silikajel, molekül ağırlığı 2000 den düşük bileşiklerin SPE'si için iyi bir destek malzemesi ve çok kararlı bir substrattır. Silanol da denilen yüzey aktif fonksiyonel grupları (SiOH) çeşitli organoklorosilanlarla reaksiyon vererek kovalent bağlı faz oluşturabilirler. Bağlı fazlar kutupsal, kutupsal olmayan veya iyon değişirme fonksiyonel gruplarına sahip olabilirler.



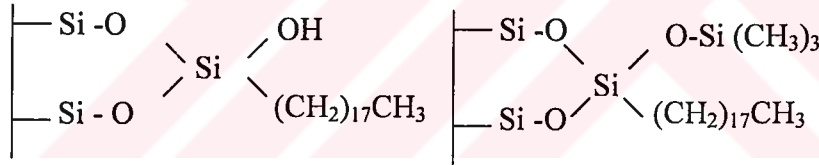
Şekil 1.1 Silanol'de bağlı fazın hazırlanması

Bu yöntemde, örnek içindeki polar bileşikler sorbentin polar fonksiyonel grupları arasındaki etkileşim vasıtası ile doğrudan sorbent yüzeyi üzerinde tutulurlar.

1.5.1.3 İyon-Çifti Kromatografisi (Geri Faz) (IPC)

İyon-çifti ters-fazlı SPE yöntemi genellikle iyon-değiştirme SPE'sine bir alternatif olarak, örnek çözeltilerden iyonik bileşiklerin ekstraksiyonu için veya ters-fazlı SPE'deki iyonik bileşiklerin ekstraksiyonunu iyileştirmek için kullanılan bir tekniktir.

Çözelti içindeki iyonik bileşikler ve iyonik örneğin zıttı bir yüke sahip iyon çifti bileşikler, genellikle değişik uzunluklarda hidrofobik (kutupsal olmayan) karbon zincirlerine sahip sülfonatlar veya aminler şeklindedir. İyon çifti üzerindeki kutupsal olmayan zincir, örnek ve iyon çifti bileşiğinin kutupsal olmayan fonksiyonel gruplarının etkileşimi ile ters fazlı SPE çözücüsü (genellikle C₁₈ veya C₈) üzerinde dağılmaya uğrarlar.



Şekil 1.2 Oktadesil (C₁₈)

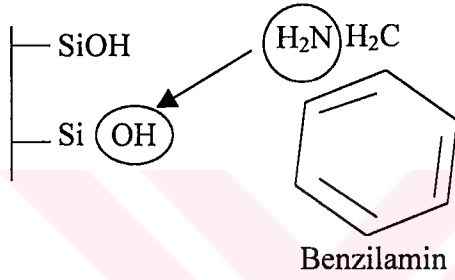
İyonik, esnek ve ters-fazlı SPE sorbenti ile iyon-çifti bileşiğinin kendiliğinden oluşan etkileşimi ekstraksiyonu etkiler.

Bağ kurulduktan sonra silikajel arkada bağlanmamış kalıntı silanol grupları kalabilir. Bu serbest silanol adsorbsiyon SPE mekanizmasını takip edeceklerinden bu grupların daha küçük organo kloro silanlar ile maskelenerek mekanizmasının tamamen bağlı faz, partiyon SPE'si olması sağlanmalıdır.

Normal Faz SPE:

Normal faz SPE'si genellikle kutupsal olmayan örnek çözeltilerinden, kutupsal bileşikleri ekstrakte etmek için kullanılır. CN, diol, amino ve 1⁰, 2⁰- amino en sık kullanılan SPE kolonlarıdır.

Ekstraksiyon Mekanizması: Normal faz SPE'sinde çözelti içindeki polar bileşikler, örnek ve sorbentin polar fonksiyonel grupların etkileşimi ile bağlı faz üzerinde dağılmaya uğrarlar. Örneğin:



Şekil 1.3 Benzilaminin silanol grupları ile etkileşimi.

Normal faz SPE Polar etkileşim:

Ekstraksiyon Değişkenleri:

1) Elusyon : Söz konusu polar bileşikler adsorpsiyon kolonunda örnek çözeltiliye, eşit veya daha fazla polariteye sahip çözücüler veya çözücü karışımları ile desorbe edilirler. İki veya daha fazla birbiri içinde karışabilen çözücü, bir arada kullanılarak farklı polarite ve çözebilirlik derecesi sağlanabilir.

2)Geri dönüşümsüz ekstraksiyon: Oldukça polar bileşiklerin normal faz SPE sorbentleri genellikle adsorpsiyon SPE sorbentlerinden daha az aktiflerdir.

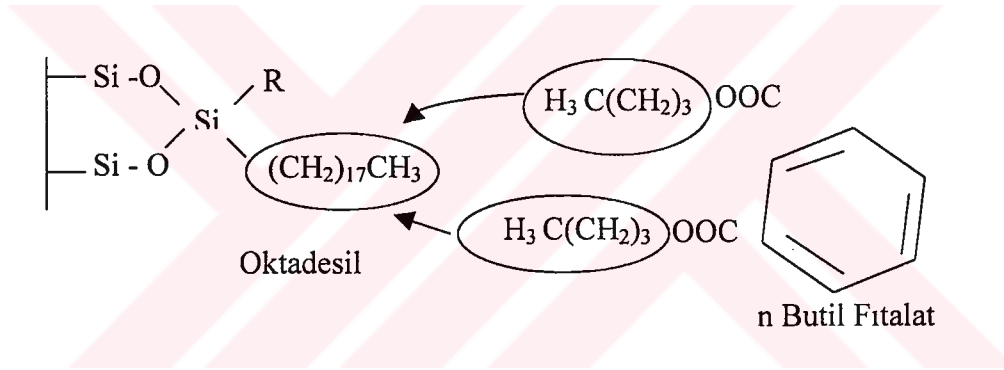
3)Elusyonda kullanılan çözücülerin hacimleri: Normal faz SPE sorbentlerin daha düşük aktiviteleri nedeniyle adsorbsiyon SPE sorbentleri ile karşılaştırıldığında ihtiyaç duydukları çözücü hacimleri de daha küçüktür.

Ters Faz SPE'si:

Ters Faz SPE'si genellikle çok polar örnek çözeltilerden polar olmayan bileşiklerin ekstraksiyonunda kullanılan oktadesil (C_{18}) oktil, bütül, sikloheksil, fenil ve siyano en sıkça kullanılan SPE çözücüleridir.

Ekstraksiyon Mekanizması:

Ters-Fazlı SPE'de, çözelti içindeki kutupsal olmayan bileşikler örnek ve sorbentin kutupsal olmayan fonksiyonel grupları arasındaki etkileşim ile bağlı faz üzerinde partitisyona uğrarlar. Bu etkileşimler Adsorpsiyon ve Normal Faz SPE'sindeki etkileşimlerin zıttı veya tersi şeklindedir.



Şekil 1.4 Oktadesil ve n Butil fitalat arasındaki kutupsal olmayan ters fazlı etkileşme

Ekstraksiyon Değişkenleri:

1) Sulu örnek çözeltileri: Ters fazlı SPE genellikle, hekzan ve kloroform içinde çözünebilir nitelikteki bileşiklerin iz miktarlardaki ekstraksiyonlarında kullanılır.

2) Kirliliklerin seçici giderimi: Methonol, asetonitril veya aseton gibi suyla karışabilen çözücüler ve su karışımları ile yapılan ekstraksiyonu izleyen ara yıkamalar, söz konusu bileşiğin desorpsiyon işleminden önce kirliliklerinin giderilmesinde bazen yararlı olabilir.

3)Elusyon : Söz konusu olan bileşikler ters fazlı SPE kolonlarından daha iyi polariteye sahip veya daha çözülebilir çözücü veya çözücü karışımları ile desorbe olurlar.genellikle ters fazlı SPE kolonlarından desorpsiyon için metanol, asetonitril veya asetol gibi suyla karışabilir organik çözücüler seçilir. (Ekstrakte edilen bileşikler bu çözücüler içinde çözünebilir ise bu geçerlidir.) İki veya daha fazla çözücü değişen polarite ve çözünürlük temini için bir arada kullanılabilir.

4) Polar Organik Çözücü Kullanımı: Eğer bileşikler çok aşırı kutupsal olmayan bir özelliğe sahipse genellikle Ters-fazlı SPE kolonlarında polar, suyla karışabilen organik çözücülerden bileşiklerin ekstraksiyonu zordur. Bu çözücüler içindeki örnekler, söz konusu bileşiğe karşı çözeltinin daha az aktif veya zayıf yapılabilmesi için eşit veya daha fazla hacimde suyla seyreltilirler. Çoğunlukla ters-fazlı SPE için %80-90 sulu çözelti kullanılır.

İyon-Çifti Ters-Fazlı SPE

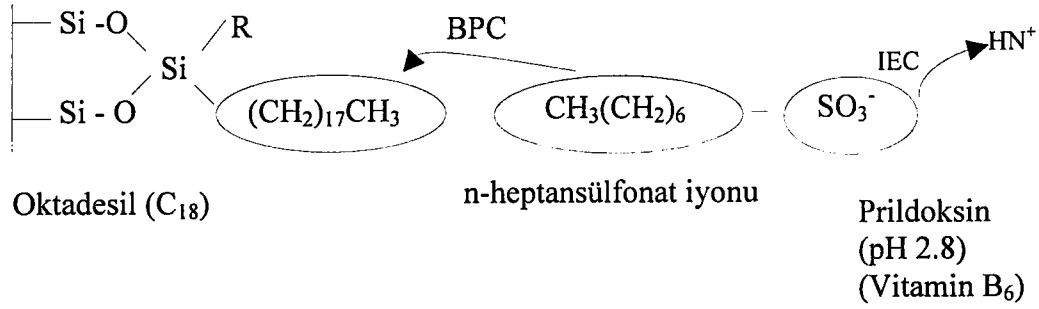
İyon-Çifti ters-fazlı SPE yöntemi genellikle iyon-değiştirme SPE'sine bir alternatif olarak, sulu çözeltilerden iyonik bileşiklerin ekstraksiyonu için veya ters-fazlı SPE'deki iyonik bileşiklerin ekstraksiyonunu iyileştirmek için kullanılır.

Ekstraksiyon mekanizması:

Çözelti içindeki iyonik bileşikler, iyonik örneğin zıttı bir yüke sahip iyon-çifti kimyasallar olup genellikle değişik uzunluklarda hidrofobik (kutupsal olmayan) karbon zincirlerine sahip sülfonatlar veya aminler şeklindedir. İyon-çifti üzerindeki kutupsal olmayan zincir, örnek ve iyon-çifti kimyasalının kutupsal olmayan fonksiyonel gruplarının etkileşimi ile ters-fazlı SPE sorbenti (genellikle C₁₈ veya C₈) üzerinde partitisyona uğrar.

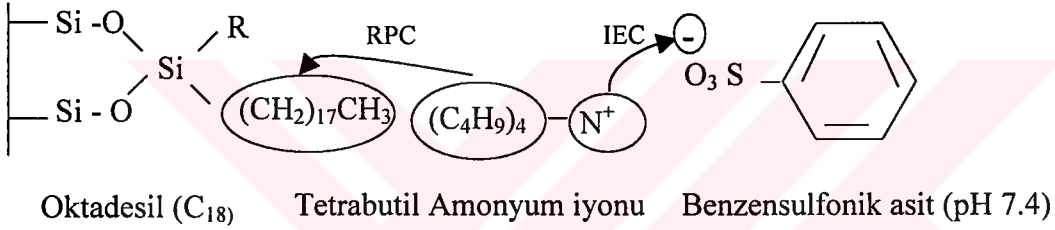
İyon-çifti kimyasalı ile ters-fazlı SPE sorbentli iyonik-çift kimyasalının kendiliğinden cereyan eden etkileşimi, ekstraksiyonu etkiler.

Katyonik bileşikler;



Şekil 1.5 İyon çifti ters fazlı SPE'nin katyonik bileşiklerdeki uygulaması

Anyonik bileşikler;



Şekil 1.6 İyon çifti ters fazlı SPE'nin anyonik bileşiklerdeki uygulaması.

Ekstraksiyon Değişkenleri:

- 1) İyon çifti kimyasal derişimi: İyon çifti hem örnek çözeltiye ve hem de ters fazlı SPE kolonuna yaklaşık olarak 0.005 ile 0.01 molar derişimde eklenir
- 2) Elusyon: İyon çifti ters fazlı SPE ters fazlı SPE'de geçerli olan esaslara uyar.

İyon Değişirme Katı Faz Ekstraksiyonu:

İyonik analitler, pozitif veya negatif yükleri olan bileşiklerdir. Bu analitler çözeltilerden iyon derişirme SPE ile ekstrakte edilir. İki tip iyon derişirme SPE kolonu mevcuttur:

1) Katyon değiştiriciler: Aminler ve nkleosidler gibi temel iyonik analitleri ekstrakte ederler.

Karboksilli asit kolunu zayıf katyonik ekstraksiyon için, sülfirik asit kolonu ise kuvvetli katyonik ekstraksiyon için kullanılır.

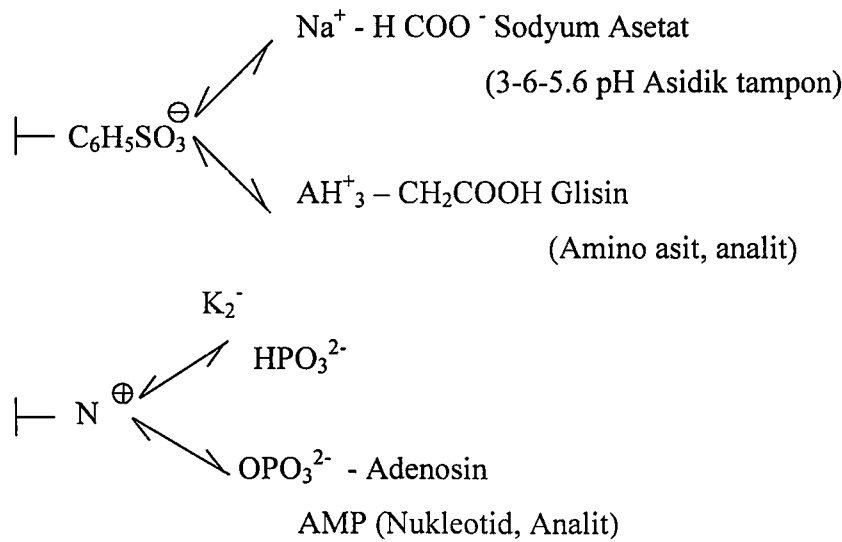
2) Anyon Değiştiriciler: Karboksilli asitler, sülfirik asitler, sulfonamidler, fenoller, nükleotidler, nükleik asitler ve vitaminler gibi iyonik analitleri ekstrakte ederler.

Zayıf anyonik ekstraksiyon için amino, 1⁰-2⁰ amino tipi SPE kolonları, kuvvetli anyonik ekstraksiyon için ise kuarternerli amin kolonu kullanılır.

Ekstraksiyon Mekanizması:

İyon değiştirme katı faz ekstraksiyonu, zıt yüklerin birbirini çekmesi esasına dayanır. Analit zerindeki yük ile ekstraksiyon kolunu üzerindeki yükler zıt olduğundan ekstraksiyon gerçekleşir. Analitlerin en iyi ekstraksiyonu çözeltide düşük derişimde aynı yüke sahip bir rakip iyonun bulunması halinde gerçekleşir. Analitlerin kolonda desorpsiyonu ya aynı yüke sahip rakip iyondan yeteri miktar içeren bir çözücü kullanımı ile, ya da analit veya ekstraksiyon kolunu üzerindeki yükleri değiştirmek için desorpsiyon çözeltisinin pH'ının ayarlanması ile yapılır.

Örneğin:



şekil 1.7 İyon değiştirme katı faz ekstraksiyonuna rnekler.

Ekstraksiyon Değişkenleri:

1) İyonik Kuvvet: İyonik kuvvetin miktarı, genellikle 0,01 ile 0,1 Molar tampon çözeltiler ile ayarlanır.

2) pH: Analitlerin pK_a değerinden daha yüksek bir pH değerine (1 veya 2 birim) sahip bir örnek çözeltiden, asidik bileşikler anyon değiştirme SPE kolunu üzerinde ekstra edilirler. Kolon daha sonra asidik bir çözelti ile muamele görür.

Analitin pK_a değerinden daha düşük bir pH değerine (1 veya 2 birim) sahip bir örnek çözeltiden, bazik bileşikler bir katyon değiştirme SPE kolunu üzerinde ekstrakte edilirler. Kolon daha sonra nötral pH aralığında bir çözelti ile yıkanır.

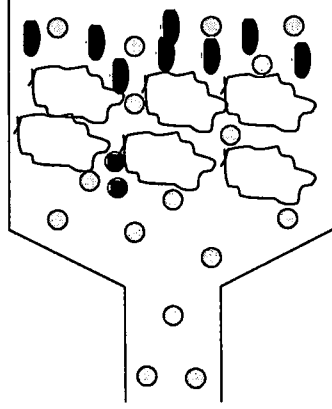
3)Organik Çözücüler: Analitler, tampon tuzları suda çözünebilir olduğundan, iyonik bileşikler, genellikle sulu çözeltilerden ekstrakte edilirler. Bazı kompleks karışımları suda çözünemeyen iyonik analitleri içerebilirler. Bu tür analitler kolon üzerinde kuvvetli bir şekilde tutunabilirler ve desorbe olmayabilirler. Adsorbsiyon etkisi ile tutulduklarından, iyonik kuvvetin değiştirilmesi elusyonu etkilemez. Sulu desorpsiyon çözücüsüne suyla karışabilir bir organik çözücü eklenmesi , bu analitlerin elusyonunu sağlar. Genellikle %40-50'lik organik çözücü derişimi elusyonu etkilemeye yeterlidir.

Dar Gözenekli SPE:

Bu yöntemde molekül ağırlığı farklı olan bileşikler, su içinde veya tamponlu sıvı çözelti içinde şişen bir dekstron jeli ile ekstrakte edilirler. Molekül ağırlığı 10000'den küçük olan moleküller, hidrat- karbonhidrat polimeri boşluklarına girer ve jelin içine nüfus ettikçe alıkonmaları önemli oranda artar.

Daha yüksek molekül ağırlığına sahip bileşikler ise jel tarafından alıkonmaz veya tutulmazlar ve örnek çözeltiyle birlikte kolondan yıkanıp atılırlar.

Örneğin:



Şekil 1.8 Dar gözenekli SPE kolonu

Ekstraksiyon Değişkenleri:

1) Örnek çözelti hacmi: Optimum ekstraksiyon, kolondan geçen örnek hacmine bağlıdır. Etkili bir ekstraksiyon için 200 μL 'den az bir hacim kullanılır.

2) Elusyon: Tamponlu bir sıvı çözelti ile yapılır.

Geniş Gözenekli SPE

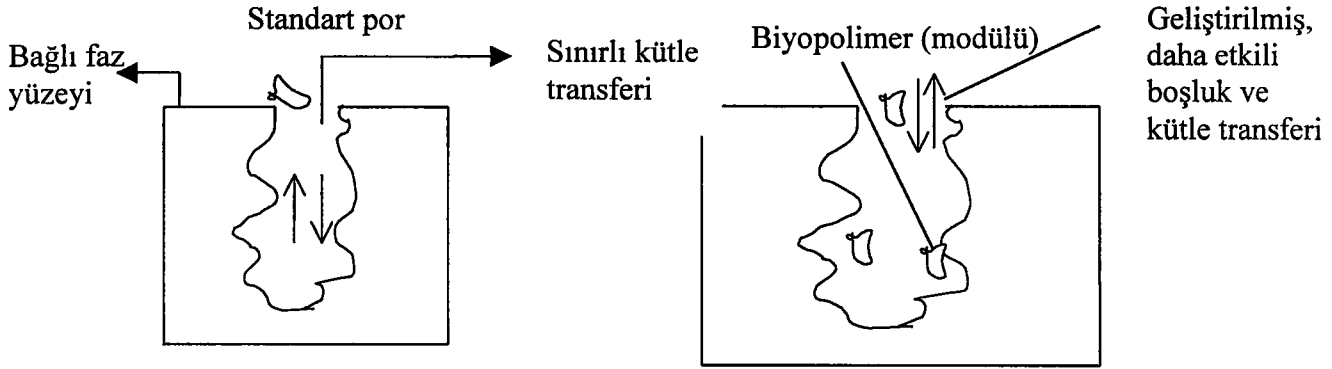
Bu yöntem protein ve sentetik polimerler gibi yüksek molekül ağırlıklarına sahip moleküllerin ekstraksiyonunda kullanılan iki tip geniş gözenekli SPE mevcuttur.

1) Geniş gözenekli ters – faz: Polar örnek çözeltilerden kutupsal olmayan bileşiklerin ekstraksiyonunda kullanılır.

2) Geniş-gözenekli iyon değiştirici örnek çözeltilerden iyonik bileşikleri ekstrakte eder.

Örnek:

Büyük porlar (boşluklar) örnek yüzey etkileşimini oluştururlar.



Şekil 1.9

Ekstraksiyon Değişkenleri:

1) Geniş porlu ters – fazlı SPE ;Standart 60 A⁰ ters fazlı SPE için verilen bilgilerin aynısına uyar

2) Geniş porlu iyon değiştirme SPE; Standart 60 A⁰ iyon değiştirme SPE için verilen bilgilerin aynısı geçerlidir. Örnek çözeltilerinin molaritesi SPE kolonu şartlandırma çözeltilerinden daha az veya eşit olmalıdır.

SPE Metotlarının Gelişimi:

Örnek Karakterizasyonu:

SPE mekanizması sıvı kromatografisi esasına dayandığından, örneğe en uygun ekstraksiyon mekanizmasının ve örneğe uygun SPE kolunun bulunması örneğin karakterize edilmesi ile mümkündür. Bu yaklaşım deneme-yanılma metodunda kıyaslanmayacakoranda zaman tasarrufu sağlar. Ölçülecek olan bileşik hakkında ne kadar çok bilgi edinilirse, genişletilecek olan SPE metodunun başarısı o oranda iyi olacaktır. Örnek derişimi aşağıdaki parametreler için yapılır:

- Molekül ağırlığı
- Çözünübilirlik
- Fonksiyonel gruplar

- Polarite
- pH / pK_a

Örnek Matrisi ve Safsızlıkların Karakterizasyonu ;

SPE, sıvı kromatografisi mekanizmasını en uç sınırlarda kullandığından, çözeltideki çözünmüş, disperse halde bulunan girişimler veya safsızlıklar ve örnek matrisi tamamıyla karakterize edilmelidir.

7 Kolay Adım

1. Örneğin sıfırlanması
2. Örneğin çözünürlüğünün belirlenmesi
3. Örneğin polaritesinin belirlenmesi
4. Sorbent ve yıkama çözücüsünün seçimi
5. Matriks çözelti kuvvetinin belirlenmesi
6. Daha kuvvetli bir sorbent seçimi

Eser miktarlardaki selenomethionin'in ayrılması ve ön deriştirilmesi farklı katı sorbentler kullanılarak Krystyna Pyrzynska tarafından çalışılmıştır [11] ve en iyi sonuçlar Cu ile muamele edilmiş Chelex-100 reçinesi ile elde edilmiştir.

Katı faz ekstraksiyonu ile ilgili bazı çalışmalardan örnekler aşağıda verilmiştir ;

Falco ve arkadaşları [12] 1,2 Naftakinon 4-sulfonik asit ile Amfetamini ve metafetamin türlendirilmesi yapılmış katı faz ekstraksiyon dolgu kolonları ile ilaç ve idrar örneklerindeki amfetaminin tayinini; Rashid ve arkadaşları[13] temoksifenin çözücü ekstraksiyonu için uygun bir polimerin geliştirilmesini; Bone ve Smith [14] ana elüsyon çözücüsü olarak çok ısıtılmış su yada buhar kullanarak asetofenon ve m-kresol'ün katı faz ekstraksiyon ve termal desorpsiyonu; Doong ve Lee [15] katı faz ekstraksiyonu temizleme dolgu kolonlarını kullanarak yiyeceklerdeki organoklorin pestisit kalıntılarının tayinini; Mullett ve arkadaşları[16] diferansiyel polar elüsyonu ile moleküller olarak etkilenen katı faz ekstraksiyonu yöntemi ile

tütündeki nikotinin tayinini; Legua ve arkadaşları[17] HPLC ve dansilklorür ile türevlendirilmiş katı faz kolonları kullanılarak idrar polimerinin tayinini; Truscott ve arkadaşları[18] çevre örneklerindeki doğal uranyum ve toryumu katı faz ekstraksiyonu ile matriks ortamından arıyarak ETL-ICP-MS ile tayinini; Tsipi ve arkadaşları [19] RP-C₁₈ maddesi ile katı faz ekstraksiyonu uygulayarak baldaki organoklorin pestisit kalıntılarının tayinini ve Pandey ve arkadaşları [20] azo boyar madde oluşumuna dayanarak sulardaki serbest ve bağlı klorun hava ve kalıntılardaki klorun katı faz ekstraksiyonunu ve spektrofotometrik tayinini çalışmışlardır.

1.6 Katı-Sıvı Ekstraksiyonu

İlk olarak 1959'da Kuznetsov ve Seryakova, parafin gibi düşük erime noktalı ekstraktları çeşitli organik çözücüler (o-kloroanilin, dimetilformamid, etilbütrat) ile birlikte metal iyonlarının ekstraksiyonlarında kullanılmışlardır [21].

Daha sonra 1969 yılında Fujinaga ve arkadaşları yüksek sıcaklıkta eriyen organik çözücü kullanımına dayanan katı-sıvı ekstraksiyonunu geliştirmişlerdir. Bu ekstraksiyon kimyasında yeni bir daldır ve çeşitli avantajları vardır [22]. Bu teknikte naftalin, bifenil ve parafin mumları gibi oda sıcaklığında katı olan organik maddeler, sıvı faz olarak kullanılmaktadır. Dağılım dengesi elde edebilmek için suda çözünemez kompleks yada bileşik yüksek sıcaklıkta erimiş sıvı faz içinde ekstrakte edilir. Faz ayırımı, ekstraksiyon sisteminin oda sıcaklığına soğutulması ile sağlanır. Bu yöntemle emisyon oluşumu üçüncü faz oluşumu ve çözücü buharlaşması önlenir. Üstelik hızlı bir faz ayırımı sağlayan ve yüksek derişimlerde çalışmaya izin veren bir ekstraksiyon sistemidir[23]. Sıvı-sıvı ekstraksiyonu düşük sıcaklıklarda çalışır. Ancak az sayıda da olsa 50⁰C'nin üzerinde yapılan çalışmalar'da vardır.

Lantanitlerin çeşitli organik reaktifler kullanılarak 55-85 ⁰C arasındaki katı sıvı ekstraksiyonları ile ilgili pek çok çalışmalar yapılmıştır[24-28]. Bu çalışmalarda ,1-2. Pridilazo-2-naftol (PAN) , di-(2-etilhekzil) fosforik asit (DEHP), tri-n-oktil fosfin oksit (TOPO), DBM ve PMBP ligantları kullanılmıştır.

Literatürde platin gurubu metallerrinin (Ir, Os, Rh, Pt, Ru ve Pd) katı-sıvı ekstraksiyonu ile spektrofotometrik olarak belirlenmesi ile ilgili çalışmalar bulunmktadır. Ekstraksiyon için kullanılan organikler çoğunlukla 8-hidroksilkinolin, PAN, o'-diisopropil-s-benziltiyofosfat, fenantren kinon monoksim, oksimler ve dioksimler, kupraller ve ksantatlardır [29-32].

Broulic ve arkadaşları aktinitlerin katı-sıvı ekstraksiyonu için yeni hibrit silikaya dayalı metaller sentezlemişlerdir[33].

1.7 Metal Kompleksleri

EDA (Electron Donor Acceptor) komplekslerinin tartışılması süresince stokiyometrik olarak belirlenen bir kompleks denge içinde şekillenir [40]. Özellikle metal komplekslerinin şekillenmesi (oluşması) halinde varsayım sık sık uygulanamaz. Bu yüzden, her biri bağımsız olmayan birçok denge ihtimalini hesaba katmalıyız.

Bir kompleksin orta evrelerinin sabitlerinin şekillenmesi sebebiyle “β” notasyon (şekillendirme, simgeleme sistemi) ortaya konmasının uygun olduğunu ispatlamak üzere birçok araştırmaya ihtiyaç duyulmuştur

Böylece aşağıdaki bağlantı kurulmuştur:

$$\beta_1=k_1, \beta_2=k_1.k_2, \quad \beta_n=k_1.k_1\dots.k_n,$$

ve β_n sabiti dengeye uygulanır. (112c)

$$M + nL \rightleftharpoons M L_n, \quad \beta_n = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n}$$

UV-Vıs. spektroskopisi ile β 'nın belirlenmesi onun stokiyometrik kompozisyonuyla ilgili olarak uygun bir şekilde tanımlanan bir kompleks varlığında ve özellikle şekillendiği kabul edilir.

Çoğunlukla metal katyon ve/veya ligandın bir metal kompleksinin absorplandığı görünür bölgede absorlanma durumu ortaya çıkar; bu ligand olarak kullanılan bir çok inorganik anyonla oluşur. Bu organik ligandlar için her zaman

uygulanamaz çünkü onların absorpsiyonu spektrumu, oluşan komplekslerle çakışa bilir.

Böylece kompleks dengesi oluşumu araştırılırken şu üç soru sürekli olarak cevaplanmalıdır:

- 1- Kaç adet kompleks oluşur?
- 2- Stokiyometrinin hangi tiplerine sahiptirler?
- 3- β_n oluşum sabitleri ne kadar büyüklüktedir?

Değişebilir bir ligand konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak metal iyon konsantrasyonunun bir sabitinde spektrum kaydedildiğinde birbiri üzerine geçmiş bir spektrum elde ederiz. Eğer araştırma altında konsantrasyon genişliğinde sadece bir kompleks şekillenirse verilen dalga boyu için, ΔA_Q diyagramı (absorbans-fark-bölüm-diyagramı) lineer bir ilişki içinde sonuçlanmalıdır.

Çok sayıda ligandın stokiyometrik katsayısı hazırlayan (n) eğimli doğru elde edilir. Araştırmanın yapıldığı spektral bölgedeki absorblar metal iyonlar için verilir. Fakat ligand için verilmez.

β kompleksleşmesine çokça kullanılan örneklere, 8-hidroksikinolon kupferon, ditizon, dietilditiyokarbamat, dimitilgiluksim, N-benzoil-N-femil hidroksilamin verebiliriz.

Sonuç olarak, termodinamik bir verinin burada tartışılan denge için sıcaklığa dayalı olarak belirlenebileceği belirtilmektedir.

1.8 Benzoiltiyörelere kompleks yapıcı olarak kullanımı

N- alkil ve N-aril türevlerinin susuz çözücü ortamında metal iyonları ile kompleks oluşturma eğilimleri yüksektir. Kompleksleşme, N-CS-NH-CO-Ph şelatlayıcı gurubunda altılı şelat halkası oluşturarak olur[34-36].

Dialkil benzoiltiyörelerin organik çözücülerde hazırlanan çözeltileri normal şartlarda tamamiyle kararlıdır, bu nedenle çalışmak kolaydır. Bunun yanısıra, pH'ye bağlı çöktürme ve ekstraksiyon için dialkil-benzoiltiyöreler mükemmel bir reaktif grubudur[37-39].

Bu yüzden analitik kimyada N-benzoiltiyöreler ekstraksiyon, ayırma ve kromatografik analizde kullanılmaktadırlar. Son zamanlarda gaz kromatografisinde kompleksleşme için N-benzoiltiyöre şelat yapıcı gruplar silika sorbentine kimyasal olarak bağlanarak kullanılmaktadırlar.

1.9 Amaç

Ayırma yöntemlerinden biri olan ekstraksiyon işlemini kullanarak ortamdaki metallerin ayrılabilceği düşüncesiyle, bazı geçiş metallerinin katı-sıvı ekstraksiyonu amaçlandı.

Bu çalışmada N, N-dibutil- N'- benzoiltiyöre (DBBT) ligandının Co, Ni, Cd ve Pb gibi geçiş elementleri ile oluşturduğu komplekslerin, katı-sıvı ekstraksiyonlarının incelenmesi planlandı. Bu amaçla önce DBBT ligandı, literatüre uygun olarak sentezlenerek yapısal karakterizasyonunun belirlenmesi sağlandı. (e.n., IR ve UV absorpsiyon bandları)

Oluşturulan komplekslerin pH, ligand miktarı, katı çözücü miktarı, katı çözücü türü, ekstraksiyon sıcaklığı, karıştırma süresi ve sulu faz hacminin kontrolü gibi optimizasyon çalışmalarının yapılması planlandı.

Geliştirilen yöntemin uygulanabilirliği sentetik çözeltiler ve gerçek örnekler (doğu mantarı ve sediment) ile kontrol edilmesi hedeflendi.

2. ARAÇLAR ve YÖNTEM

2.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Tüm stok ve ara stok çalışma çözeltilerinin hazırlanmasında bidestile su kullanılmıştır. Anyonlarla ilgili girişim çalışmalarında anyonların sodyum ve potasyum tuzları kullanılmıştır.

Parafin (e.n. 70-71⁰C), Naftalin (e.n. 80⁰C) ve Bifenil (e.n. 75⁰C) başka bir saflaştırma işlemi yapılmadan, olduğu gibi kullanılmıştır.

Kobalt (II) Nitrat $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (Merck)

Nikel (II) Nitrat $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck)

Kadmiyum (II) Nitrat $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Merck)

Kurşun (II) Nitrat $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (Merck)

Hidroklorik asit HCl (Carlo ERBA, %35 d=1,184 g/mL)

Nitrik asit HNO_3 (Merck, %65 d=1,40 g/mL)

Sodyum Hidroksit NaOH (Merck)

Toluen C_7H_8 (Merck)

Benzen C_6H_6 (Merck)

Kloroform CHCl_3 (Merck)

Etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) (Merck)

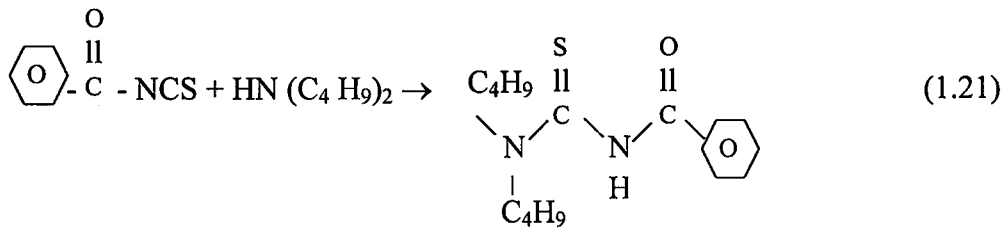
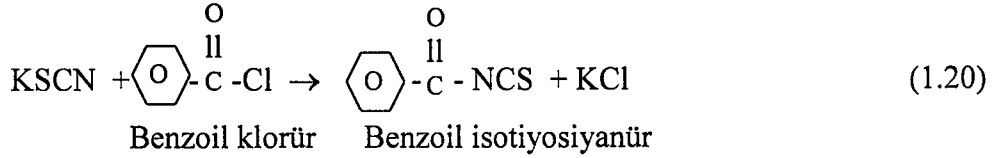
2.2. N,N- dibutil-N'- benzoiltiyo ürenin (DBBT) Sentezi

0,1 mol potasyum tiyosiyonat (Merck) 100 mL'lik susuz aseton (Merck, mavi bant) içinde geri soğutucuda karıştırılarak ve ısıtılarak çözüldü.

Isıtma işlemi durdurulduktan sonra oda sıcaklığında 0,1 mol benzoilkorür karışıma damla damla karıştırılarak eklendi. Karışım oda sıcaklığında 30 dakika karıştırıldı. Oluşan potasyum klorür çökeleği süzüldü ve portakal renkli süzüntü 0,1 mol dibutilamin ile reaksiyona sokuldu. Reaksiyon karışımı buz ile soğutulmuş 1M

HCl çözeltisinde kristallendirildi ve karışım süzüldü. Çökelek etil alkol ile tekrar kristallendirildi.

Eşitlik 1.20 ve 1.21 de sentezlenen DBBT'nin reaksiyon adımları verilmiştir.



2.3 Kullanılan Çözeltiler

Co (NO₃)₂ · 10 H₂O Çözeltisinin Hazırlanması

0,4938 g Co(NO₃)₂·10H₂O (Merck) tartılıp, 100 mL bidestile suda çözülerek 1000 mg/L'lik Co(II) ana stok çözeltisi hazırlanmıştır. Ana stoktan 500, 250, 100 mg/L'lik Co(II) ara stok çözeltileri hazırlanmıştır.

Ni (NO₃)₂ · 6H₂O Çözeltisinin Hazırlanması

0,4953 g Ni (NO₃)₂ · 6H₂O (Merck) tartılıp 100 mL saf suda çözülerek ana stok çözeltisi hazırlanmıştır. Ana stoktan 500, 250, 100 mg/L' lik Ni(II) ara stok çözeltileri hazırlanmıştır.

Pb (NO₃) Çözeltisinin Hazırlanması

0,1598 g Pb (NO₃)₂ (Merck) tartılıp 100 mL saf suda çözülerek 1000 mg/L'lik Pb(II) ana stok çözeltisi hazırlanmıştır. Ana stoktan 500, 250, 100 mg/L'lik Pb(II) ara stok çözeltileri hazırlanmıştır.

Cd (NO₃)₂. 4 H₂O Çözeltisinin Hazırlanması

0,2744 g. Cd (NO₃)₂. 4H₂O (Merck) tartılıp 100 mL'ye seyreltilmiş ve ana stok çözelti hazırlanmıştır. Ana stoktan 500, 250, 100 mg/L'lik Cd(II) ara stok çözeltileri hazırlanmıştır.

0,1 M NaOH Çözeltisinin Hazırlanması

pH ayarında kullanılmak üzere hazırlanan çözelti için 0,4 g NaOH (Merck) tartılarak 100 mL'ye bidestile su ile seyreltilmiştir.

0,1 M HCl Çözeltisinin Hazırlanması

pH ayarında kullanılmak üzere 0,11 mL HCl (%35 d=1,184 g/mL) alınarak bidestile su ile seyreltip 100 mL'ye tamamlanarak 0.1 M HCl çözeltisi hazırlanmıştır.

% 9 HCl Çözeltisinin Hazırlanması

Mantar örneğinde kullanılmak üzere , 0,97 mL HCl (%35 d=1,184 g/mL) alınarak litreye bidestile su 100 mL'ye tamamlanarak % 9'luk HCl çözeltisi hazırlanmıştır.

1.25 M HNO₃ Çözeltisinin Hazırlanması

Yoğunluğu 1.40 g/mL olan % 65'lik derişik HNO₃'den (63.01 g/mol) 8.7 mL alınıp, 100 mL'ye bidestile su ile tamamlanarak 1.25 M HNO₃ çözeltisi hazırlanmıştır.

2.5 M HNO₃ Çözeltisinin Hazırlanması

Yoğunluğu 1.40 g/mL olan % 65'lik derişik HNO₃'den (63.01 g/mol) 17.3 mL alınıp, 100 mL'ye bidestile su ile tamamlanarak 1.25 M HNO₃ çözeltisi hazırlanmıştır.

2.4 Kullanılan Aletler

2.4.1 Atomik Absorpsiyon Spektrofotometre (AAS)

Üretici firma tarafından önerilen çalışma şartlarında element tayinleri yapılmıştır (Tablo 2.1). Ölçümler Pyeunicam 929 model alev AAS ile yapılmıştır. Oyuk katod lamba ile hava-asetilen alevinde çalışılmıştır. Dötryum (2 cmh) düzeltmesi çalışılan her bir element için yapılmıştır.

Tablo 2.1 Atomik Absorpsiyon spektrofotometresinin aletsel çalışma şartları.

Metal	Işık Kaynağı	Akım (mA)	λ (nm)	Slit genişliği (nm)	Atomlaştırıcı
Cd	HCL*	3	228.8	0.5	Hava-Asetilen
Co	HCL*	6	240.7	0.2	Hava-Asetilen
Ni	HCL*	5	232.0	0.2	Hava-Asetilen
Pb	HCL*	4	217.0	0.5	Hava-Asetilen

*HCL: Oyuk katod lambası.

2.4.2 pH Metre

Metrohm 691 model pH-metre ile pH ölçümleri yapılmıştır. Ölçüm aralığı 0-14 ve duyarlılığı $\pm 0,01$ dir.

2.4.3 Çalkalayıcı Su Banyosu

WBU 45 Mdel Memmert çalkalayıcı termostatik, çelik hazneli, zaman ayarı 1-1500 dakika, sıcaklık oda sıcaklığı ile 80 °C aralığında, 10-200 rpm hız aralığında çalışan su banyosu ile sabit sıcaklıkta karıştırma işlemi yapılmıştır.

2.4.4 UV Görünür Spektrofotometre

Çift ışık yollu Varian model Cary 1E UV-görünür spektrofotometresi ile absorbans ölçümleri yapılmıştır. Çift ışık yolu. Dalga boyu aralığı 190-900 nm, doğruluğu $\pm 0,2$ nm, tekrarlanabilirliği $\pm 0,04$ nm dir. Fotometrik ölçüm aralığı $\pm 3,5$ absorbans, transmittans aralığı 0,00-100,00 dir.

2.4.5 FT-IR Spektrometresi

DBBT'nin FTIR spektrumu Perkin Elmer BX2 FTIR spektrometresi ile 4000-400 cm^{-1} aralığında ölçülmüştür. Disk hazırlamada spektroskopik kalitede potasyum bromür kullanılmıştır.

2.4.6 Elektronik Terazi

Tartımlarda Shimadzu libror AEG-220 model elektronik terazi kullanılmıştır. Tartım kapasitesi 220g, duyarlılık 0,1 mg, standart sapması $\leq 0,1$ mg dir.

2.5 Örneklerin Hazırlanması

Mantarlar: Örnekten tüm yabancı maddeler giderildikten sonra, çürümeyi önlemek için 50 °C de 24 saat kurutulup, daha sonra havanda elle dövülerek ezildiler.

1 g kuru örnek 450 °C de platin kroze içinde 4 saat ısıtılmıştır. Daha sonra soğutulup 2-3 mL derişik HCl içinde 1saat ısıtıcıda ısıtılmıştır. En sonunda birkaç

damla bidestile su eklenerek 50 mL'lik balon jöjeye aktarılarak işaretili yere kadar seyreltilmiştir. Yöntemde belirtildiği şekilde metal tayini yapılmıştır.

Sediment: Standart örnek, (her 100 g sedimente 3 mL %9'luk HCl gelecek şekilde) 50 mL'lik polietilen beher içinde 3 saat boyunca 100⁰C'de ekstrakte edilmiştir. Soğutmadan sonra, 50 mL hacime bidestile su ile seyreltilmiştir. Co, Cd, Ni ve Pb yöntemde belirtildiği şekilde tayin edilmiştir.

2.6 Yapısal Karakterizasyon

DBBT'nin yapısal karakterizasyonu infrared ve UV spektrometri yöntemleri ile incelenmiştir.

2.6.1 İnfrared Spektrofotometresi ile Analiz

DBBT'nin yapısal karakterizasyonu Perkin-Elmer BX2 model FT-IR spektrometresi ile 4000-400 cm⁻¹ aralığında grup ve parmak izi bölgesi frekansları taranarak yapılmıştır. 1 mg çok iyi öğütölmüş kuru örnek 150 mg kuru potasyum bromür ile agat havanda iyice karıştırılmıştır. Karışım daha sonra preslenmiştir ve spektrumu alınmıştır.

2.6.2 UV-Görünür Spektrofotometresi ile Analiz

DBBT'nin karakteristik absorpsiyon bandlarının analizi Cary 1E UV görünür spektrofotometresi ile 190-900 nm aralığında 10 mm'lik kuartz hücreler kullanılarak yapılmıştır. Ligandın alkol, kloroform, benzen ve toluen çözücöleri ile olan spektrumları alınmıştır.

2.7 Ekstraksiyon İşlemi

2,0-2.0x10² µg derişimde hazırlanmış Ni²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺ ve Co²⁺ metal çözeltileri sulu faz hacmi 20 mL olacak şekilde 0,2 M DBBT çözeltilisinden 2,5 mL ilave edilerek, pH=5'e 0.1 M NaOH çözeltilisi kullanılarak ayarlanmıştır. 0,5 g

parafin ilavesinden sonra $65 \pm 0,5$ °C'ye ısıtılmış çalkalayıcı su banyosunda 3-4 dakika tutulmuştur. Oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra süzölmüştür.

Ni^{2+} , Cd^{2+} ve Pb^{2+} 'nin geri ekstraksiyonu için katı faz 1,25 M. HNO_3 ve Co^{2+} iyonu için 2.50 M HNO_3 ilave edilerek $72 \pm 0,5$ °C'ye ısıtılmış çalkalayıcı su banyosunda 5 dakika bekletilmiştir. Böylece geri ekstrakte edilmiş olan asidik metal iyonu çözeltisinin Alevli Atomik Absorbsiyon Spektrometre (FAAS) ile okuması yapılmıştır.

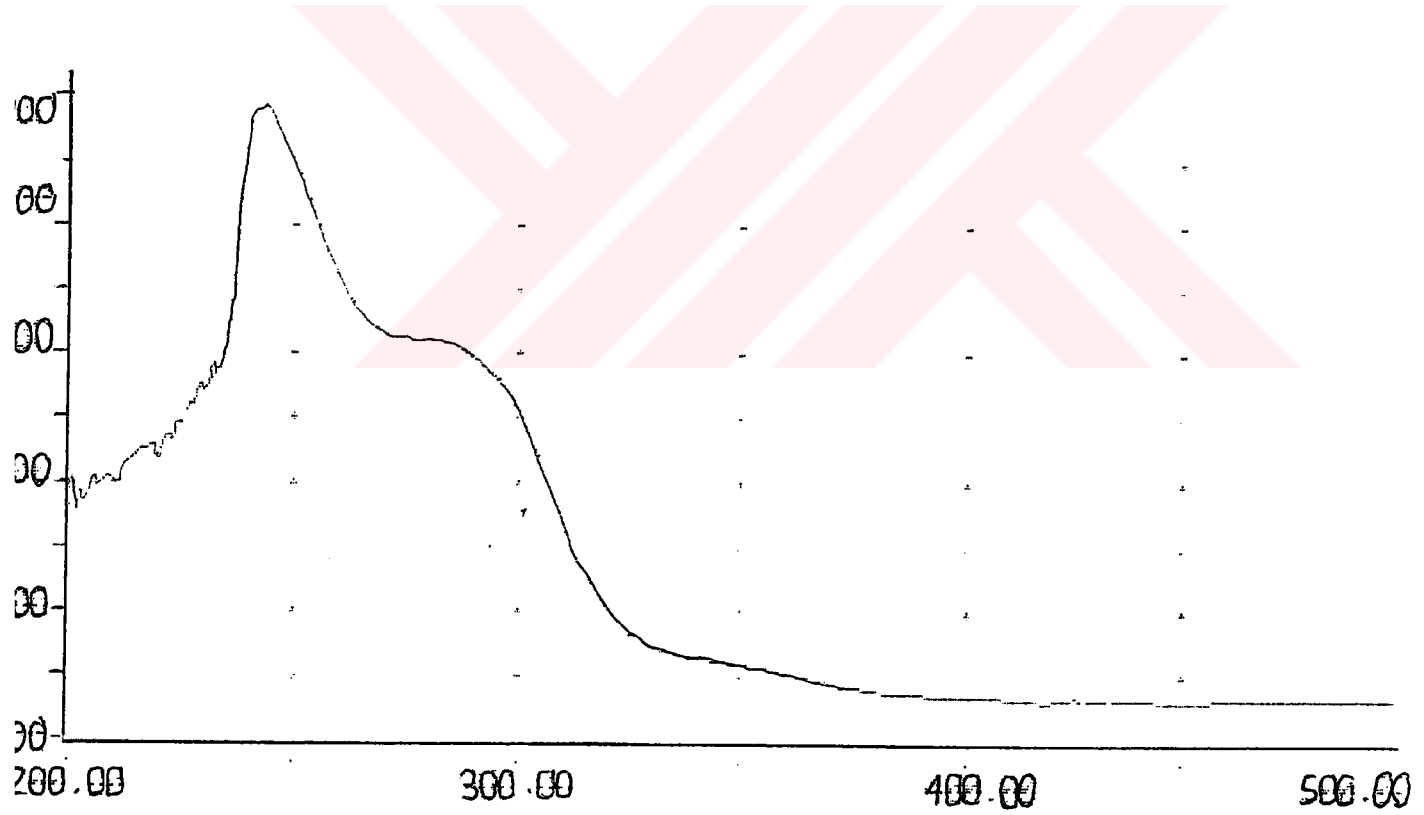


3. BULGULAR

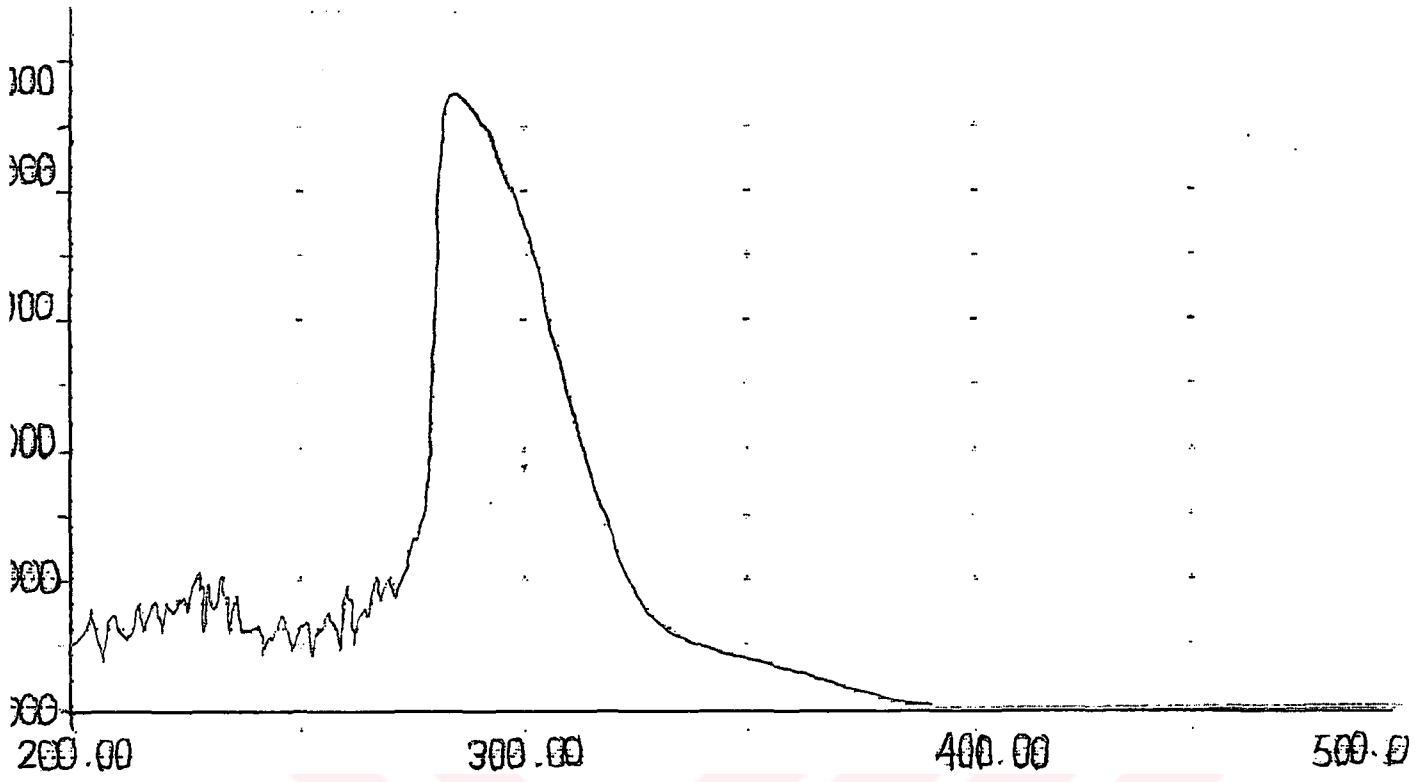
3.1 Ligandın Karakterizasyonu

Erime noktasının 92,3 °C arasında olduğu bulunmuştur.

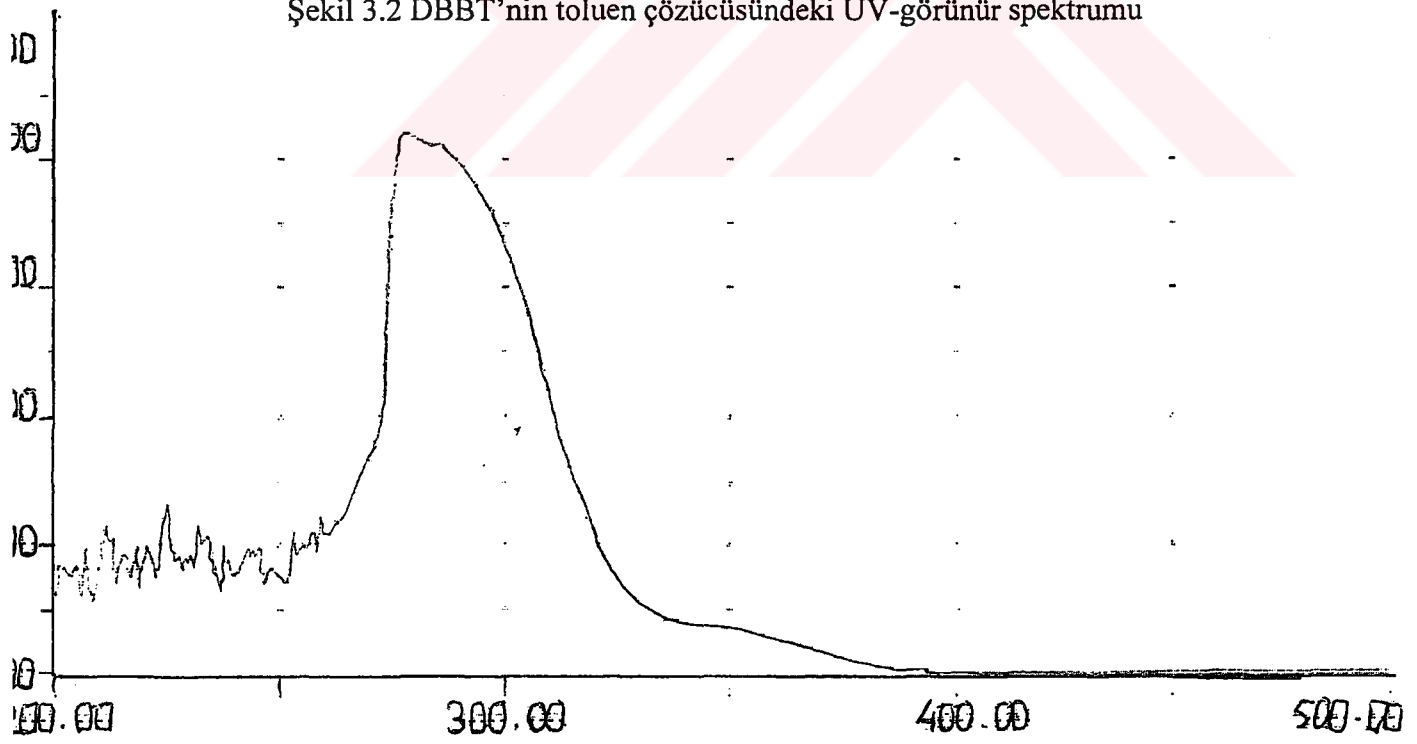
UV-Görünür bölge absorpsiyon spektrumu kloroform, toluen, benzen ve etanol ortamında ayrı ayrı alınarak Şekil 3.1, 3.2, 3.3 ve 3.4'de sunulmuştur. Kloroform ve etanolde ikişer pik, benzen ve toluen ortamında ise tek pik gözlenmiştir. Pik değerleri; etanolde 237 nm ve 279 nm, kloroformda 243 nm ve 280 nm, toluende 284 nm ve benzende 277 nm olarak belirlenmiştir. Şekil 3.6, 3.7, 3.8 ve 3.9'da DBBT'nin sırasıyla kloroform, toluen, benzen ve etanol çözücü ortamlarındaki kalibrasyon eğrileri verilmiştir. Şekil 3.5'de DBBT'nin KBr ile alınan İnfrared spektrumu verilmiştir.



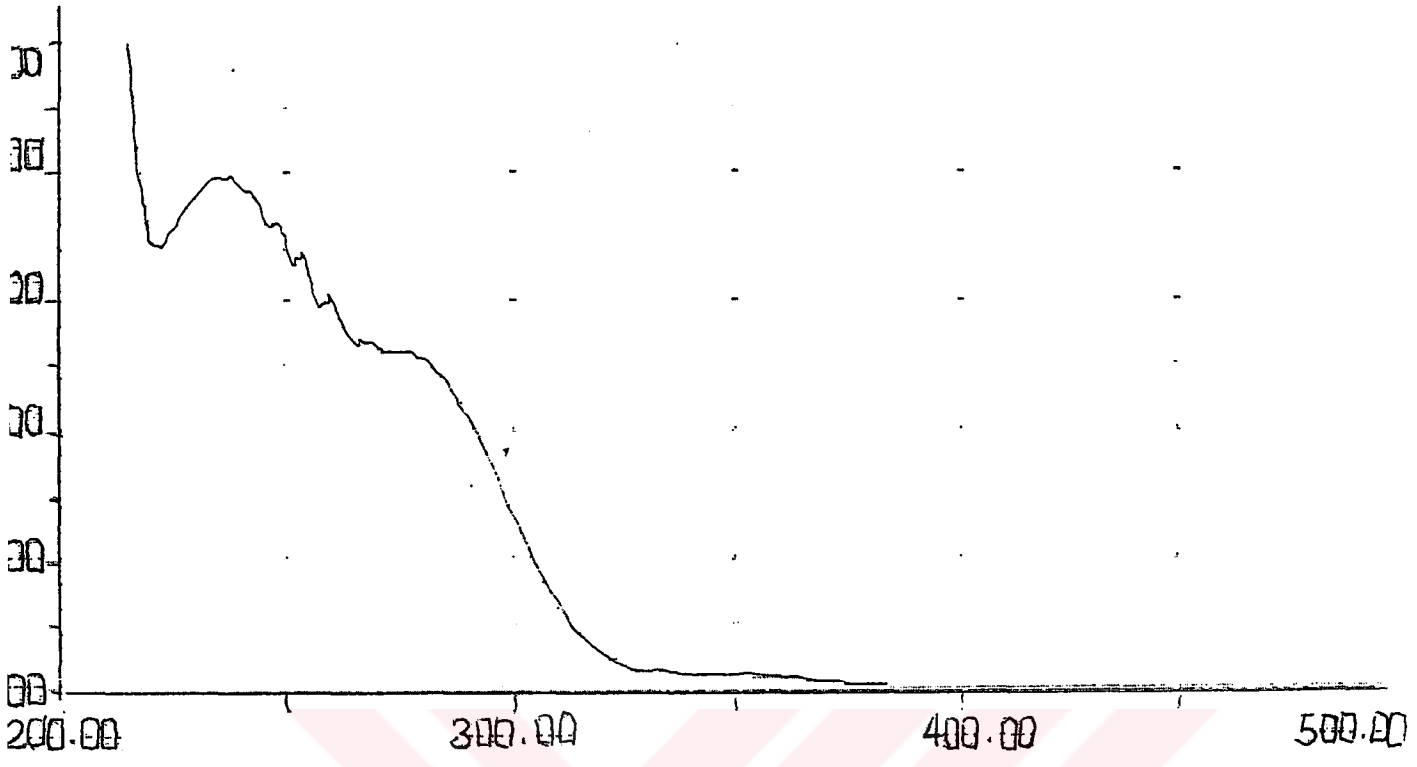
Şekil 3.1 DBBT'nin kloroform çözücüsündeki UV-görünür spektrumu



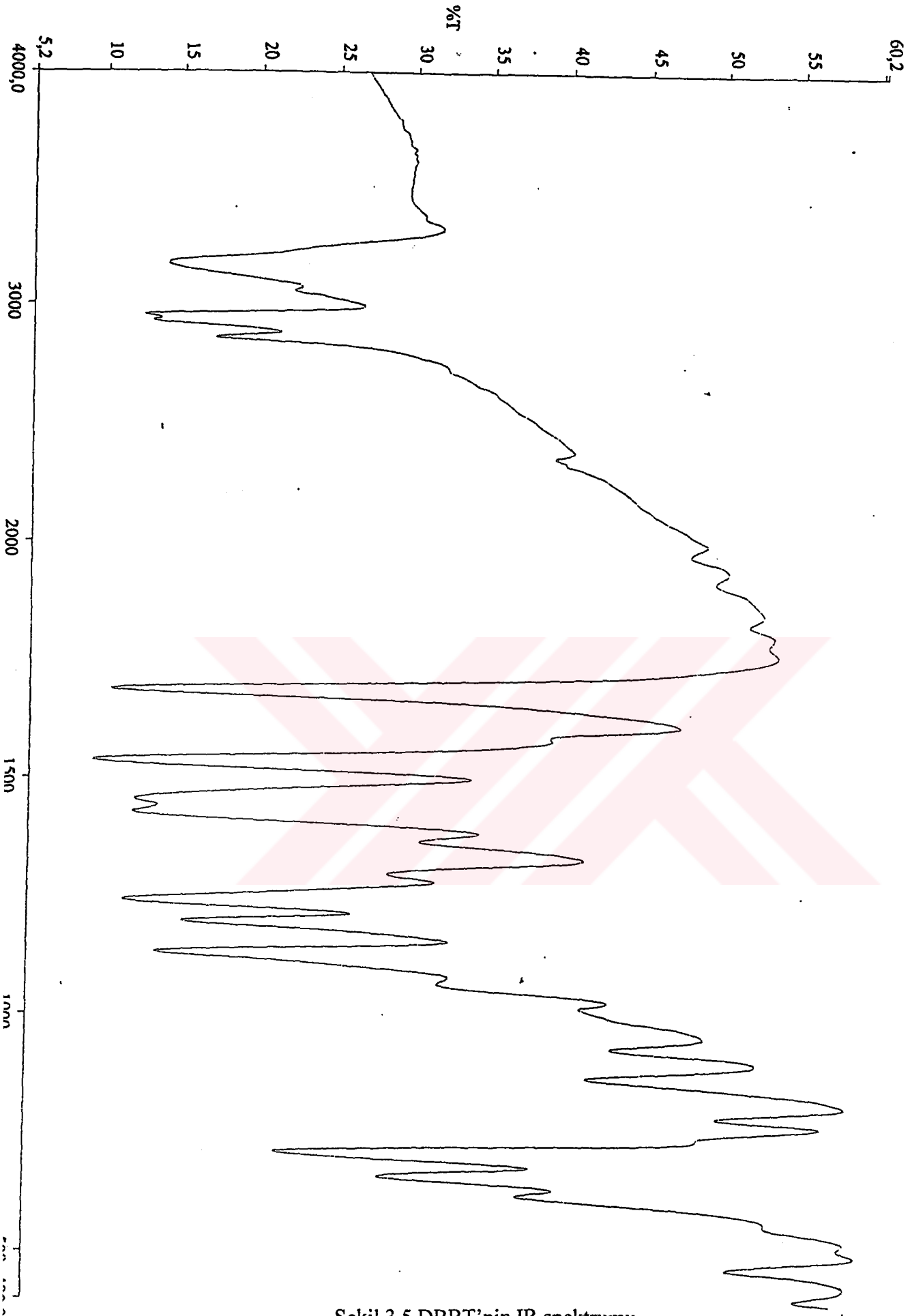
Şekil 3.2 DBBT'nin toluen çözücüsündeki UV-görünür spektrumu



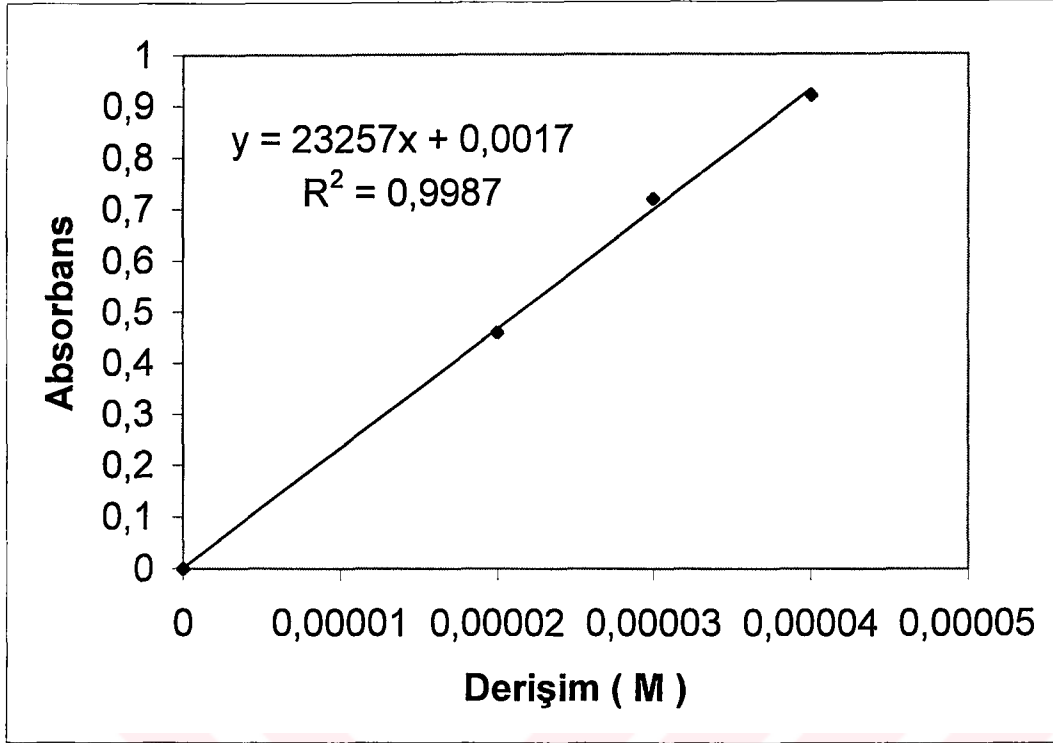
Şekil 3.3 DBBT'nin benzen çözücüsündeki UV-görünür spektrumu



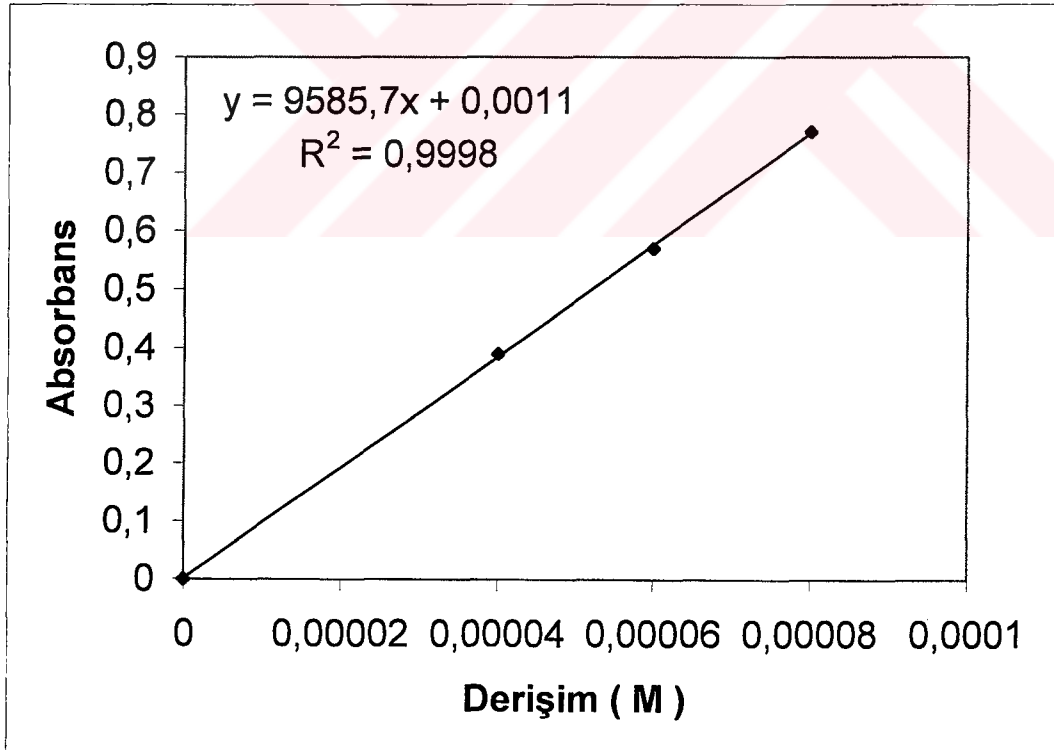
Şekil 3.4 DBBT'nin etanol çözücüsündeki UV-görünür spektrumu



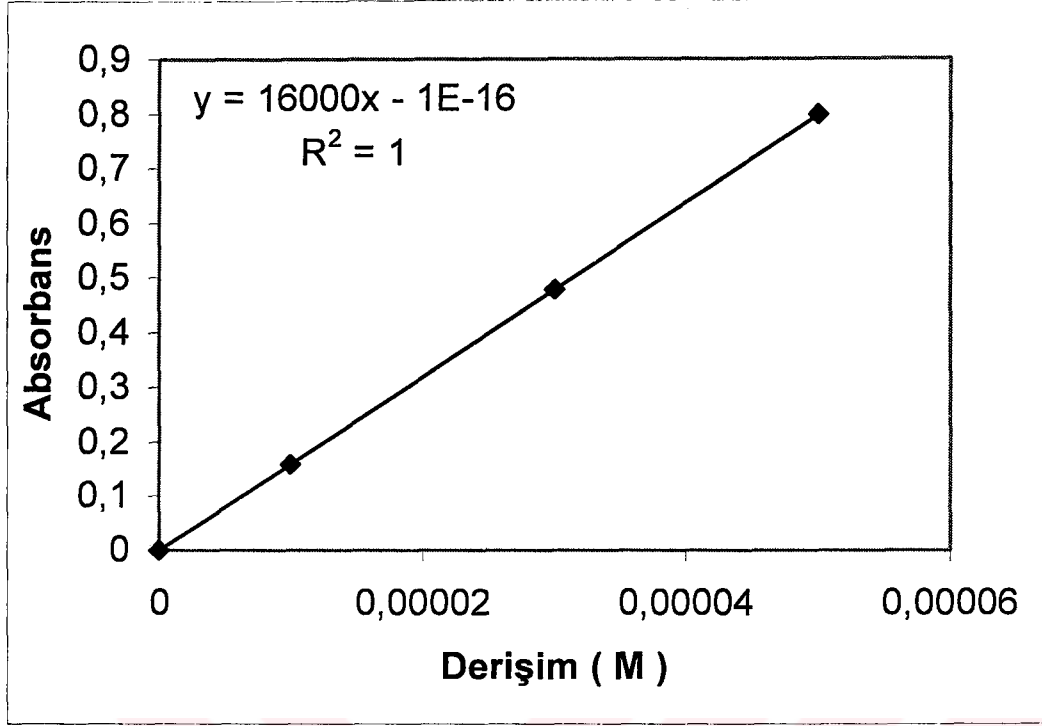
Şekil 3.5 DBBT'nin IR spektrumu



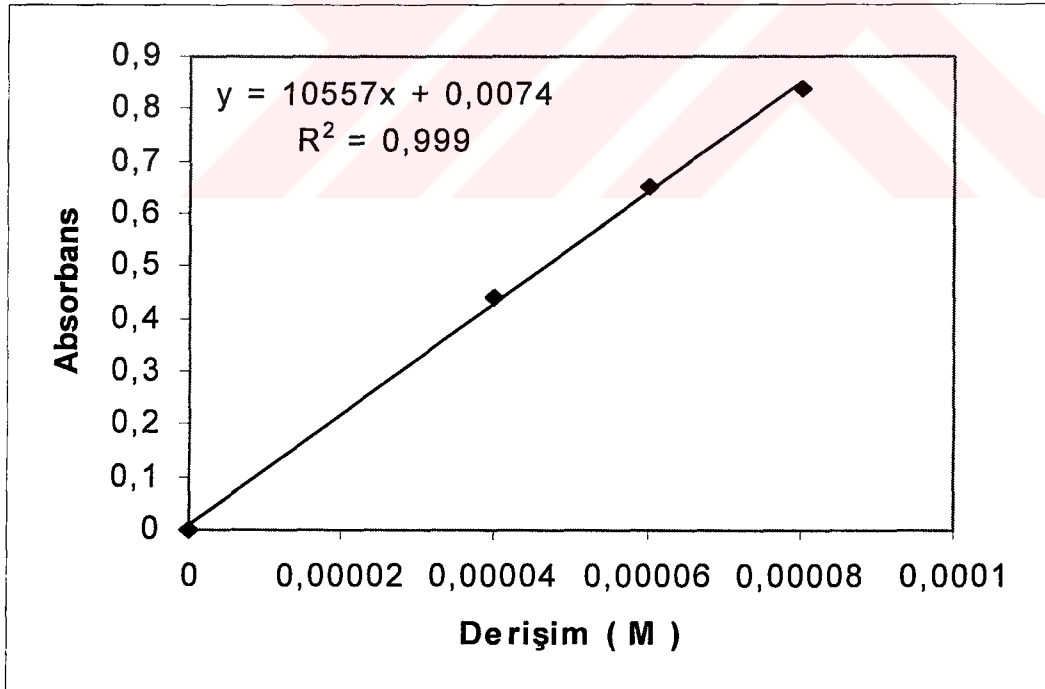
Şekil 3.6 DBBT 'nin kloroform çözücüsündeki kalibrasyon eğrisi.



Şekil 3.7 DBBT 'nin toluen çözücüsündeki kalibrasyon eğrisi.



Şekil 3.8 DBBT'nin benzen çözücüsündeki kalibrasyon eğrisi

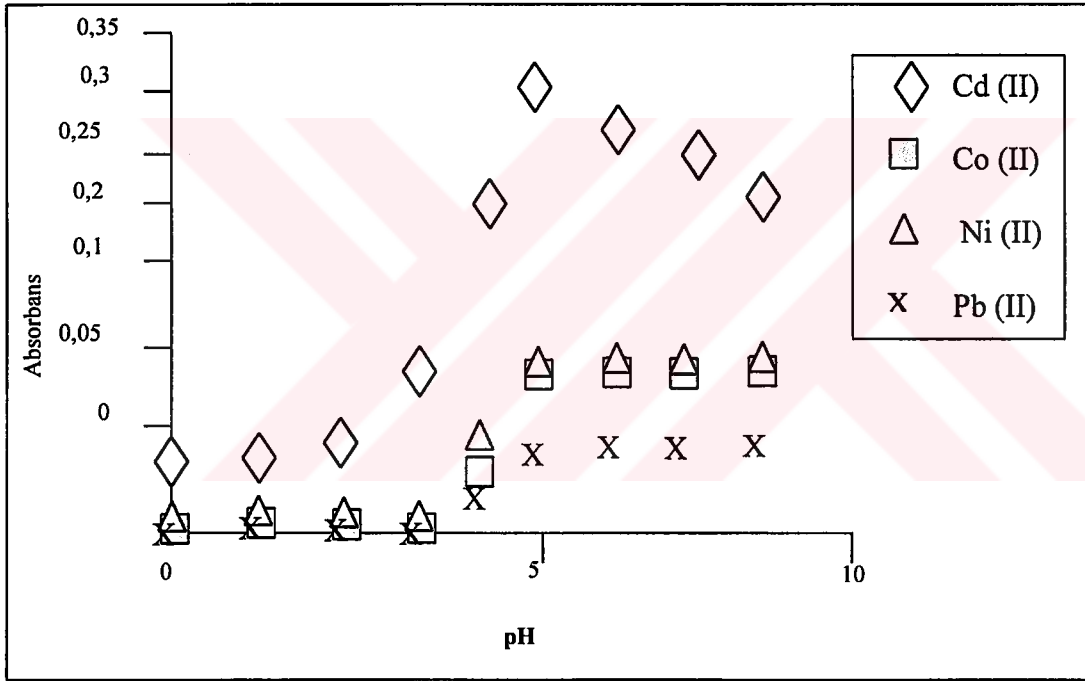


Şekil 3.9 DBBT 'nin etanol çözücüsündeki kalibrasyon eğrisi.

3.2 Ekstraksiyon Yönteminin Optimizasyonu

3.2.1 pH Etkisi

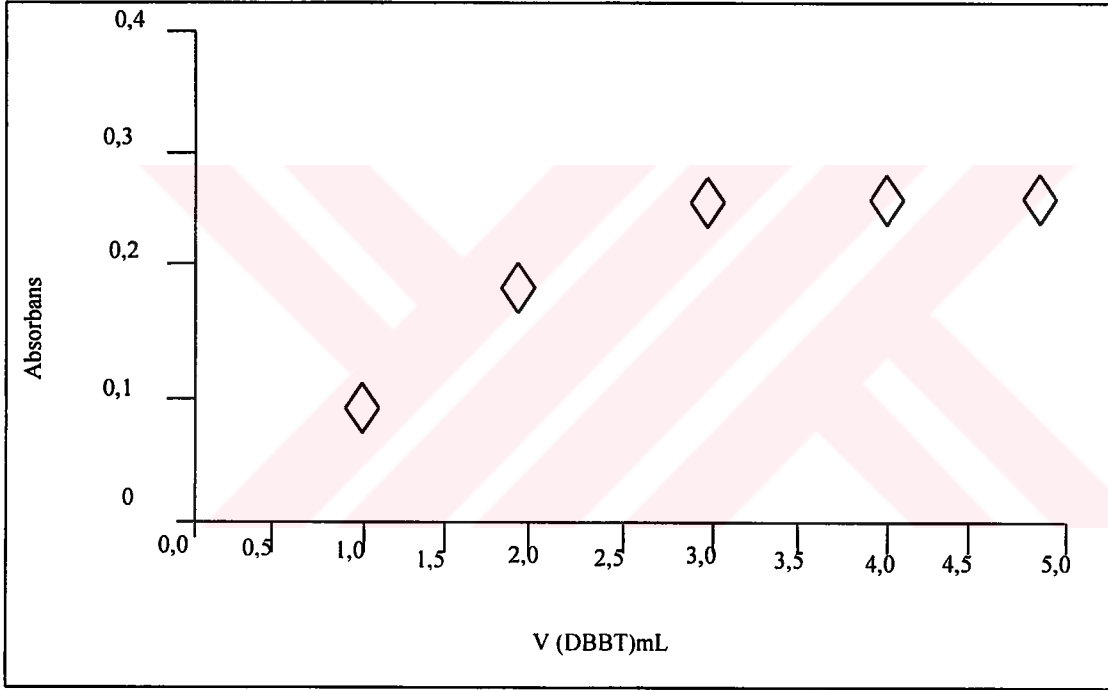
Absorbans üzerinde sulu fazın pH'sının etkisi, 0 ile 8 pH aralığında incelenmiştir. Sonuçlar Şekil 3.10'da gösterilmektedir. Co(II), Cd(II), Ni(II) ve Pb(II) iyonlarının DBBT komplekslerinin parafin ortamında katı-sıvı ekstraksiyonu pH 5-7 arasında nicel olarak sağlanmıştır. pH<5 olduğunda Cd(II), Co(II), Ni(II) ve Pb(II)'nin ekstraksiyon yüzdelerinin hızla düşmekte olduğu görülmüştür.



Şekil 3.10 pH'nin absorbansa etkisi. Cd (II), Co (II), Ni (II) ve Pb (II), 1 μg /mL , 0.1 M DBBT, 1000 mg parafin, $V_{\text{aq}}=20$ mL

3.2.2 DBBT Derişiminin Etkisi

pH 5,5'de sabit tutulduğunda ve 1 gram parafin ortamında, 0,1 M alkollü DBBT çözeltisinin miktarı 0,25 den 5 mL'ye kadar çeşitlendirildiğinde, incelenen bütün elementler için absorbands değeri yükselmiştir. 0,1 M DBBT'nin hacmi 2 mL'nin üzerinde atırıldığında, absorbands sabit kalmaktadır. Çalışılan tüm elementlerle aynı sonuçlar elde edildiğinden Cd(II) örnek olarak seçilip Şekil 3.11'de sunulmuştur. Bu nedenle, DBBT'nin başlangıç derişimi daha sonra yapılan deneylerde 0.1 M olarak alınmıştır.

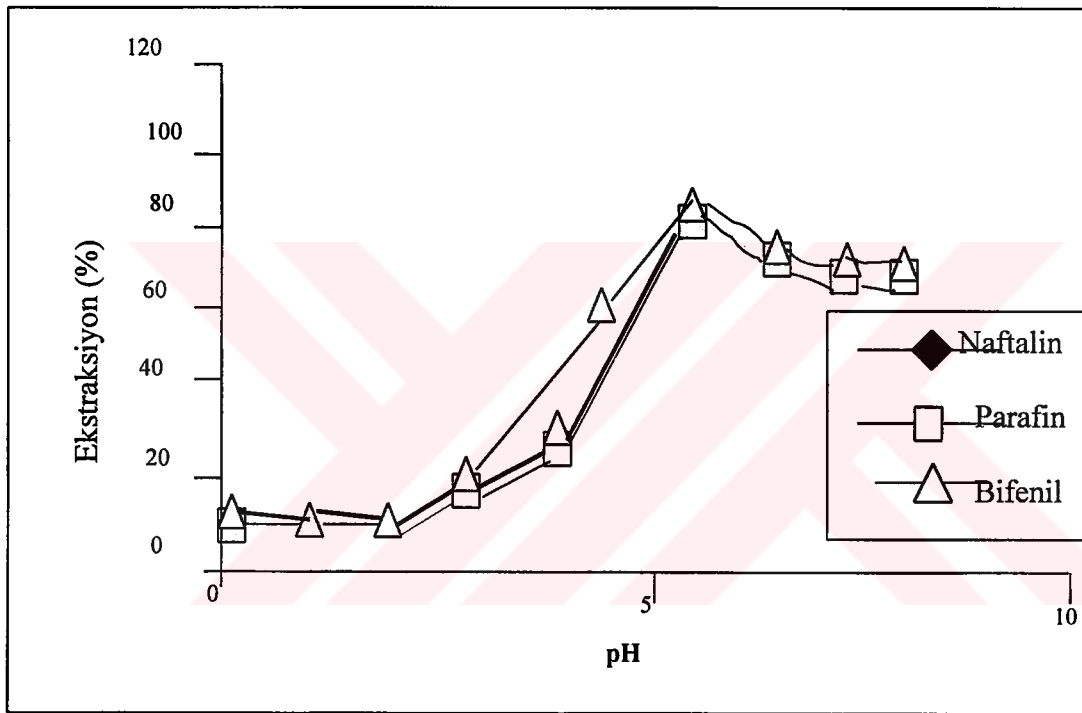


Şekil 3.11 DBBT derişiminin absorbands üzerine etkisi Cd (II), 1 μ g /mL , pH=5.5, 1000 mg parafin, V_{aq} =20 mL

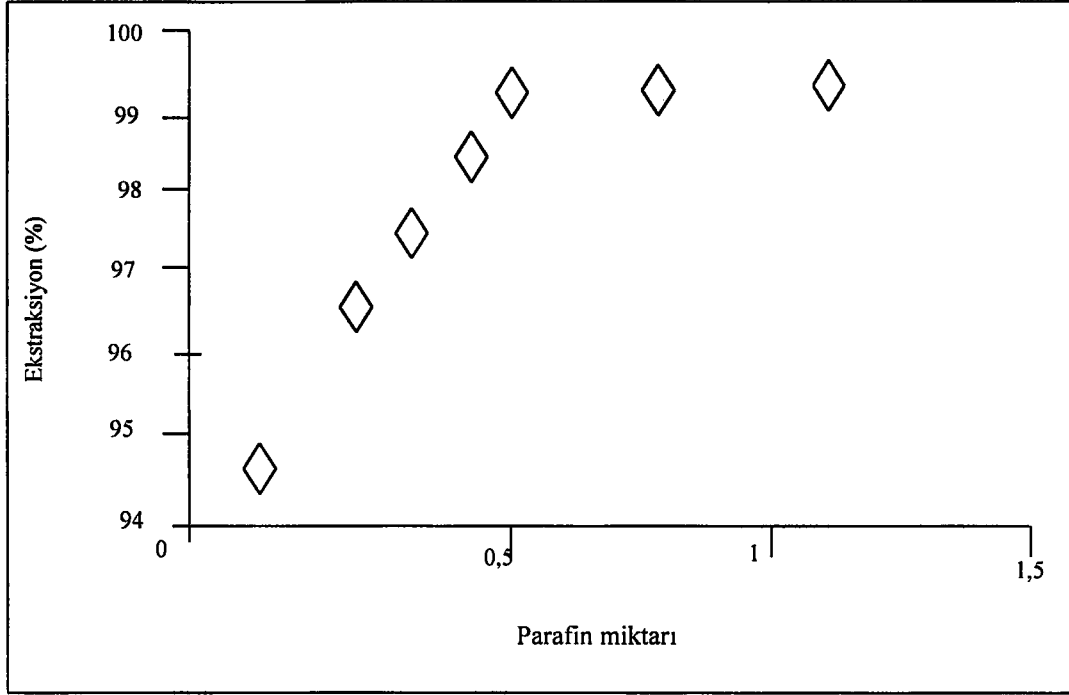
3.2.3 Katı Çözücünün Etkisi

Değişik katı çözücülerin varlığında, sulu fazın pH'sı ayarlanarak % ekstraksiyon ile çözücü miktarı arasındaki ilişki Co(II), Cd(II), Ni(II) ve Pb(II) iyonları için incelenmiştir (Şekil 3.12). Bifenil ve naftalin ile yapılan

ekstraksiyonlar daha iyi olmasına rağmen, düşük fiyat ve insan sağlığına daha az bir zehirleyici etkisi olduğu için parafin çözücüler arasında en iyisidir. Diluent olarak parafin kullanıldığında emisyonu yol açmadan, hızlı faz ayırması sağlanmaktadır. Parafin kullanılarak yapılan % ekstraksiyon sonuçları Şekil 3.13’de verilmiştir. Optimum pH değerinde ve diğer parametreler sabit tutulduğunda, parafin miktarı 0.1 ile 2 gram arasında kontrol edilmiştir. Çalışılan bütün metallerde maksimum ekstraksiyona ulaşılmıştır.



Şekil 3.12 Değişik katı diluentler kullanılarak sulu faz pH'ına karşı ekstraksiyon yüzdesi grafikleri. Cd(II) $\mu\text{g/mL}$, 0.1 M DBBT, 1000 mg katı diluent $V_{\text{aq}}=20$

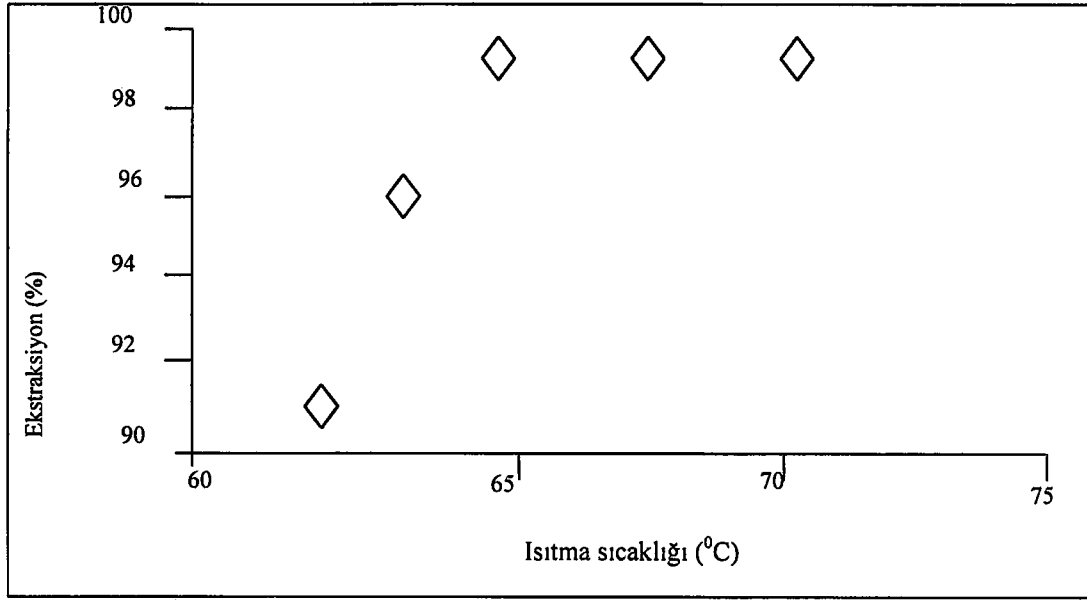


Şekil 3.13 Parafin miktarının ekstraksiyon yüzdesine etkisi Cd(II) 1 μ g/ml, 0.025 M DBBT, pH 5, V_{aq} =20 ml.

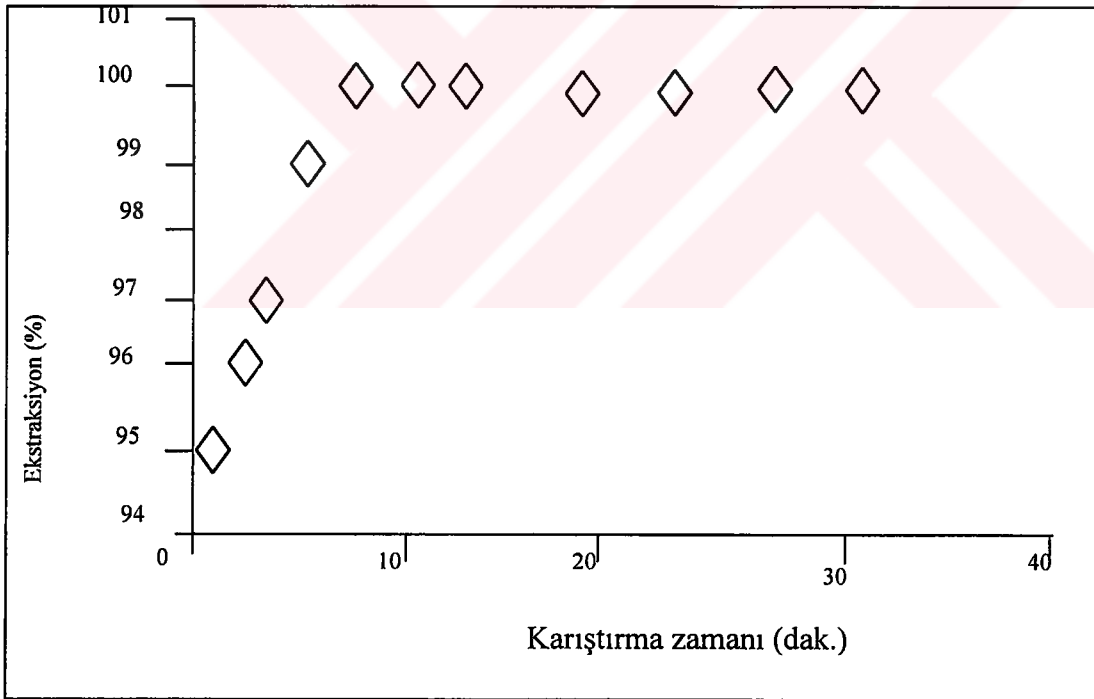
3.2.4 Isıtma ve Karıştırma Zamanının Etkisi

Pb(II), Cd(II), Co(II) ve Ni(II)-DBBT komplekslerin ekstraksiyonlarının sıcaklık ile değişimi incelenmiştir. Bu amaçla 62 ile 70°C aralığında 5 değişik sıcaklıkta, karıştırma süresi 20 dakikada sabit tutularak çalışılmıştır (Şekil 3.14). 65°C ve üzerinde maksimum ekstraksiyona ulaşılmıştır.

Optimum ekstraksiyon sıcaklığının belirlenmesinden sonra maksimum ekstraksiyon için gerekli karıştırma süresi kontrol edilmiştir(Şekil 3.15). 2-40 dakika arasında 10 değişik süre için yapılan deneyler sonucunda, maksimum ekstraksiyona 8-10 dakika içinde varıldığı belirlenmiştir.



Şekil 3.14 Isıtma sıcaklığının ekstraksiyon yüzdesi üzerine etkisi. Cd(II) 1 μ g/ml, pH 5, 0.025 M DBBT, 500 mg parafin, $V_{aq}=20$ ml.



Şekil 3.15 Karıştırma zamanının ekstraksiyon yüzdesi üzerine etkisi. Pb(II)1 μ g/mL, pH 5,5 , 0.1 M DBBT, 500 mg parafin, $V_{aq} = 20$ mL, ısıtma sıcaklığı = 65 $^{\circ}$ C

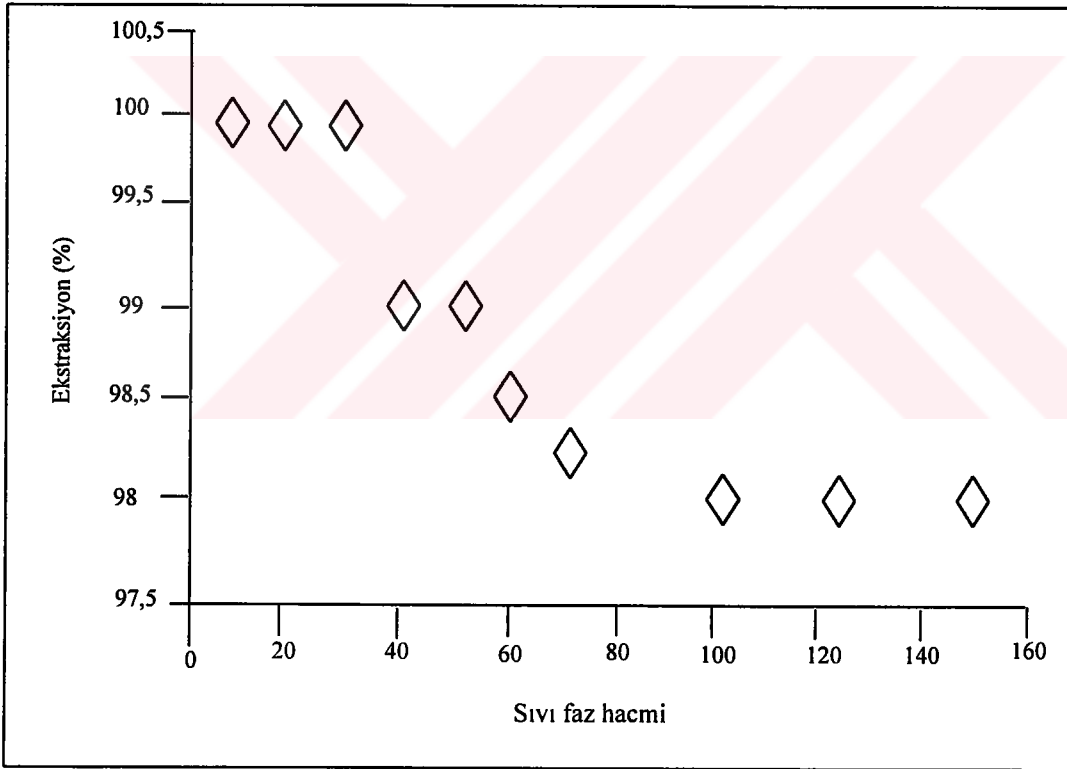
Isıtma 62 $^{\circ}$ C ile 70 $^{\circ}$ C arasında yapılmış ve 65 $^{\circ}$ C 'den sonra ekstraksiyon yüzdesinin sabit kaldığı görülmüştür. Bu nedenle daha sonra yapılan çalışmalar 65 $^{\circ}$ C'de yapılmıştır.

3.2.5 Geri Ekstraksiyon

Parafin fazında kompleks yapıdaki metal iyonları HNO₃ çözeltisi ile tekrar sulu faza alınmıştır. Optimum asit derişimini belirlemek için, 20mL lik sabit hacimde 0,2-3,0 M arasında değişen HNO₃ çözeltileri kullanılmıştır. Pb(II), Ni(II) ve Cd(II) iyonları için 1,25 M HNO₃ ve Co(II) için ise 2,0 M HNO₃ çözeltisi yeterli olmuştur.

3.2.6 Sıvı Faz Hacminin Ekstraksiyon Yüzdesi Üzerine Etkisi

Sulu fazın hacmi 10 ile 150 mL arasında değiştirildiğinde, nicel ekstraksiyonu 80 mL'ye kadar %98 oranında sağlanmıştır. İncelenen elementlerden Ni(II) ile elde edilen sonuçları Şekil 3.16 da gösterilmiştir.



Şekil 3.16 Sıvı faz hacminin ekstraksiyon yüzdesi üzerine etkisi. Ni(II) 1 µg/mL pH 5, 0,025 M DBBT, 500 mg parafin, V (geri ekstraksiyon) =20 mL

3.3 Yabancı İyonların Etkisi

Pb(II), Co(II), Ni(II) ve Cd(II) iyonlarının tayininde, yabancı iyonların etkisinin belirlenmesinde yabancı iyonun araştırılan iyona oranı en fazla (w/w olarak) 1000 olarak alınmıştır.

Çalışılan iyonlar için tolerans değerleri Tablo 3.1 de verilmiştir. NO_3^- , Cl^- , SCN^- ve tartarat iyonlarının 20 ppm.'e kadar girişime neden olmadıkları görülmüştür. Cr(III), Hg(II), Zn(II), Fe(III) ve sitrat iyonları için tolerans limiti 0,5-2,0 ppm aralığında bulunmuştur. Çalışılan elementlerin birbirlerine karşı girişim etkileri kontrol edilmiştir. İncelenen iyonlardan birinin 20000 ppm 'nin tayininde, diğer her metalin 0,8-1,0 ppm aralığında ± 2 % hataya neden olduğu belirlenmiştir.

Tablo 3.1 Yabancı iyonların etkisi [Co(II), Cd(II), Ni(II) ve Pb(II) = 20 μg]

Yabancı iyon veya tür	Tolerans sınırı (μg)			
	Co(II)	Cd(II)	Ni(II)	Pb(II)
Cl^- , tartarat, SCN^- , NO_3^-	20000	20000	20000	20000
CO_3^{2-}	5000	3000	5000	4000
SO_4^{2-}	4000	4000	4000	250
I^-	3000	3000	3000	100
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	2000	3000	1500	3000
Sitrat	3000	2500	3000	1000
EDTA	300	250	250	250
Fe(III)	1500	1500	1500	800
Zn(II)	400	400	400	400
Hg(II)	500	500	500	500
Cr(III)	2000	2000	2000	2000
Cu(II)	1500	1500	1500	800
Co(II)	---	1000	1000	900
Cd(II)	1000	---	900	800
Ni(II)	1000	900	---	850
Pb(II)	900	800	850	---

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1 DBBT'nin Karakterizasyonu

DBBT'nin kloroform, toluen, benzen ve etanol ortamındaki UV- absorpsiyon bantları ve molar absorpsiyon katsayıları Tablo 4.1 de verilmiştir.

Tablo 4.1 DBBT'nin UV-absorpsiyon özellikleri

Çözücü	$\lambda_{\max}(\text{nm})$	$\epsilon_{\max} (\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1})$
Kloroform	243-280	23 257
Toluen	284	9 586
Benzen	277	10 557
Etanol	237-279	16 000

Molar absorpsiyon katsayısı en büyük kloroform ortamında elde edilmiştir. Etanol, benzen ve toluen ortamında sırasıyla molar absorpsiyon katsayısı düşmektedir. Maksimum dalga boyu değerleri çözücünün polaritesi arttıkça daha kısa dalga boyuna kaymıştır, bu kayan geçişin $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi olduğunu göstermektedir. DBBT ligandının FT-IR spektrumunda yapısında bulunan karakteristik absorpsiyon bantları N-H, C-H, amid I, amid II ve C-S bantları sırasıyla 3172(3060-2870), 1687, 1537, 1427, 1306 ve 1200 cm^{-1} de yer almaktadır.

4.2 Yöntemin Optimizasyonu

Metal – DBBT komplekslerinin katı- sıvı ekstraksiyonu için geliştirilen yöntemin optimizasyonunda kontrol edilen parametreler, pH, DBBT'nin derişimi, katı organik çözücü seçimi ve miktarı, sıcaklık ve karıştırma süresi ve sulu faz hacminin kontrolü olarak belirlenip, sonuçlar genel olarak Tablo 4.2 de verilmiştir.

Co(II),Cd(II), Ni(II) ve Pb(II) – DBBT komplekslerinin katı – sıvı ekstraksiyonu için en iyi pH aralığı 5 – 7 arasında bulunmuştur. Çalışmalarda optimum pH 5,5 olarak seçilmiştir.

Sulu fazdaki tüm metal iyonlarının DBBT ligandı ile kompleksleşmesi için optimum derişimin 0,5 M olduğu ve ortama 2 mL ve üzeri miktarda eklenmesi gerektiği belirlenmiştir.

Naftalin, bifenil ve parafin çözücülerinin üçü de kullanılabilir olmasına karşın bu çalışmada parafin diğerlerine oranla daha çevreci olması ve daha düşük sıcaklıkta çalışma olanağı verdiğinden tercih edilmiştir. 0,5 g ve daha fazla miktarda parafin kullanıldığında %100 e yakın ekstraksiyon verimi elde edildiğinden, çalışmalarda 0,5 g parafin kullanılmıştır.

Parafinin erime noktasının üzerinde olmak şartı ile 62-75 ° C arasında değişen sürelerde karıştırılarak yapılan ekstraksiyon çalışmalarında 65 ° C de 8 –10 dakikalık karıştırmanın en iyi ekstraksiyon yüzdesini verdiği gözlenmiştir.

Organik katı faza ekstrakte olan metal komplekslerinin nicel analizlerinin alev AAS ile yapılabilmesi için nitrik asit çözeltisi kullanılarak iyonları sulu faza geri alınmışlardır. Sadece Co(II) iyonları için 2.0M HNO₃ çözeltisi gerekmiştir. Diğer üç iyon [Cd(II), Ni(II) ve Pb(II)] için 1,25 M HNO₃ çözeltisi yeterli olmuştur. Burada nitrik asit çözeltisinin hacmi 20 mL olarak alınmıştır.

Sulu metal iyonu çözeltisinin hacmi 80 mL ye kadar artırıldığında ekstraksiyon verimi 100% ile 98,3% arasında değişmiştir. 80 mL den sonra iki faz arasındaki oran arttıkça metal ekstraksiyonunun tamamlanması güçleşmiştir ve buna bağlı olarak da ekstraksiyon yüzdesi azalma eğilimi göstermiştir.

Tablo 4.2 Metal – DBBT komplekslerinin katı – sıvı ekstraksiyonu için optimum deneysel koşullar

pH	5.5
DBBT	0,1 M
Katı çözücü	Parafin
Parafin miktarı	0,5 g
Ekstraksiyon sıcaklığı	65± 0,5 °C
Karıştırma süresi	8 – 10 dakika
Maksimum sulu faz hacmi	80 mL

4.3 Lineer Çalışma Aralığı ve Yöntemin Kesinliği

Bölüm 4.2 de belirtilen optimum koşullar altında, çalışılan her element için lineer çalışma aralığı Tablo 4.3 de verilmiştir. Ayrıca her element için yöntemin tekrarlanabilirliği, 10 paralel olarak beş elementi 1 µg/mL 1.2 derişimler içeren sentetik çözeltiler ile %BSS (Bağıl Standart Sapma) olarak belirlenmiştir ve Tablo 4.3 te verilmiştir.

Tablo 4.3 Lineer çalışma aralığı ve yöntemin kesinliği

Element	Lineer çalışma aralığı (µg/mL)	Kesinlik (BSS)
Ni(II)	0,2 – 6,0	3,9
Cd(II)	0,1 – 2,5	3,1
Co(II)	0,3 – 5,0	3,4
Pb(II)	0,7 – 10,0	5,2

4.4 Yabancı iyonların etkisi

Katı çözücü olarak parafinin seçildiği katı – sıvı ekstraksiyon yöntemi uygulanarak Pb(II), Co(II), Cd(II) ve Ni(II) iyonlarının DBBT şelat yapıştırıcısı ile oluşturdukları metal komplekslerinin ekstraksiyonunda bazı katyon ve anyonların girişim etkileri kontrol edilmiştir. Araştırılan her metal için Tablo 3.1 de verilen her anyon ve katyonun girişim kontrolü tek tek yapılmıştır. Tablo 3.1 de ifade edilen tolerans; analit tayininde \pm % 3'ten daha küçük bir hataya neden olan yabancı iyon etkisidir.

Çalışılan iyonlardan nitrat, klorür tiyosiyonat ve tartarat iyonlarının 20 ppm'e kadar yapılan kontrolde herhangi bir girişimlerinin olmadığı belirlenmiştir.

Tolerans sınırı CO_3^{2-} iyonu için 4 ppm, iyodür iyonu için 3 ppm, okzalit iyonu için 1.5 – 3.0 ppm arasında bulunmuştur. Çalışılan elementlerin birbirlerine karşı girişim etkisi \pm % 2 hata seviyesinde bulunmuştur.

4.5 Uygulamalar

Geliştirilen yöntemi analitik matrislere uygulamak amacı ile sentetik çözeltiler, mantar ve sedimentlerde Co, Ni, Cd, ve Pb tayini yapılmıştır. Tablo 4.4 de geliştirilen yöntem ve AAS ile direkt ölçümde elde edilen sonuçlar yer almaktadır. Her iki yöntemin ortalama sonuçları t – testi ile kontrol edildiğinde ortalamalar arasında önemli bir fark olmadığı belirlenmiştir. Çalışılan örnekler için elde edilen tekrarlanabilirlik te ayrıca memnun edici düzeydedir.

Sonuç olarak, geliştirilen yöntem ile fazlar arası ayırım çok kolay bir şekilde sağlanabilmiştir. Kullanılan ligandın kolay ve ucuz bir şekilde sentezlenmesi, pH seçici olarak kompleksleşme ile ayırmanın sağlanabilmesi, deneysel işlemlerin basitliği ve kısa analiz süresi avantajlarıdır. Ayrıca, fiyatının ucuzluğu, zehirlilik düzeyinin düşük olması, kolay geri kazanımı ile parafin ile katı – sıvı ekstraksiyonu gelecekte daha yaygın olacaktır.

Tablo 4.4 Sentetik karışımlar ve gerçek örneklerde Ni, Cd, Co ve Pb belirlenmesi (n=5)

	Karışım Bileşimi (μg)	Metal (Sunulan yöntem ile) ($x \pm s$)	Metal (Direkt AAS ile) ($x \pm s$)
1	Co(30), Zn(200), Fe(30), Hg(10), Cr(60), Cd(20)	(Co) $30,0 \pm 0,3$ (Cd) $20,5 \pm 0,3$	$29,8 \pm 0,3$ $20,4 \pm 0,3$
2	Cd(5), Ni(40), Pb(40), Hg(15)	(Cd) $5,1 \pm 0,2$ (Ni) $40,1 \pm 0,4$ (Pb) $40,3 \pm 0,4$	$5,2 \pm 0,3$ $40,2 \pm 0,5$ $40,4 \pm 0,5$
3	Cu(160), Cd(20), Pb(30)	(Cd) $20,5 \pm 0,3$ (Pb) $29,7 \pm 0,2$	$20,7 \pm 0,4$ $30,1 \pm 0,2$
	Mantar	ppm	ppm
		(Co) $3,04 \pm 0,08$ (Cd) $0,60 \pm 0,04$ (Ni) $3,5 \pm 0,1$ (Pb) $1,6 \pm 0,3$	$3,1 \pm 0,1$ $0,68 \pm 0,08$ $3,6 \pm 0,2$ $1,9 \pm 0,9$
	Sediment MBS standardı Cu 34 ppm, Zn 103 ppm, Ni 9,8 ppm, Co 6,5 ppm	(Ni) $9,6 \pm 0,4$ (Co) $6,3 \pm 0,4$	$9,9 \pm 0,5$ $6,3 \pm 0,5$

KAYNAKLAR

- [1] Gündüz T., İnrümentel Analiz, Bilge Yayıncılık, 1990, P519-529.
- [2] Tural H., Analitik Kimya, ISBN : 975-483-150-5, Ege Üniversitesi Basımevi, 1992,P 248-252.
- [3] Latien, H.A. , Chemical Analysis, McGrow – Hill Book Company, New York, 1960, P. 483-486, 258-260.
- [4] Skoog, D.A., West D.M., Holler, F.J., Fundamentals of Analytical Chemistry, ISBN : 975-556-025-4 Sounders Collage Publishing, Floridq, 1992, P. 784-785
- [5] Usanmaz, A., Quantitative Analytical Chemistry, METU, Ankara, (1991), p.130-131.
- [6] Greminger, D.C. Burns, G-P., Lynn, S., Hanson, D.N. King, C.J., “Solvent Extraction of phenols. from water, Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev. ”, 21, (1982), 51-54.
- [7] J. Kubova, V. Hanakova, J. Medued, V. Stresko ,Analytica Chimica Acta , 337 (1997) 329-334.
- [8] Lena B. Björklund Cregory M. Morrison, Analytica Chimica Acta ,343 (1997) 259-266 .
- [9] C.C. Arthur and J Pawliszyn, Anal. Chem., 62 (1990) P. 2145.
- [10] J.T. Baker ,“BAKER”- 10 SPE Applications Guide ,Vol.11. p.96-110.
- [11] Krystyna Pyrzynska, Department of Chemistry University of Warsaw Pasteura 1 Accepted April 9, 1998.
- [12] P.C.FALCO, C.M. Legua, A.S. Cabeza, R.P. Serrano, Analyst,7 (1997), 673-677.
- [13] B.A. Rashid, R.J. Briggs, J.N.Hay, D. Stevenson, Analytical Communications, 10(1997), 303-306.
- [14] J.R.Bone, R.M. Smith, Analytical Communcations,12 (1999), 375-377.
- [15] Ruey-an Doong, Chen yu Lee, Analyt,9 (1999), 1287-1289.
- [16] W.M.Mullett, E.P.C. Lai, B. Sellergren, Analytical Communications,6 (1999) 217-220.

- [17] C. Molins-Legua, P. Campins-F.A. Sevilione- Cabeza, M. Pedrabn-Pons, *Analyst*, 4 (1999) 477-482.
- [18] J.B.Truscatt, L.Bromley, P.J.E. Hywel Evans, J. Turner, Ben Fairman, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 4 (1999) , 627-631.
- [19] D.Tsipi, M. Triantafyllou, A. Hiskia, *Analyst*, 4 (1999), 473-475.
- [20] M.Panday, S. Gosain, B. Sahasrabuddhey, K. K. Verna *Analyst*, 11 (1998), 2319-2322.
- [21] V.I Kuznetsov, I.V. Seryakova, Zhur, *Anal, Khim*, 14 (1959) 161
- [22] T. Fujinaga, T. Kuwamoto, E. Nagayama, *Talanta*, 16 (1969) 1225
- [23] Z. Xu, L.Dai, *JçAnal .Chem*, 13(1985)784.
- [24] J.-Z. Gao, G.R⁵. Choppinn, *Solvent Ext. Lon Exch*, 13 (1995) 495.
- [25] J.Z. Gao, G.-L. Ha, H. – Y. Fan, J. – W. Kong, *Talanta*, 41 (1994) 541
- [26] J.-Z. Gao, Z.-W . Pan, X.-Z. Du, J.-W.Kang, G.-B. Bai, *Talanta*, 40 (1993) 195
- [27] X.-Z. Du, J.-G. Hou, S. Zhao, J.- W. Ang, J.-Z. Gao. *Analyolt*, 119 (1994) 1891.
- [28] J. Gao, B. Peng, H. Fan, J.Kang, *Talanta*, 43 (1996) 1721.
- [29] Y. Shigetomi, T. Kojima, E. Lwamoto, Y. Yamamoto, *Anal. Chem. Acta*, 152 (1983) 301
- [30] A. Wasey, R.K. Bansal, B.K Puri, *Mikochim . Acta*, I (1984) 211
- [31] B .K. Puri, R. K. Bansal, A. Wasey, C. L. Sethi, *Russ. Anal . Chem* 1981) 662.
- [32] J. Ga, B. Peng , H. Fan, J. Kang, X. Wang, *Talanta*, 44 (1997) 837.
- [33] J.C Broudic, O.- Conacar, Joel J. F. Moreau, D..Meyer, M. Wong.Chiman, *Journal of Materials Chemistry*, 10(1999) 2283-2285
- [34] L.Beyer, *Z. Chem.* , 20 (1980) 268

- [35] S. Behrad , L. Beyer, F. Dietze., E. Kleihpeter, E. Holyer, E. Ludwig, E. Uhleman , Lng. Chem. Acta. 43 (1984) 141.
- [36] C.M.M. Costa, C.M.M. Costa, . Gushikem, hong. Chem. Acta. 92 (1984) 133.
- [37] K.h. koeng, M. Schuster, B. Steinbach,G. Schneewais, R. Schlodder,Fresurus Z. Anal Chem,321 (1985) 457.
- [38] P.Vest ,M. Schuster, K.H Koenig , Fresuluy Z. Anal , Chem , 335 (1989) 759.
- [39] L- Beyer , E. Hoyer, J.Licbsclw , H. Hartmann. Z. Chem., 21 (1981) 81 .
- [40] H.H.Perkampus, UV-VIS Specktroscopy and Its Applications, Springer Laboratory, 158-162.