

T. C.  
MARMARA ÜNİVERSİTESİ  
ECZACILIK FAKÜLTESİ  
KÜTÜPHANESİ

## KARIŞIMLARIN SPEKTROFOTOMETRİK ANALİZLERİ

### SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF MIXTURES

Aysel ÖZTUNÇ\*

#### ÖZET

Bu çalışmada, karışımlardaki maddelerin yanyana spektrofotometrik analizleri için uygulanan yöntemler derlenmiştir.

#### SUMMARY

The present article reviews spectrophotometric methods for simultaneous determination of components in mixtures.

#### GİRİŞ

Karışımlardaki maddelerin analizi ile sık karşılaşılır. Bu analizlerde maddeler birbirlerinin tayinini etkiliyorsa çeşitli yöntemlerle (ekstraksiyon, çöktürme, kromatografi vs) ayrılmaları gerekir. Bu işlem hem zaman kaybına neden olur, hem de analizlerdeki hata kaynaklarından birisidir. Bu makalenin konusu, karışımlardaki, birbirinin tayinini etkileyen maddelerin yanyana spektrofotometrik analizleri için kullanılan yöntemlerdir.

#### DENKLEMLERİN BİRARADA ÇÖZÜMÜ YÖNTEMİ

Bilindiği gibi spektrofotometrik tayinler Beer kanununa göre, belli konsantrasyon aralığında, absorbansın konsantrasyonla oranlı olması esasına dayanır. Bir X maddesi çözeltisinin  $\lambda_1$  dalga boyunda ölçülen absorbansı  $A_{x_1}$ , aşağıdaki eşitlikte verilmiştir.

$$A_{x_1} = a_{x_1} b C_{x_1} \quad (1)$$

\* İ. Ü. Eczacılık Fakültesi Analitik Kimya Anabilim Dalı, Beyazıt/İSTANBUL

Burada  $C_x$  maddenin konsantrasyonu (g/1),  $a_{x_1}$  ise  $\lambda_1$  dalga boyundaki absorptivitesidir. Tabaka kalınlığı  $b$ , genellikle 1 cm olduğundan sonraki eşitliklerde yazılmayacaktır.

Bir çözeltide X ve Y maddeleri varsa, madde konsantrasyonlarını ( $C_x$ ,  $C_y$ ) bulmak için iki dalga boyunda ölçme yapmak gerekir. Karışımın  $\lambda_1$  ve  $\lambda_3$  dalga boylarındaki (Şekil 1) absorpsiyonları  $A_1$  ve  $A_3$ , her iki maddenin ayrı ayrı absorpsiyonlarının toplamına eşittir.

$$A_1 = a_{x_1} C_x + a_{y_1} C_y \quad (2a)$$

$$A_3 = a_{x_3} C_x + a_{y_3} C_y \quad (2b)$$

Yukarıdaki eşitliklerden konsantrasyonlar bulunur:

$$C_x = (a_{y_3} A_1 - a_{y_1} A_3) / (a_{y_3} a_{x_1} - a_{y_1} a_{x_3}) \quad (3a)$$

$$C_y = (a_{x_1} A_3 - a_{x_3} A_1) / (a_{x_1} a_{y_3} - a_{x_3} a_{y_1}) \quad (3b)$$

3 nolu eşitlikler kullanılarak asetilsalisilik asid-salisilik asid ve teobromin-kafein karışımlarının analizi yapılmıştır (1, 2).  $a_{y_3} A_1 / a_{y_3} a_{x_1} - a_{y_1} a_{x_3}$  değeri  $\alpha_1$  ve benzer şekilde diğerleri de  $\alpha_3$ ,  $\beta_3$  ve  $\beta_1$  ile gösterilirse son eşitlikler aşağıdakilere dönüşürler.

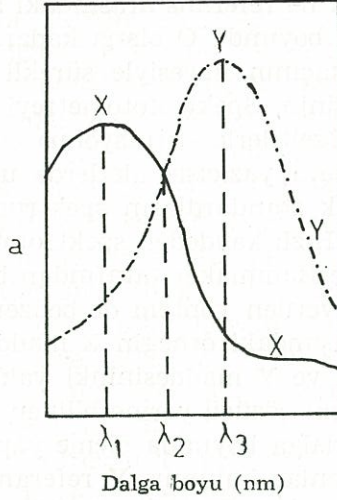
$$C_x = \alpha_1 A_1 - \alpha_3 A_3 \quad (4a)$$

$$C_y = \beta_3 A_3 - \beta_1 A_1 \quad (4b)$$

Görüldüğü gibi konsantrasyonlar, iki dalga boyunda ölçülen absorpsiyonların, uygun çarpma faktörleri ( $\alpha$ ,  $\beta$ ) kullanılarak, farklarından bulunur.  $\alpha$  ve  $\beta$  değerleri absorptivitelere hesaplanabildiği gibi, X ve Y içeren bir seri sentetik karışımın  $\lambda_1$  ve  $\lambda_3$ 'deki absorpsiyonlarını ölçerek ve elde edilen verilere «multiple regression» uygulayarak da elde edilebilir. Niebergall ve Mattocks (3) salisilik asid ve salisilamid içeren ikili karışımların analizinde  $\alpha$  ve  $\beta$  değerlerini bu yolla hesaplamışlar ve bu yöntemin daha doğru sonuçlar verdiğini bildirmişlerdir.

Analizlerde doğruluk derecesinin yüksek olması için maddelerin absorptivitelevlerinin birbirinden önemli derecede farklı olduğu dalga boyları seçilmelidir. Bu nedenle bir maddenin tek başına iken tayininde kullanılan maksimum absorpsiyon gösterdiği dalga boyu ( $\lambda_{max}$ ) bir karışımındaki analizi için uygun olmayabilir. Örneğin aspirin için  $\lambda_{max}$ , 276 nm olmasına karşın aspirin - fenasetin karışımındaki analizinde 229 nm dalga boyu kullanılmıştır. Şekil 1 de varsayılan spektrumları görülen X ve Y maddelerinin karışımının

analizinde,  $a_x - a_y$  ve  $a_y - a_x$  farkları sırasıyla  $\lambda_1$  ve  $\lambda_3$  de en büyük olduğu için analizde bunlar seçilir.



Şekil 1. X ve Y maddelerinin varsayılan spektrumları.

$a_x = a_y$  olduğu, yani iki maddenin aynı absorptivite değerine ( $a_2$ ) sahip olduğu bir dalga boyunun (isosbestik = isoabsorptif nokta) bulunduğu durumda (Şekil 1 de  $\lambda_2$ ), bu dalga boyundaki absorpsiyon  $A_2$  den X ve Y nin toplam konsantrasyonu ( $C$ ) bulunur (Eşit. 5).  $C_x$  ve  $C_y$  de 6a ve 6b eşitliklerinden hesaplanır.

$$A_2 = a_2 (C_x + C_y) = a_2 C \quad (5)$$

$$C_x = \frac{1}{a_2} \cdot \frac{a_{y_3} A_2 - a_2 A_3}{a_{y_3} - a_{x_3}} \quad (6a)$$

$$C_y = \frac{1}{a_2} \cdot \frac{a_2 A_3 - a_{x_3} A_2}{a_{y_3} - a_{x_3}} \quad (6b)$$

İsosbestik noktanın saptanmasında diferansiyel spektrofotometriden yararlanılır. X maddesinin spektrumu alınırken referans çözelti olarak aynı konsantrasyondaki Y çözeltisi kullanılırsa absorpsiyonun sıfır olduğu dalga boyu isosbestik noktadır. Maddelerin absorpsiyon spektrumları birbirine çok benziyorsa, ikili bir karışımın analizinde iki dalga boyunda ölçme yapmak yeterli olmaz. Jones ve arkadaşları (4) absorpsiyon spektrumları birbirine çok benzediği için denklemlerin birarada çözümü ile tatminkar şekilde tayin

edilemeyen fluoressein boyaalarının 2-, 3-, ve 4-'lü karışımlarını «değişken referans spektrofotometri» adı verilen yöntemle analiz etmişlerdir. Bu yöntemde referans standardı olarak kullanılan çözeltilinin bileşimi, örnek ile referans arasındaki absorpsiyon farkı bir veya daha fazla dalga boyunda O olana kadar, karışımdaki maddelerden bir veya birkaçının ilavesiyle sürekli olarak değiştirilir. Yöntem örnek çözeltisinin, Spektrofotometriyi «indikatör» olarak kullanarak standard çözeltilerle «titrasyonu» olarak düşünülebilir. Yöntemin tek ışıklı veya yazıcısız aletlerde uygulanması pratik değildir, çünkü değişik standartların spektrumlarını elde etmek zaman ve emek ister. Hızlı kaydeden spektrofotometreler için metot uygundur. Allen ve Hammaker tarafından bildirilen (5) ve «Y referans metodu» adı verilen yöntem de benzer prensibe dayanır. Bu yöntemde, bir karışımdaki örneğin X maddesinin konsantrasyonu tayin edilecekse, ve Y maddesinininki yaklaşık olarak biliniyorsa referans olarak saf çözücü yerine bilinen konsantrasyondaki Y çözeltisi alınır. İki dalga boyunda ölçme yapılır ve uygun eşitliklerden konsantrasyonlar bulunur. Y referans çözeltisinin konsantrasyonu seçilen dalga boylarından birinde okunan absorpsiyon sıfır olana kadar değiştirilirse eşitliklerin çözümü daha basitleşir. Araştırmacılar bu yöntemle absorpsiyon spektrumları birbirine çok benzeyen 2-amino-4-metil pirimidin ve 2-amino-4, 6-dimetil pirimidin karışımındaki ikinci maddenin tayinini yapmışlardır. Allen ve Riemann (6) karışımlardaki yalnızca bir maddenin tayini ile ilgili prensipleri ayrıntılı olarak incelemişlerdir.

Karışımların analizinde, özellikle analiz için seçilmiş dalga boylarında ilgisiz (irrelevant) adsorpsiyonlar varsa, bunların ortogonal fonksiyonlar kullanılarak düzeltilmesi mümkündür (7-10).

Eğer bir karışımda ikiden fazla, örneğin n tane madde varsa, n sayıda dalga boyunda ölçme yapılır ve konsantrasyonları bulmak için ilgili eşitlikler birarada çözülür.

$$A_1 = a_{11} C_1 + a_{21} C_2 + a_{31} C_3 + \dots + a_{n1} C_n \quad (7a)$$

$$A_n = a_{1n} C_1 + a_{2n} C_2 + a_{3n} C_3 + \dots + a_{nn} C_n \quad (7b)$$

Madde sayısı arttıkça çözüm zorlaşır, bilgisayarlardan yararlanılır. Barnett ve Bartoli (11) sentetik karışımlardan elde ettikleri absorpsiyon verilerine en küçük kareler yöntemini uygulayarak bu karışımlardaki madde konsantrasyonlarının seçilen dalga boy-

larındaki absorbanlarla ilişkisini gösteren K sabitlerini hesaplamışlar ve son eşitlikleri direkt olarak türetmişlerdir.

Çok maddeli sistemlerin analizinde, sonuçların doğruluk ve kalitesini artırmak için karışımdaki madde sayısından daha fazla sayıdaki dalga boyunda ölçme yapılır ve elde edilen verileri içeren doğrusal eşitlikler birarada çözümlenerek konsantrasyonlar hesaplanır. Analizde kullanılan dalga boylarının pozisyon ve sayı olarak seçimi ve elde edilen verilerden sonuçların hesaplanması ile ilgili pek çok araştırma yayınlanmıştır (12 - 28). Araştırmacıların çoğu madde sayısının 5-10 katı sayıda dalga boyu kullanılmasının yeterli olduğunu bildirmişlerdir (12, 14, 15, 19, 20). Przybylski ve Kramarz (21) madde spektrumları çok benzer olduğunda yukarıdaki oranda dalga boyu kullanılmasını, ancak spektrumlar biraz farklı olduğunda madde sayısının 2-5 katı sayıda dalga boyunda ölçme yapmanın tatminkâr sonuçlar verebileceğini belirtmişlerdir. Gudym ve Vorob'eva (24) optimum dalga boyu sayısının öngörülebileceği bir formül türetmişler ve bazen dalga boyu sayısını artırarak elde edilen ilave verilerin doğruluğu azalttığını belirtmişlerdir. Burada sisteme, çakışan absorpsiyon bandlarından ileri gelen hatalar katılmaktadır.

Optimum dalga boylarının seçiminde değişik kriterler kullanılmıştır. Madde sayısı ve analitik dalga boyu arttıkça değerlendirme zorlaşır, çünkü incelenen tüm kombinasyonlara tekabül eden fonksiyonların hesaplanması gerekir. Przybylski (22) dalga boylarının seçiminde, karışımdaki maddelerin hepsi için tespit ettiği «metodun katiliğindeki hata»yı kriter olarak almış ve bu fonksiyon açısından en düşük sayısal değere sahip olan kombinasyonu optimum olarak seçmiştir. Kats ve Rozkin (25) karışımdaki her maddenin birçok dalga boyundaki absorptiviteyi tayin ederek, her dalga boyunda bu değerlerin toplam absorbanı ilgisini gösteren  $\gamma$  faktörlerini hesaplamışlardır. Her madde için minimum hatayı sağlayan en uygun dalga boyu, bu faktörün maksimum olduğu dalga boyudur. Sustek (27) absorptiviteyi standard sapmalarını kriter olarak tavsiye etmektedir. Kats (29) dalga boylarının seçimindeki kriterler ile ilgili bir derleme yayınlamıştır.

Çok maddeli karışımların analizinde, seçilen dalga boylarından bir veya birkaçında maddelerden bazılarının toplam absorbanıdaki payı önemli değilse ilk yaklaşımda bunlar ihmal edilerek eşitlikler basitleştirilir ve ilk  $C_1, C_2, \dots, C_n$  konsantrasyon değerleri bulunur. Sonra bunlar tüm terimlerin bulunduğu eşitliklerde yer-

lerine konarak yeni konsantrasyon değerleri bulunur ve işleme istenen doğruluk derecesine varılana kadar devam edilir. Clayton ve Thiers salisilik asit, asetilsalisilik asit, salisilamid, kafein ve fenasetinin tablet ve tozlarda yanyana analizinde böyle bir yol izlemişlerdir (30).

### ABSORBANS ORANINA DAYANAN YÖNTEMLER: Q ANALİZİ

Bir madde çözeltisinin iki dalga boyunda ölçülen absorpsiyonlarının oranı absorptivite oranına eşittir, dolayısıyla da sabittir ve konsantrasyona bağımlı değildir. Örneğin X maddesi için  $\lambda_1$  ve  $\lambda_3$  deki absorpsiyonlar  $A_1$  ve  $A_3$  ise absorpsiyon oranı

$$Q : 1 : 3 = \frac{A_1}{A_3} = \frac{a_{x_1} C_x}{a_{x_3} C_x} = \frac{a_{x_1}}{a_{x_3}}$$

dir. Bir karışımın absorpsiyon oranını ise karışımındaki maddelerin birbirine oranı yani relatif konsantrasyonları belirler ve dolayısıyla bu oran seyreltme ile değişmez.

#### 1. İkili Karışımların Relatif Analizleri

a) Analiz için seçilen dalga boyları maddelerin  $\lambda_{max}$  ları ise: Örneğin X ve Y karışımının analizinde, Şekil 1 de görülen  $\lambda_1$  ve  $\lambda_3$  dalga boylarındaki absorpsiyonlar  $A_1$  ve  $A_3$  ise karışımın absorpsiyon oranı

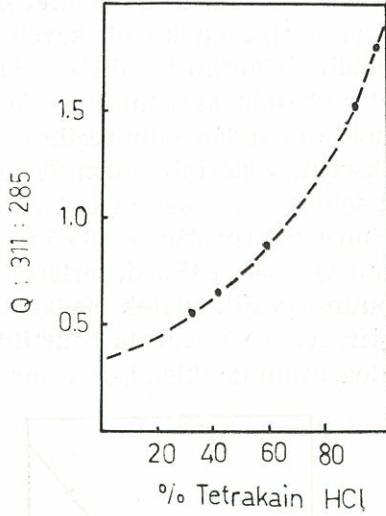
$$Q_0 : 1 : 3 = \frac{A_1}{A_3} = \frac{a_{x_1} C_x + a_{y_1} C_y}{a_{x_3} C_x + a_{y_3} C_y} \quad (9)$$

dir. Yukarıdaki eşitlikten hareketle 10 no.lu formül türetilmiştir (31). Burada  $F_x = C_x / C_x + C_y$ , yani X maddesinin karışımındaki relatif konsantrasyonudur.

$$Q_0 = \frac{F_x (a_{x_1} - a_{y_1}) + a_{y_1}}{F_x (a_{x_3} - a_{y_3}) + a_{y_3}} \quad (10)$$

Bu eşitlik, analiz için  $\lambda_{max}$  lar seçildiğinde, maddelerden birinin relatif konsantrasyonu ( $F_x$ ) absiste, karışımın  $Q_0$  değerleri ise ordinatta olmak üzere çizilen grafiğin bir eğri olduğunu göstermektedir. Analiz, X ve Y içeren bir seri sentetik karışımın  $Q_0$  değerlerini bularak ve bu değerleri, maddelerden birinin relatif konsantrasyo-

nuna karşı grafik ederek hazırlanan «Q eğrisi» yardımıyla yapılır. Analizi yapılacak karışımın  $Q_0$  değerinden grafik yardımıyla relatif konsantrasyonlar bulunur. Sulu çözeltideki  $\lambda_{max}$  ları sırasıyla 311 ve 285 nm olan tetrakain HCl ve benzokain karışımının relatif analizleri bu yolla yapılmıştır (32). Q eğrisi şekil 2'de görülmektedir.



Şekil 2. Tetrakain HCl ve benzokain için Q eğrisi.

b) Analiz için seçilen dalga boylarından biri maddelerden birinin  $\lambda_{max}$  u, diğeri ise bir isoabsorptif nokta ise: Bu dalgaboylarında ölçülen absorpsanlar  $A_1$  ve  $A_2$  den hareketle türetilmelerinden sonra aşağıdaki eşitlik elde edilir (31).

$$Q_0 = F_x (Q_x - Q_y) + Q_y \quad (11)$$

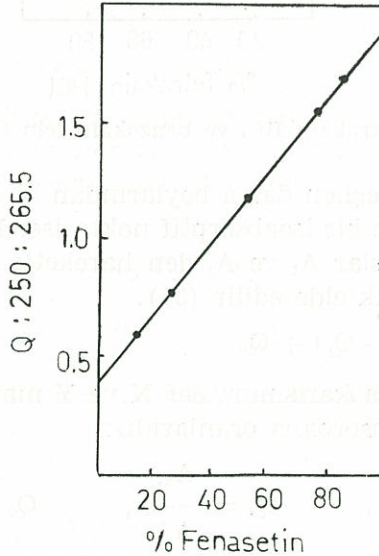
$Q_0$ ,  $Q_x$  ve  $Q_y$  sırasıyla karışımın, saf X ve Y maddelerinin seçilen dalgaboylarındaki absorpsan oranlarıdır:

$$Q_0 = \frac{A_1}{A_2}, \quad Q_x = \frac{A_{x_1}}{A_{x_2}}, \quad Q_y = \frac{A_{y_1}}{A_{y_2}}$$

Görüldüğü gibi relatif analiz, karışımın ve saf maddelerin absorpsan oranlarını tayin ederek yapılabilir. Absorpsan oranları konsantrasyona bağlı olmadığından analizdeki seyreltme ve tartma hataları sonucu etkilemez.

Eşitlik 10 bir doğru denklemdir, yani maddelerden birinin relatif konsantrasyonuna karşı karışımın absorpsan oranları grafik edildiğinde bir doğru elde edilir. Doğrunun eğim değerini ( $Q_x - Q_y$ ),

y eksenini kestiği noktadaki (yani  $F_x = 0$ ) absorbands oranı değerini ise  $Q_y$  belirler. X maddesinin maksimum absorpsiyon gösterdiği dalga boyunda X ve Y nin absorptiviteilerinin farkı ne kadar büyükse eğim değeri ( $Q_x - O_y$ ), dolayısıyla da analiz doğruluk derecesi o kadar büyük olur. Ancak ölçülen  $A_y$  değerlerinin çok düşük olması bu doğruluk derecesini sınırlar. Absorbans oranları ile bulunan doğru denkleminin doğruluğu, sentetik karışımlardan elde edilen absorbands verilerine en küçük kareler yöntemini uygulayarak kontrol edilebilir. Kloroformdaki  $\lambda_{max}$  ları sırasıyla 250 ve 275 nm olan fenasetin - kafein karışımının relatif analizi için 250 nm ve isoabsorptif nokta olan 265.5 nm seçilmiştir (32). 250 nm de her iki maddenin absorptiviteilerinin farkı 275 nm dekine kıyasla daha büyük olduğu için  $\lambda_{max}$  olarak bu dalgaboyu tercih edilmiştir. Analiz, sentetik karışımların 250 ve 265.5 nm de ölçülen absorbandslarından bulunan  $Q : 250 : 265.5$  değerlerine karşı fenasetinin relatif konsantrasyonunu grafik ederek çizilen Q grafiği (Şekil 3) yardımıyla yapılmıştır. Ayrıca yukarıda belirtildiği gibi, en küçük kareler yöntemiyle doğrunun denklemi de çıkarılmıştır.



Şekil 3. Fenasetin ve kafein için Q grafiği.

## 2. Mutlak konsantrasyonların bulunması

Analiz için seçilen dalga boylarından biri isosbestik nokta ise absorbands oranlarını kullanarak mutlak konsantrasyonlar hesaplanabilir.  $A_2 = a_2 (C_x + C_y)$  ve  $Q_0 = F_x (Q_x - Q_y) + Q_y$  eşitliklerinden hareketle  $C_x$  için aşağıdaki formül çıkarılmıştır (31).



$$C_x = \frac{Q_0 - Q_Y}{Q_x - Q_Y} \cdot \frac{A_2}{a_2} \quad (12)$$

Burada  $A_2$  isoabsorptif noktadaki karışımın absorpsansı,  $a_2$  ise bu noktadaki X (veya Y) nin absorptivite değeridir. Bu yolla prokain HCl-tetrakain HCl karışımındaki tetrakain HCl'in analizi yapılmıştır (32).

Absorbans oranı yöntemi ile ikili karışımların analizinde standard sapmanın ortalama olarak % 1'e yakın olduğu bildirilmiştir (32).

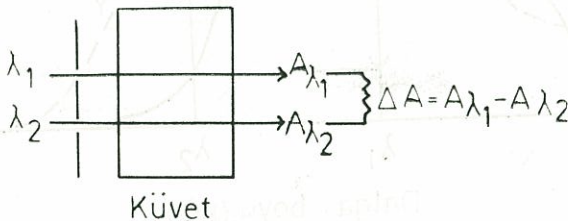
Absorbans oranlarına dayanarak, isosbestik nokta kullanılmadan da mutlak konsantrasyonlar tayin edilebilir. Bunun için, bir X, Y karışımındaki X maddesinin tayini isteniyorsa referans çözelti olarak saf X maddesinin bilinen konsantrasyondaki çözeltisi alınır. Sodyum benzoat-kafein karışımındaki sodyum benzoat bu yolla tayin edilmiştir (33).

Absorbans oranları üçlü karışımların relatif analizlerine de uygulanmıştır (34). 35-39 no.lu kaynaklar da absorbans oranlarını esas alan çalışmalardır.

#### ÇİFT-DALGA BOYLU (DUAL-WAVELENGTH) SPEKTROFOTOMETRİ

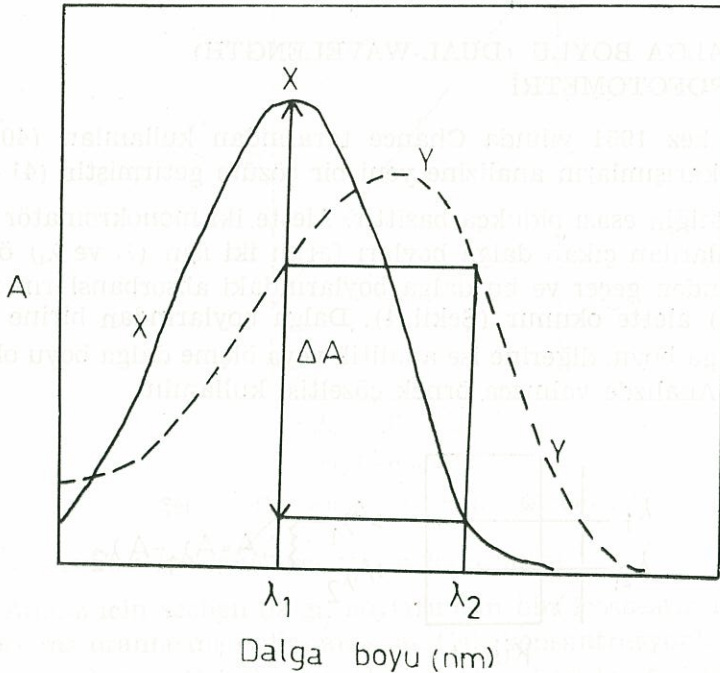
İlk kez 1951 yılında Chance tarafından kullanılan (40) bu teknik, karışımların analizine yeni bir çözüm getirmiştir (41 - 47).

Tekniğin esası oldukça basittir. Alette iki monokromatör vardır, bunlardan çıkan dalga boyları farklı iki ışın ( $\lambda_1$  ve  $\lambda_2$ ) örnek çözeltisinden geçer ve bu dalga boylarındaki absorpsansların farkı ( $\Delta A_{\lambda_1-\lambda_2}$ ) alette okunur (Şekil 4). Dalga boylarından birine referans dalga boyu, diğerine ise analitik veya ölçme dalga boyu olarak bakılır. Analizde yalnızca örnek çözeltisi kullanılır.



Şekil 4. Şematik olarak çift - dalga boylu spektrofometri.

Spektrumları şekil 5'te görülen X ve Y maddelerinin karışımında, Y'nin etkisinin ortadan kaldırılarak X'in tayin edilmesi isteniyorsa, Y'nin absorpsiyon spektrumundan aynı absorbansları gösteren iki dalgaboyu,  $\lambda_1$  ve  $\lambda_2$ , seçilir. Bu dalgaboylarında, iki dalgaboylu (dual-wavelength) ölçme yapıldığında Y'nin konsantrasyonları değişse bile baz çizgi (base line) değişmez, yatay olarak kalır, çünkü  $\Delta A_{\lambda_1-\lambda_2}$  sifıra eşittir.  $\lambda_1$  ve  $\lambda_2$  dalgaboyları iki maddenin absorpsiyon spektrumlarının şekline göre seçilir. Belirtildiği gibi bu dalga boylarında Y aynı absorbansı göstermeli ve ayrıca tayin edilecek X maddesinin bu iki dalgaboyundaki absorbanslarının farkı uygun bir değerde olmalıdır. Şekil 5'teki X'in maksimum absorpsiyon gösterdiği dalgaboyu  $\lambda_1$ , analitik dalgaboyu olarak seçilirse buradan x eksenine bir dik çizilir. Bunun, Y'nin spektrumunu kestiği noktadan bir paralel çizilerek  $\lambda_2$  bulunur.  $\lambda_1$  ve  $\lambda_2$  kombinasyonunda Y'nin konsantrasyonu değişse bile  $A_{\lambda_1} - A_{\lambda_2} = \Delta A = 0$  olduğundan baz çizgi değişmeyecek, yani Y'nin konsantrasyonundaki değişme X'in tayinini etkilemeyecektir. Ayrıca  $\lambda_1$  ve  $\lambda_2$  kombinasyonunda  $\Delta A$  değeri Şekil 5'te görüldüğü gibi X için yeterli büyüklüktedir. Analitik dalga boyu olarak  $\lambda_{\max}$  seçilemediği



Şekil 5. Dalga boylarının yaklaşık ilk seçimi ( $C_x = C_y$ )

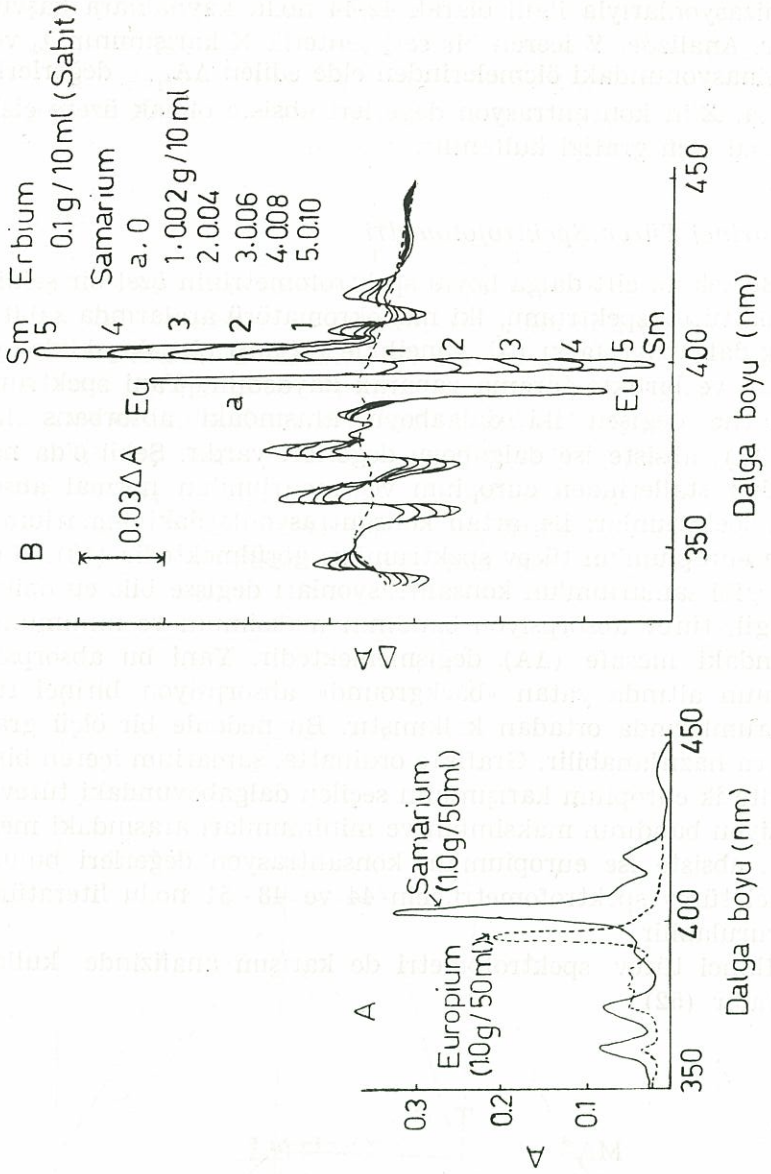
durumlarda spektrum üzerinde başka uygun bir dalga boyu seçilebilir. Dalga boylarının yaklaşık değerlerinin ilk seçimi ve sonra optimizasyonlarıyla ilgili olarak 42-44 no.lu kaynaklara başvurulabilir. Analizde, Y içeren bir seri sentetik X karışımının  $\lambda_1$  ve  $\lambda_2$  kombinasyonundaki ölçmelerinden elde edilen  $\Delta A_{\lambda_1-\lambda_2}$  değerleri ordinatta, X'in konsantrasyon değerleri absiste olmak üzere çizilen doğrusal ölçü grafiği kullanılır.

### *Birinci Türev Spektrofotometri*

Bu teknik çift dalga boylu spektrofometrinin özel bir şeklidir. Burada türev spektrumu, iki monokromatörü aralarında sabit bir küçük dalgaboyu farkı ( $\Delta\lambda$ , genellikle 1-2 nm) olacak şekilde ayarlayarak ve birlikte tarama yaparak kaydedilir. Yani spektrumda ordinatta, değişen iki dalgaboyu arasındaki absorpsiyon farkı ( $\Delta A/\Delta\lambda$ ), absiste ise dalgaboyu değerleri vardır. Şekil 6'da nadir toprak metallere europium ve samarium'un normal absorpsiyon spektrumları ile, artan konsantrasyonlardaki samarium yanında europium'un türev spektrumları görülmektedir (48). Görüldüğü gibi samarium'un konsantrasyonları değişse bile europium'a ait ilgili türev absorpsiyon bandının maksimum ve minimumları arasındaki mesafe ( $\Delta A$ ) değişmemektedir. Yani bu absorpsiyon bandının altında yatan «background» absorpsiyon birinci türev spektrumlarında ortadan kalkmıştır. Bu nedenle bir ölçü grafiği kolayca hazırlanabilir. Grafikte ordinatta, samarium içeren bir seri sentetik europium karışımının seçilen dalgaboyundaki türev absorpsiyon bandının maksimum ve minimumları arasındaki mesafe ( $\Delta A$ ), absiste ise europium'un konsantrasyon değerleri bulunur. Birinci türev spektrofometri için 44 ve 48-51 no.lu literatürlere başvurulabilir.

İkinci türev spektrofometri de karışım analizinde kullanılmaktadır (52).

T. C.  
MARMARA ÜNİVERSİTESİ  
ECZACILIK FAKÜLTESİ  
KÜTÜPHANESİ



Şekil 6. Europium'un samarium yanında tayini. (A) Absorpsiyon spektrumları (B) Türev spektrumları.  $\Delta\lambda = 2$  nm. (---) baz çizgi. (48 no.lu kaynaktan tercüme edilerek alınmıştır.)

## KAYNAKLAR

1. Tinker, R. B., ve Mcbay, A. J. : *J. Amer. Pharm. Assoc.*, **43**, 315-317 (1954).
2. Miles, J. W., ve Englis, D. T. : *J. Amer. Pharm. Assoc.*, **43**, 589-592 (1954).
3. Niebergall, P. J., ve Mattocks, A. M. : *Drug Standards*, **28**, 61-64 (1960).
4. Jones, J. H., Clark, G. R., ve Harrow, L. S. : *J. Assoc. Offic. Agr. Chemists*, **34**, 135-148 ve 149-179 (1951).
5. Allen, E., ve Hammaker, E. M. : *Anal. Chem.*, **24**, 1295-1298 (1952).
6. Allen, E., ve Riemann, W. : *Anal. Chem.*, **25**, 1325-1331 (1953).
7. Glenn, A. L. : *J. Pharm. Pharmacol., Suppl.*, **15**, 123-130 (1963).
8. Wahbi, A. M., ve Abdine, H. : *J. Pharm. Pharmac.*, **25**, 69-72 (1973).
9. Wahbi, A. M., ve Ebel, S. : *J. Pharm. Pharmac.*, **26**, 317-324 (1974).
10. Wahbi, A. M., Ebel, S., ve Steffens, U. : *Z. Analyt. Chem.*, **273**, 183-187 (1975).
11. Barnett, H. A., ve Bartoli, A. : *Anal. Chem.*, **32**, 1153-1156 (1960).
12. Sternberg, J. C., Stillo, H. S., ve Schwendeman : *Anal. Chem.*, **32**, 84-90 (1960).
13. Zscheile, F. P., Murray, H. C., Baker, G. A., ve Peddicord, R. G. : *Anal. Chem.*, **34**, 1776-1780 (1962).
14. Cerfontain, H., Duin, H. G. J., ve Vollbracht, L. : *Anal. Chem.*, **35**, 1005-1007 (1963).
15. Arends, J. M., Cerfontain, H., Herschberg, I. S., Prinsen, A. J., ve Wanders, A. C. M. : *Anal. Chem.*, **36**, 1802-1805, (1964).
16. Vasil'ev, A. F. : *Zav. Lab.*, **31**, 677-683 (1965); *Anal. Abstr.*, **14**, 6015 (1967).
17. Katakis, D. : *Anal. Chem.*, **37**, 876-878, (1965).
18. Wojdala, T., *Chemia Analit.*, **12**, 191-193 (1967); *Anal. Abstr.* **15**, 2392 (1968).
19. Przybylski, Z. : *Chemia Analit.*, **13**, 905-908 (1968); *Anal. Abstr.*, **17**, 3999, (1969).
20. Przybylski, Z. : *Chemia Analit.*, **13**, 453-462 (1968); *Anal. Abstr.*, **17**, 2503 (1969).
21. Przybylski, Z., ve Kramarz, J. : *Chemia Analit.*, **13**, 249-261 (1968); *Anal. Abstr.*, **17**, 1279 (1969).
22. Przybylski, Z. : *Chemia Analit.*, **14**, 1047-1061 (1969); *Anal. Abstr.*, **19**, 4613 (1970).
23. Vasil'ev, A. F., ve Pankova, M. B. : *Zav. Lab.*, **38**, 1076-1079 (1972); II. *ibid*, **38**, 1079-1083 (1972); *Anal. Abstr.*, **24**, 2512 (1973).
24. Gudym, V. K., ve Vorob'eva, G. A. : *Zav. Lab.*, **38**, 778-781 (1972); *Anal. Abstr.*, **24**, 1338 (1973).
25. Kats, M. D., ve Rozkin, M.-Ya : *Zav. Lab.* **38**, 688-690 (1972); *Anal. Abstr.*, **24**, 164 (1973).
26. Madsen, B. W., Herbison-Evans, D., ve Robertson, J. S. : *J. Pharm. Pharmacol.*, **26**, 629-636 (1974).

27. Sustak, J. : *Anal. Chem.*, **46**, 1676-79 (1974).
28. Ebel, S., Glaser, E., Abdulla, S., Steffens, U., ve Walter, V. : *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **313**, 24-27 (1982).
29. Kats, M. D. : *Zav. Lab.*, **39**, 160-163 (1973); *Anal. Abstr.*, **25**, 2055 (1973).
30. Clayton, A. W., ve Thiers, R. E. : *J. Pharm., Sci.*, **55**, 404-407 (1966).
31. Pernarowski, M., Knevel, A. M., ve Christian, J. E. : *J. Pharm., Sci.*, **50**, 943 - 945 (1961).
32. Pernarowski, M., Knevel, A. M., ve Christian, J. E. : *J. Pharm. Sci.*, **50**, 946-953 (1961).
33. Cho, M. J., ve Pernarowski, M. : *J. Pharm. Sci.*, **59**, 1333-1335 (1970).
34. Pernarowski, M., Knevel, A. M., ve Christian, J. E. : *J. Pharm. Sci.*, **51**, 688 - 693 (1962).
35. Hirt, R. C., King, F. T., ve Schmitt, R. G. : *Anal. Chem.*, **26**, 1270-1273 (1954).
36. Pride, R. R. A., ve Stern, E. S. : *J. Pharm. Pharmacol.*, **6**, 590-606 (1954).
37. Glenn, A. L. : *J. Pharm. Pharmacol.*, **12**, 595-608 (1960).
38. Yokoyama, F., ve Pernarowski, M. : *J. Pharm. Sci.*, **50**, 953-957 (1961).
39. Pernarowski, M., Searl, R. O., ve Naylor, J. : *J. Pharm. Sci.*, **58**, 470-472 (1969).
40. Chance, B. : *Rev. Sci. Instruments*, **22**, 634-638 (1951).
41. Shibata, S., Furukawa, M., ve Goto, K. : *Anal. Chim. Acta*, **46**, 271-279 (1969).
42. Shibata, S., Furukawa, M., ve Goto, K. : *Anal. Chim. Acta*, **53**, 369-377 (1971).
43. Shibata, S., Goto, K., ve Ishiguro : *Anal. Chim. Acta*, **62**, 305-310 (1972).
44. Porro, T. J. : *Anal. Chem.*, **44**, 93A-103A (1972).
45. Shibata, S., Furukawa, M., ve Honkawa, T. : *Anal. Chim. Acta*, **78**, 487-491 (1975).
46. Honkawa, T. : *Analyt. Lett.*, **9**, 839-848 (1976).
47. Schmitt, A. : *Labor-Praxis*, **3**, 40, 42, 44-45 (1979); *Anal. Abstr.*, **40**, 1J73 (1981).
48. Shibata, S., Furukawa, M., ve Goto, K. : *Anal. Chim. Acta*, **65**, 49-58 (1973).
49. Wahbi, A. M., ve Ebel, S. : *Anal. Chim. Acta*, **70**, 57-63 (1974).
50. Elsayed, M. A-E., Abdine, H. ve Elsayed, Y. M. : *Acta. Pharm. Jugosl.*, **27**, 161-165 (1977); *Anal. Abstr.*, **35**, 1E12 (1978).
51. Korany, M. A., Wahbi, A. M., ve Hewala, I. I. : *Arch. Pharm. Chem. Sci. Ed.*, **12**, 26-30 (1984).
52. Hassan, S. M., ve Davidson, A. G. : *J. Pharm. Pharmacol.*, **36**, 7-10 (1984).

(Received December 2, 1986)