

## METİLEN MAVİSİNİN ÇÖZÜCÜ EKSTRAKSİYONU İLE SULU ÇÖZELTİLERDEN GERİ KAZANIMI

Sema BAĞDAT YAŞAR<sup>a</sup>, Mustafa ÖZCAN

Balıkesir Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 10100 BALIKESİR  
<sup>a</sup> sbyasar@balikesir.edu.tr

### ÖZET

Metilen mavisi ( $C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 3H_2O$ ) (3,7-bis(dimetilamino)-fenazotiyonyum klorür) tekstil sektöründe boyar madde ve redoks indikatörü olarak yaygın bir şekilde kullanıldığından, atık sularda metilen mavisine rastlanmaktadır. Bu çalışmada sulu fazlardan metilen mavisinin uzaklaştırılması amacıyla kloroform, karbondioksit, benzen ve toluen gibi organik çözümler ile çözücü ekstraksiyonu yöntemi kullanılmıştır. Ekstraksiyon verimleri üzerine; başlangıç konsantrasyonu, sıcaklık, pH ve metal tuzu ( $KCl$ ,  $NiCl_2$ ,  $MnCl_2$ ,  $FeCl_3$  ve  $CrCl_3$ ) ilavesinin etkileri de incelenmiştir. Ekstraksiyon veriminin başlangıç konsantrasyonu arttıkça azaldığı, pH artışı ile arttığı ve metal tuzları ilavesi ile de azaldığı gözlemlenmiştir. Farklı metal tuzları kullanıldığında ise ekstraksiyon veriminin kullanılan metalin yükseltgenme basamağına bağlı olarak değişim gösterdiği görülmektedir. Ayrıca sıcaklık-ekstraksiyon verimi ilişkisinin ise bir optimum değer verdiği görülmektedir. En yüksek ekstraksiyon verimi kloroform çözücüsü için elde edilmiştir.

**Anahtar kelimeler :** metilen mavisi, ekstraksiyon, organik çözümler, UV-Vis spektrometre

### ABSTRACT

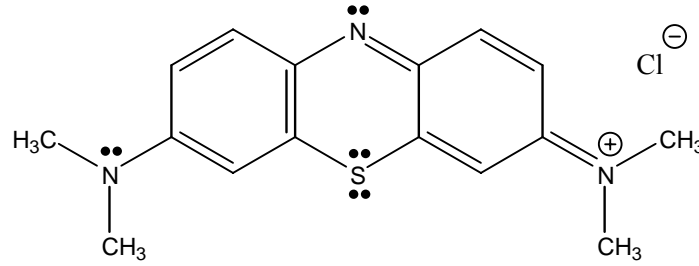
Methylene Blue ( $C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 3H_2O$ ) (3,7-bis(dimethylamino)-phenazothionium chloride) occurs some extent in waste water because it has been widely used as a dye and redox indicator in textile industry. In this work, solvent extraction method using with chloroform, carbontetrachloride, benzene and toluene was applied to remove methylene blue from aqueous phase. The effects of initial concentration, temperature, pH and addition of metal salts ( $KCl$ ,  $NiCl_2$ ,  $MnCl_2$ ,  $FeCl_3$  and  $CrCl_3$ ) on extraction efficiency were examined. It was observed that the extraction efficiency decreases as the initial concentration increases, increases as the pH increases and decreases as the addition of metal salts. It can be seen that extraction efficiency related to charge of metals when using different metal salts. In addition, it was observed that the connection between extraction efficiency and temperature has an optimum point. The most efficient extraction was investigated for chloroform solvent.

**Keywords :** Methylene blue, extraction, organic solvents, UV-Vis spectrometer

## 1. GİRİŞ

Metilen mavisi ( $C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 3H_2O$ ) (3,7-bis(dimetilamino)-fenazotiyonyum klorür) suda (4g/L), etanolde ve kloroformda kolay çözünen ve suyu kuvvetle tutma özelliği olan koyu mavi renkte bir boyar maddedir (1,2). Metilen mavisi boyar madde olarak difteri bakterisi hücrelerini ve sinir dokusunu (2,3) boyamak için kullanılabilir gibi, pamuğu saf mavi tona boyamak için de kullanılabilir. Pamuğun kalitesi, bazen metilen mavisi adsorplama kapasitesiyle ölçülür ve sonuç metilen mavisi sayısı olarak ifade edilir. Bu sayı incelenen miktar pamuğun serbest karboksil gruplarının sayısı ile ilgilidir (4). Metilen mavisi sayısı kullanılarak, 1 g tütün tarafından renksizleştirilen % 1'lik metilen mavisi çözeltisinin hacmi de bulunabilir (5). Ayrıca mangal kömürünün adsorpsiyon gücü de metilen mavisi kullanılarak ölçülür (6). Metilen mavisi zayıf bir antiseptiktir fakat diğer antiseptik karışımlarıyla birlikte çok etkilidir. En yaygın kullanım alanı redoks indikatörü olaraktır. Süt

analizlerinde redoks indikatörü olarak ve Au, B, Bi, Ce, Cu, Ga, Ge, Hg, In, Sb, Se, Sn, Tl, U, Zn, Pb, Fe, Cr, Ti, V, Mo, Sn ve çözülmüş O<sub>2</sub> belirlenmesinde titrant veya indikatör olarak



Şekil 1. Metilen mavisi molekülünün açık formülü

kullanıldığı rapor edilmektedir (1,7). Özellikle tekstil sektöründe ve yukarıda bahsedilen alanlardaki kullanımı nedeniyle atık sularda metilen mavisine rastlanmaktadır. Atık sularda bulunan toksik organik maddelerin tayini ve sudan uzaklaştırılması ile ilgili olarak literatürde çok sayıda çalışmaya rastlamak mümkündür.

Ekstraksiyon, bir çözünenin birbirleriyle karışmayan sıvılardaki çözünürlüğü ve bu iki sıvı faz arasındaki dağılımı ilkesine dayalı olarak yürüyen bir işlemdir. Ekstraksiyon yönteminin temeli, bir çözünenin birbiriyle karışmayan sıvılarda farklı kimyasal potansiyellere sahip olmasına dayanır. Bilindiği gibi, çözünenin fazlar arasındaki dengesini her bir fazdaki kimyasal potansiyeli belirler ve çözünen kimyasal potansiyelinin büyük olduğu fazdan daha küçük olduğu faza geçer.

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$$

Su ve su ile karışmayan bir organik çözücü arasında dağılan X çözüneni için dağılım denge sabiti (K<sub>D</sub>) ifadesi aşağıda verilmektedir.



$$K_D = \frac{(a_X)_{org.}}{(a_X)_{su}} \cong \frac{[X]_{org.}}{[X]_{su}}$$

Burada, (a<sub>X</sub>)<sub>org</sub> X çözüneninin organik fazdaki aktifliği, (a<sub>X</sub>)<sub>su</sub> X çözüneninin su fazındaki aktifliği, [X]<sub>org.</sub> çözünenin organik fazdaki konsantrasyonu ve [X]<sub>su</sub> çözünenin su fazındaki konsantrasyonudur. Nötral moleküllerden başka, özellikle iyonik türlerin ekstraksiyonunda dağılım sabiti iki fazdaki aktifliklerin oranı olarak verilmektedir. Ancak ekstraksiyon moleküler türler veya iyonik maddelerin seyreltik çözeltileri için yapıldığında konsantrasyonların oranı kullanılarak da dağılım sabiti hesaplanabilir. Ekstraksiyonda çoğu zaman asıl amaç, belirli bir çözünen ve çözücü için ekstraksiyon veriminin ne olduğunun belirlenmesidir. Bu amaçla yüzde ekstraksiyon verimi (%E) K<sub>D</sub> 'ye göre daha yaygın olarak kullanılmaktadır ve daha anlamlıdır. Eğer kullanılan organik faz ve su fazının hacimleri birbirine eşitse K<sub>D</sub> ile % E arasındaki matematiksel bağıntı aşağıda verildiği gibidir.

$$\% E = \frac{100 K_D}{K_D + 1}$$

Doğal sularda düşük konsantrasyonlarda bulunan organik maddelerin önderiştirilmesi, suyun toksik etkiye sahip bazı organik maddelerden (fenol gibi) arındırılması veya ekonomik değeri olan bazı organik maddelerin geri kazanımı amacıyla sıvı-sıvı ekstraksiyonu yaygın olarak kullanılmaktadır (8-9). Çevre kirliliği açısından toprakta bulunan zararlı organik atıkların (DDT ve poliklorlanmış bifeniller) ve bacalarda biriken atıkların temizlenmesi veya tayinleri için örnek hazırlama amacıyla da ekstraksiyonun kullanıldığı literatürde görülmektedir (10-11).

## 2. YÖNTEM

### 2.1 Kimyasal Maddeler

Çalışmada, Metilen mavisi (Carlo Erba), çözücü olarak kloroform (Riedel), karbontetraklorür (Uparc), benzen (Riedel) ve toluen (Riedel), tampon çözeltilerin hazırlanmasında  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (Merck),  $\text{NH}_3$  (BDH),  $\text{HCl}$  (Carlo Erba) ve tuz etkisi çalışmalarında da  $\text{KCl}$  (Merck),  $\text{CrCl}_3$  (Merck),  $\text{MnCl}_2$  (Merck),  $\text{FeCl}_3$  (Panreac),  $\text{NiCl}_2$  (Schering Kahlbaum) kullanılmıştır. Bütün çözeltilerin hazırlanmasında bidistile saf su kullanılmıştır.

### 2.2 Cihazlar

Ekstraksiyon sonrası çözeltilerin Metilen mavisi konsantrasyonlarının belirlenmesinde Varian marka Cary 1E çift ışık yollu UV-görünür bölge spektrofotometre kullanılmıştır. Tampon çözeltilerin hazırlanmasında Metrohm 690 pH metre, ekstraksiyon deneylerinin yapılmasında Nüve ST 402 çalkalayıcı su banyosu ve fazların ayrılmasını sağlamak için ise Nüve NF 815 santifüj kullanılmıştır.

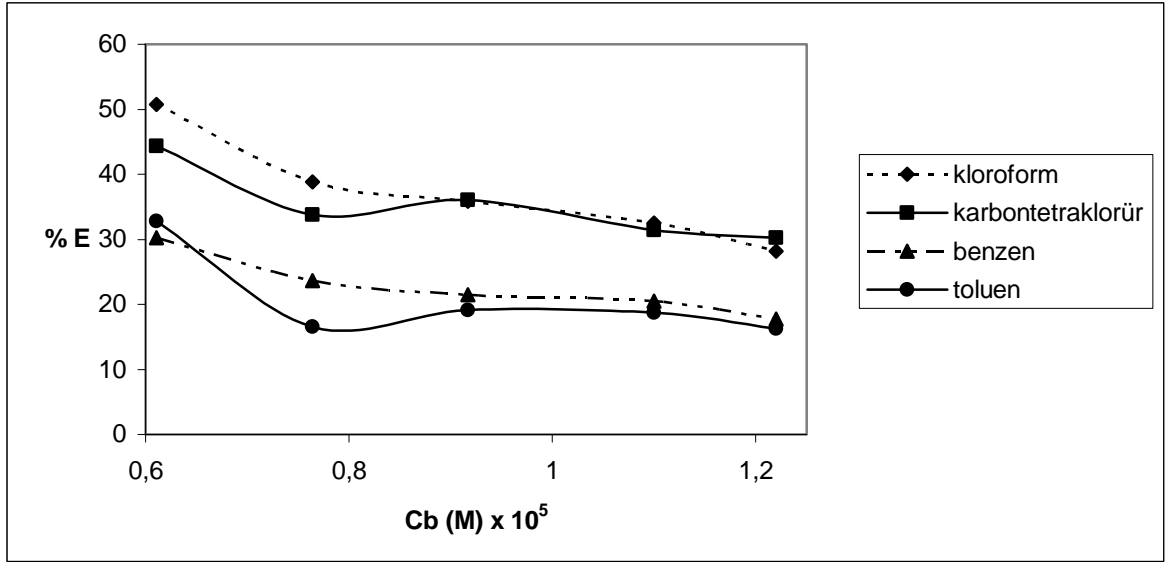
### 2.3 Deneylerin Yapılışı

Ekstraksiyon deneyleri (kesikli ekstraksiyon) için 1:1 oranında metilen mavisi çözeltisi ile organik çözgen alınarak 30 dak. Sabit sıcaklıkta çalkalanmış, daha sonra sulu fazdan 5 mL'lik örnekler alınarak 3000 rpm'de 30 dak. santrifüjlenmiştir. Alınan örneklerin metilen mavisi konsantrasyonları, standart çözeltilerle kalibrasyon grafiği çizilerek UV-görünür bölge spektrofotometrede belirlenmiştir. Bütün denemeler üç paralel çalışılmıştır. Deneylerde kullanılan cam malzemeler, metilen mavisinin cam yüzeyine adsorpsiyonunu azaltmak amacıyla ithal ve sertifikalı cam malzemelerden seçilmiştir. Ayrıca cam malzemeler önce kromik asit çözeltisi, daha sonra da 6 M  $\text{HNO}_3$  çözeltisi ile yıkanmış ve çeşme suyu ile iyice durulandıktan sonra, birkaç kez bidestile su ve ardından da sıcak bidestile su ile temizlenmiştir. Bu sayede kalıtım etkisinin olmaması sağlanmıştır.

## 3. BULGULAR

### 3.1 Metilen Mavisi Başlangıç Konsantrasyonunun Etkisi

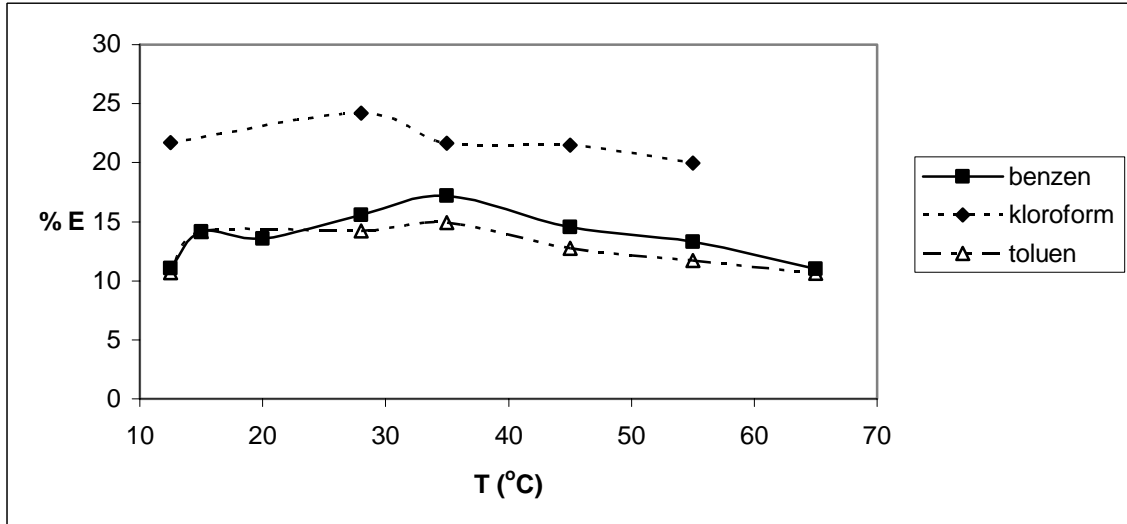
$6.11 \times 10^{-6}$  M ve  $1.22 \times 10^{-5}$  M aralığında beş değişik konsantrasyonda metilen mavisi çözeltisi için kloroform, karbontetraklorür, benzen ve toluen çözücüleri ile oda koşullarında ekstraksiyonlar yapılarak % E değerleri hesaplanmıştır. Şekil 2'de tüm çözücüler için elde edilmiş grafikler verilmektedir. Grafiklerde tüm çözücüler için ekstraksiyon veriminin çözelti konsantrasyonu arttıkça azaldığı görülmektedir. Ekstraksiyona sıcaklık, pH ve metal tuzu ilavesinin etkileri incelenirken, elde edilen sonuçlar ışığında metilen mavisi başlangıç konsantrasyonunun  $8 \times 10^{-6}$  M alınmasına karar verilmiştir.



Şekil 2. Metilen mavisi başlangıç konsantrasyonuna bağlı olarak ekstraksiyon veriminin değişimi

### 3.2 Sıcaklık Etkisi

$8 \times 10^{-6}$  M metilen mavisi çözeltisinden kloroform, benzen ve toluen çözücülerini ile ekstraksiyon denemeleri  $12.5 - 65$  °C aralığında farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilerek ekstraksiyon verimi açısından uygun sıcaklık değeri tespit edilmeye çalışılmıştır. Bu denemelerde yüksek sıcaklık değerlerinde çözgen buharlaşmasının fazla olacağı düşünülerek ayrıca ekstraksiyon veriminin de düşük olması nedeniyle  $28$  °C optimum sıcaklık olarak tespit edilmiştir. Şekil 3'de kloroform, benzen ve toluen için sıcaklık-ekstraksiyon verimi değişimi grafikleri verilmektedir.

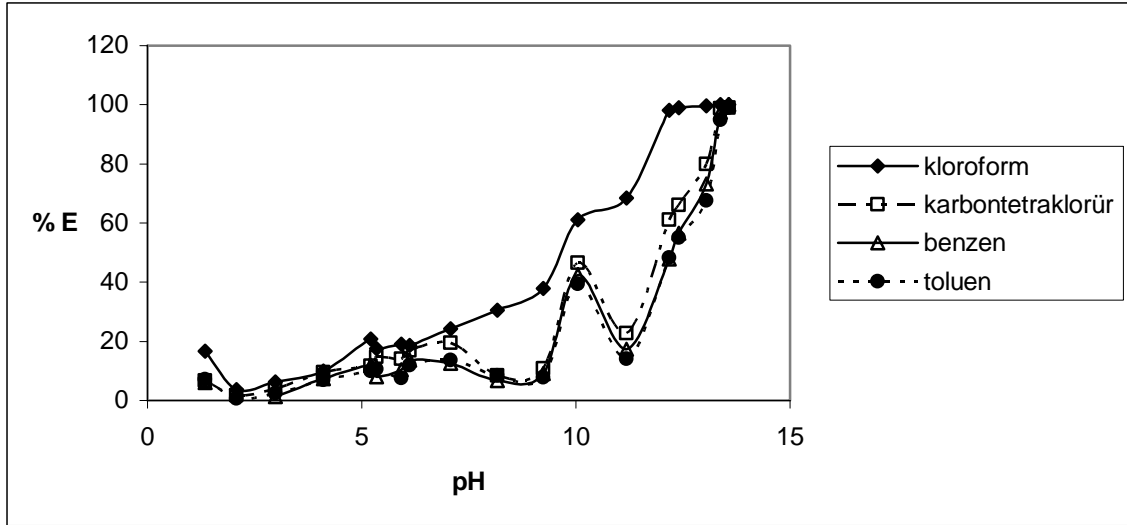


Şekil 3. Sıcaklığa bağlı olarak ekstraksiyon veriminin değişimi

### 3.3 pH Etkisi

Literatürde metilen mavisinin çalışma pH aralığı 1-13 olarak rapor edilmektedir (12-13). Bu pH aralığında metilen mavisi renksiz olan metilen white ile denge halinde bulunmaktadır. Ancak ışığa çok duyarlı olan metilen white, ışık alan ortamlarda ve yüksek

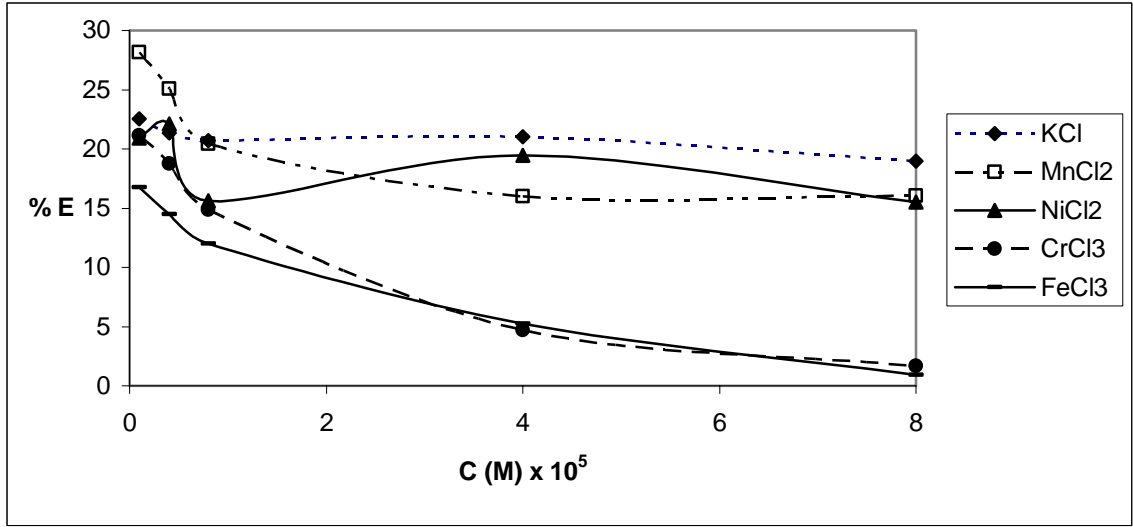
pH'lerde metilen mavisine dönüşmektedir. Deneysel çalışmalar gün ışığı atmosferinde gerçekleştirildiğinden çalışılan pH aralığında metilen mavisinin dalga boyunda bir değişime rastlanmamış ve denemeler bu pH aralığında gerçekleştirilmiştir.  $8 \times 10^{-6}$  M metilen mavisi çözeltilerinin 28 °C'de kloroform, karbondioksit, benzen ve toluen çözücüleri ile ekstraksiyonunda pH etkisinin incelenmesi için, sulu çözelti pH değerleri 1.34 – 13.56 aralığında değiştirilerek ekstraksiyon verimi değerleri hesaplanmıştır. Şekil 4'de tüm çözücüler için pH - % E grafikleri verilmektedir. pH değerlerinin artırılması ile ekstraksiyon veriminin de arttığı görülmektedir. Hatta bazı çözücüler için 13.56 pH değerinde ~ % 100'e yakın ekstraksiyon verimine ulaşıldığı görülmektedir.



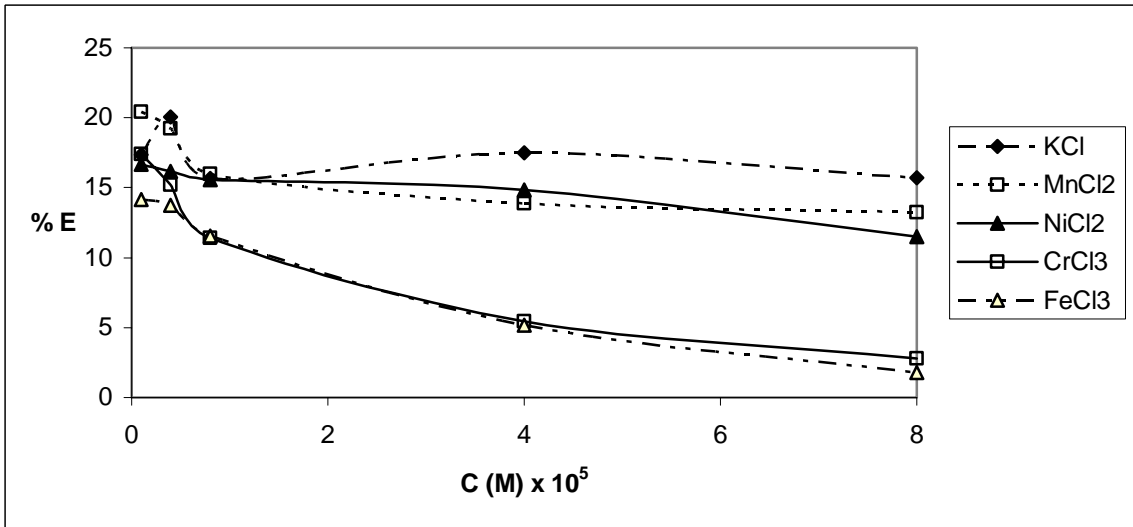
Şekil 4. pH'ya bağlı olarak ekstraksiyon veriminin değişimi

### 3.4 Metal Tuzu İlavesinin Etkisi

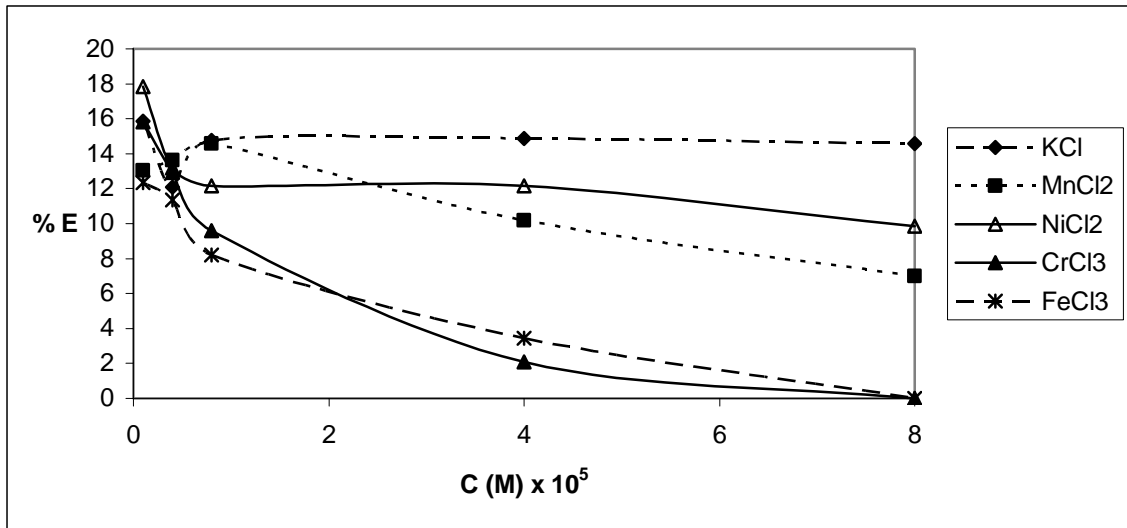
$8 \times 10^{-6}$  M metilen mavisi çözeltilerinin 28 °C'de kloroform, karbondioksit, benzen ve toluen çözücüleri ile ekstraksiyonunda KCl, NiCl<sub>2</sub>, MnCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>3</sub> ve CrCl<sub>3</sub> tuzlarının değişik konsantrasyonlarda çözeltileri katılarak ekstraksiyon verimine etkisi incelenmiştir. Bu tuzların çözeltideki konsantrasyonları  $2 \times 10^{-6}$  M,  $4 \times 10^{-6}$  M,  $8 \times 10^{-6}$  M,  $4 \times 10^{-5}$  M ve  $8 \times 10^{-5}$  M olacak şekilde ilaveler yapılmış ve her bir çözücü için hem tuzun cinsine hem de konsantrasyonuna bağlı olarak ekstraksiyon verimi değişimi incelenmiştir.



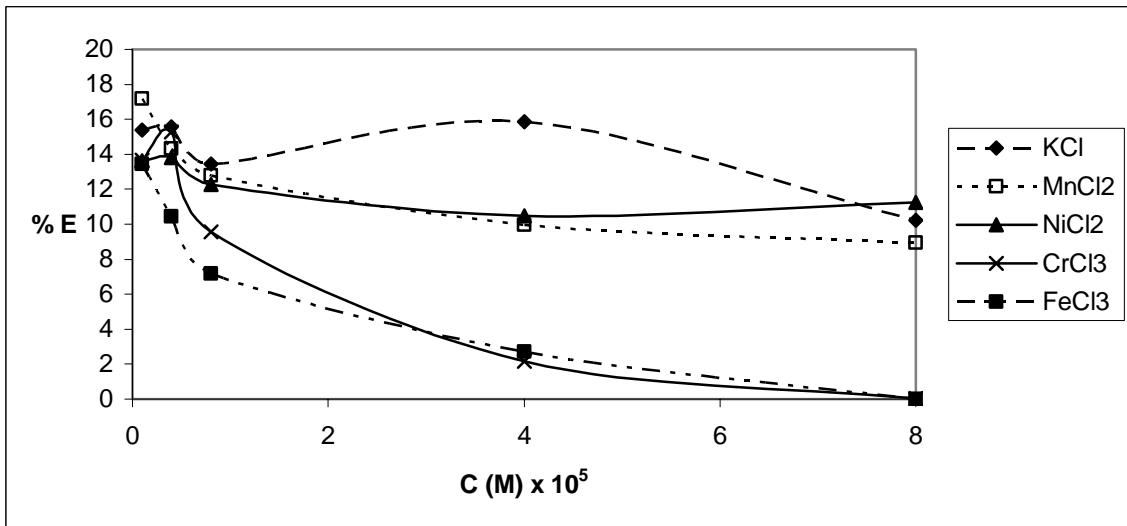
Şekil 5. Kloroform çözücüsü ile ekstraksiyonlarda değişik tuzların ilaveleri sonucunda tuz konsantrasyonu ile ekstraksiyon veriminin değişimi



Şekil 6. Karbontetraklorür çözücüsü ile ekstraksiyonlarda değişik tuzların ilaveleri sonucunda tuz konsantrasyonuna bağlı olarak ekstraksiyon veriminin değişimi



Şekil 7. Benzen çözücüsü ile ekstraksiyonlarda değişik tuzların ilaveleri sonucunda tuz konsantrasyonuna bağlı olarak ekstraksiyon veriminin değişimi



Şekil 8. Toluen çözücüsü ile ekstraksiyonlarda değişik tuzların ilaveleri sonucunda tuz konsantrasyonuna bağlı olarak ekstraksiyon veriminin değişimi

#### 4. TARTIŞMA VE SONUÇ

Kullanılan bütün çözücüler için metilen mavisi başlangıç konsantrasyonu azaldıkça ekstraksiyon verimi artmaktadır. Bu sonuçlar literatür değerleri ile uyum içerisindedir(14). Ekstraksiyon verimindeki artışa göre çözücülerini şu şekilde sıralayabiliriz : toluen, benzen, karbontetraklorür ve kloroform. Ekstraksiyon için kloroformun karbontetraklorüre göre daha iyi bir çözücü olduğu görülmektedir. Karbontetraklorürün dipol momentinin 0 olmasına karşın, kloroformun 1.02 D 'dir ve polar kloroform molekülleri tarafından iyonik metilen mavisinin sarılarak organik faza çekilmesi daha kolay görünmektedir. Benzen ve toluen arasında bir karşılaştırma yapılacak olursa, benzen molekülüne bir metil grubunun

bağlanması, bu molekülün bir bütün olarak solvasyon yapmak üzere metilen mavisi molekülüne yaklaşmasını daha zorlaştırmaktadır. Bu duruma metil grubunun sterik etkisi gözle bakılabilir. Ancak gerçekte bunun bir sterik etki olup olmadığının anlaşılması için daha büyük alkil süstitüentler içeren benzen türevleri ile ekstraksiyonlar yapmak gereklidir. Sıcaklık etkisi incelemelerinde, oda sıcaklığına yakın değerlerde ekstraksiyon veriminin daha yüksek olduğu görülmüştür ve bu bulgular Greminger ve arkadaşlarının bulguları ile uyum içerisindedir (3). Yüksek sıcaklıklarda yapılan ekstraksiyon çalışmaları düşük % E değerleri vermesi ve ayrıca çözgen buhar basıncının artması nedeniyle de tercih edilmemektedir. Ancak sıcaklığa bağlı olarak yapılan denemelerde sonuçların farklılığı deney hatası sınırları içerisindedir ve sıcaklığın değiştirilmesinin ekstraksiyon verimi üzerinde çok etkili olduğu söylenemez. Metilen mavisi molekülü suda % 100 iyonlaşarak çözünmektedir. Düşük pH değerlerinde, ortamın hidroksil iyonu konsantrasyonu azaldıkça sulu çözeltide metilen mavisi tamamen iyonik şekilde bulunmaktadır ve bu nedenle düşük pH'lerde organik faza ekstraksiyon azalmaktadır. Yüksek pH değerlerinde ise, hidroksil iyonu derişimi arttığından, metilen mavisinin katyonik formu ile hidroksil iyonu birleşerek nötral bir hidroksi bileşiği oluşturmaktadır. Hidroksil iyonu konsantrasyonu arttıkça, denge bu nötral bileşik lehine kaymakta ve ortamdaki nötral bileşik konsantrasyonu pH arttıkça artmaktadır. İyonik bileşiklere oranla, nötral türlerin organik çözücüler içindeki çözünürlükleri daha yüksek olduğundan, ekstraksiyon verimi de artış göstermektedir. Öyleki pH = 14'e yaklaştıkça ekstraksiyon verimi de % 100'e yaklaşmaktadır. Bu durum bütün çözücülerle yapılan ekstraksiyonlarda görülmektedir. Her pH değerinde ekstraksiyon verimleri kloroform, karbontetraklorür, benzen ve toluen sırasında bir azalma göstermektedir. pH yükselmesi ekstraksiyon verimini artırmasına rağmen çözücüler arasındaki seçimliliği değiştirmemiştir. Şekil 4'deki grafikte pH=10'da ekstraksiyon veriminin bir pik yaptığı görülmektedir. Literatürde metilen mavisinin Mg, Ca, Cd, Co(II), Ni ve Zn gibi metallerle verdiği renksiz kompleksler için optimum pH değeri 10 olarak verilmektedir. Bu pH'da ortamda bulunan metalik safsızlıklar ile metilen mavisinin kompleksleşme olasılığı vardır. Grafikte görülen pH=10'daki pikin nedeni, metilen mavisinin organik çözügene ekstraksiyonuna ek olarak, ortamdaki metalik safsızlıklarla renksiz kompleksler vermesi olabilir. Ancak bu muhtemel neden yeni deneysel çalışmalar desteklenmelidir.

Bütün çözücüler için ekstraksiyon verimleri ortama tuz ilave edilmesiyle azalma göstermektedir. İlave edilen metal tuzunun konsantrasyonu arttıkça ekstraksiyon verimlerinde belirgin bir azalma görülmektedir. Ayrıca metal iyonunun yükü arttıkça ekstraksiyon verimini azaltma etkisi de artmaktadır. Aynı yüke sahip metal iyonlarının deney hatası sınırları içerisinde benzer etkileri gösterdikleri söylenebilir. Metilen mavisinin organik çözücüler ekstraksiyonunda tuz etkisini iyon şiddeti etkisi ve iyon çifti oluşumu ile açıklamak mümkündür. İyon şiddeti çözeltideki iyon konsantrasyonuna ve yüküne bağlıdır.

$$\mu = \sum_{i=1}^N C_i Z_i^2 \quad \text{ve} \quad -\log f_x = \frac{0.5085 Z_x^2 \sqrt{\mu}}{1 + 0.3281 \sigma_x \sqrt{\mu}}$$

Burada;  $\mu$  iyonik şiddet,  $C$  iyon konsantrasyonu,  $Z$  iyon yükü,  $\sigma$  hidratlaşmış iyon çapı ve  $f$  ise aktiflik katsayısıdır. Görüldüğü gibi; ortamın iyonik şiddeti konsantrasyon ve yük ile artmakta, dolayısıyla da aktiflik katsayısı artmaktadır. Seyreltik çözeltiler için aktiflik(a)  $\approx C$  alınabilmekle birlikte, seyreltik olmayan çözeltiler için aktiflik ile konsantrasyon arasında  $a = f C$  şeklinde bir ilişki vardır. Aktiflik katsayısı ( $f$ ) arttıkça konsantrasyon ile aktiflik değerleri arasındaki fark da büyümektedir. Yani iyonik şiddetin artması ile aktiflik katsayısı



azalmakta ve aktiflik değeri ise konsantrasyon değerlerine göre daha küçülmektedir. Azalan metilen mavisi aktivitesi nedeniyle organik faza ekstraksiyon da azalmaktadır. Ayrıca, çalışmamızda kullandığımız kloroform, karbontetraklorür, benzen ve toluen çözücülerinin dielektrik sabitleri küçük olduğundan iyon çifti oluşumunu kolaylaştırır. Özellikle yüksek değerlikli iyonların tuzlarının ilavesi iyon çiftinin oluşumu destekleyeceğinden ve iyon çiftinin oluşması ise organik fazların bu iyonun çözme yeteneğini düşüreceğinden, organik faza ekstraksiyon verimleri ciddi ölçüde azalmaktadır. Tuz etkisi incelemelerinde ekstraksiyon verimi KCl ilavesi ile bir azalma gösterip, daha sonra yaklaşık olarak sabit kalmıştır. Düşük KCl derişimlerinde verimdeki azalma yukarıda anlatılan nedenlerden dolayı gerçekleşmiştir. KCl derişimi arttırıldıkça iyonik şiddetdeki artış, +2 ve +3 yüklü iyonlarla karşılaştırıldığında daha az olmaktadır. KCl çözeltileri kullanıldığında çözeltilerin iyonik şiddetleri  $1 \times 10^{-6}$  ile  $8 \times 10^{-5}$  arasında değişmektedir. Ancak aynı derişimlerde +3 yüklü metal tuzları kullanıldığında iyonik şiddet değişimi  $6 \times 10^{-6}$  ile  $4.8 \times 10^{-4}$  arasındadır. Görüldüğü gibi KCl, eş derişimdeki  $\text{FeCl}_3$  veya  $\text{CrCl}_3$  ile karşılaştırıldığında, iyonik şiddette daha dar bir aralıkta değişime neden olmaktadır. Bu dar iyonik şiddet değişim aralığında ise ekstraksiyon veriminde büyük farklılıklar gözlenmemektedir.

### Teşekkür

Bu çalışma Balıkesir Üniversitesi, Araştırma Fonu tarafından (95-08 nolu proje) desteklenmiştir. Verilen mali destek için teşekkür ederiz.

### 5. KAYNAKLAR

- [1] Burns, G.P., Lynn, S., Hanson, D.N., "Energy reduction in phenol recovery systems", **Report no: LBL 9176**, Lawrence Berkeley Laboratory, (1979).
- [2] Treybal, R.E., "**Liquid Extraction**", New York, McGraw Hill, p.48, (1963).
- [3] 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, 51-54, (1982).
- [4] Goldberg, M.C., DeLong, L., "Continuous extraction of organic materials from water", **Environmental Science and Technology**, 5 (2), 161-162, (1971).
- [5] Goldberg, M.C., DeLong, L., Sinclair, M., "Extraction and concentration of organic solutes from water", **Anal.Chem.**, 45 (1), 89-93, (1973).
- [6] Joshi, D.K., Senetar, J.J., King, C.J., "Solvent extraction for removal of polar-organic pollutants from water", **Ind.Eng.Chem.Process Des.Dev.**, 23, 748-754, (1984).
- [7] Kortüm, G., Vogel, W., Andrussow, K., **Pure and Appl.Chem.**, 1(2-3), 190, (1961).
- [8] Jones, L.A., Prabel, J.B., Glennon, J.J., Copeland, M.F., Kavlock, R.J., "Extraction of phenol and its metabolites from aqueous solution", **J.Agric.Food Chem.**, 41, 735-741, (1993).
- [9] Goldberg, M.C., DeLong, L., "Continuous extraction of organic materials from water", **Environmental Science and Technology**, 5, 2, 161-162, (1971).
- [10] Brady, B.O., Kao, C.P.C., Dooley, K.M., Knapf, F.C., Gambrell, R.P., "Supercritical Extraction of Toxic Organics from Soils", **Ind.Eng.Chem.Res.**, 26, 261-268, (1987).
- [11] Clement, R.E., Viau, A.C., Karasek, F.W., "Comparison of solvent extraction efficiencies for toxic organic compounds on flyash", **Can.J.Chem.**, 62, 2629-2633, (1984).
- [12] Bishop, E., "**Indicators**", Pergamon Press, 1972, 503-509.
- [13] Cheng, K.L., Ueno, K., Imamura, T., "**Handbook of Organic Analytical Reagents**", CRC Pres, (1982), 453-454.
- [14] Elderfield, R.C., isimsiz, **Heterocyclic compounds**, 6, 724-726, (1957).