

Bazı metal katyonlarının, sodyum trimetafosfat ortamında ayrılmalarının iyon değiştirici kromatografi ile incelenmesi

Halil DEMİR*, Ayçiçek AKSELİ

İTÜ Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 34469, Ayazağa, İstanbul

Özet

Sülfolanmış bir polystiren reçine olan Dowex 50W-X8 (200-400 mesh) üzerinde, 0,01 ile 0,3 M arasında sodyum trimetafosfat konsantrasyonları kullanılarak bazı elementlerin dağılım katsayıları incelenmiştir. Dağılım katsayılarının değerlendirilmesiyle 0.1 M sodyum trimetafosfat kullanılarak elementlerin ayrılmaları sağlandı. Küçük miktardaki ayırmalar için her elementten 0.5'er mg, büyük miktardaki ayırmalar için her elementten 30'ar mg kullanıldı. Sonuçlardan anlaşılacağı gibi sodyum trimetafosfat, incelenen elementler için yeni bir elüent olarak kullanılabilir. Bu ayırmalar için sodyum trimetafosfat, diğer elüentlere göre bazı avantajlara sahiptir. Kuyruk etkisi çok küçük, ayırma zamanı diğer bilinen metotlardan daha kısadır. Elüsyon pikleri dar ve hemen hemen simetrik. Kalitatif ve kantitatif incelemeler spektrofloreometre ile yapılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Sodyum Trimetafosfat, metal iyonlarının ayrılması, iyon değişimi kromatografisi

Separation and determination of some metals in sodium trimetaphosphate media, with cation-exchange chromatography

Abstract

In this study it was thought that sodium trimetaphosphate can be studied as an eluent for the separation of elements with ion exchange method. For this purpose the elements which are suitable were selected. Firstly the distribution coefficients of these elements (Ba, Cd, Co, Ga, K, Ni, Zn ve Pd) with Dowex 50W-X8, 200-400 mesh, a sulphonated polystyrene resin were determined by using different concentration ranges between 0.01-0.3 M of sodium trimetaphosphate. By considering of these distribution coefficients separation were performed with 0.1 M sodium trimetaphosphate at room temperature. For quantitative and qualitative small scale separation, 0.5 mg of each element and for preparative large scale separation 30 mg of each was used. From the obtained results it has been seen that sodium trimetaphosphate can be used as a new elution agent for determination and preparative separation of mentioned metal ions. For the separation of these metals, sodium trimetaphosphate as elution agent has the following advantages over the other elution agents. The tailing effects are very small and the separation time much shorter than the other known methods. The elution peaks are narrow and nearly symmetrical. Qualitative and quantitative determination of ions were done by using spectrofluorimeter method.

Keywords: Sodium trimetaphosphate, metal ions separations, cation-exchange chromatography.

*Yazışmaların yapılacağı yazar: Halil DEMİR. demirhalil@itu.edu.tr, Tel: (212) 451 61 55.

Bu makale, birinci yazar tarafından İTÜ Fen-Edebiyat Fakültesi'nde tamamlanmış olan 'Bazı metal katyonlarının, sodyum trimetafosfat ortamında ayrılmalarının iyon kromatografi ile incelenmesi' adlı doktora tezinden hazırlanmıştır. Makale metni 06.07.2005 tarihinde dergiye ulaşmış, 28.07.2005 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 31.05.2006 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

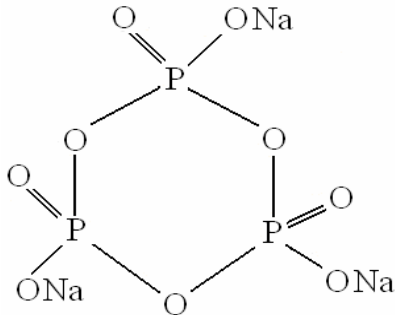
Giriş

İyonların ayrılması, saflaştırılması, preparatif ölçüde saf olarak elde edilmesi işlemlerinde ve tayanlerinde iyon değiştirici reçinelerin kullanılması, modern ve etkili bir yöntemdir. Bilimsel çalışmalarda ve sanayide birçok ayırma işlemlerinde bu yöntemle, anyon ve katyon karışımlarının birbirinden ayrılması kolaylıkla sağlanabilir.

İyon değiştirici reçinelerle ayırma, değişik metallerin ayrılmasında diğer yöntemlerden daha çok kullanılmaktadır. Ayırmalar için literatürlerde α -hidroksi izobutirik asit (Perdue vd., 1968), nitrik asit ve sülfirik asit (Strelow vd., 1965), hidroflorik asit (Fritz vd., 1961), hidroklorik asidin (Mann ve Swanson, 1961; Strelow, 1984) kullanıldığı bildirilmektedir.

Bunlardan başka bazı asit içeren organik çözücüler, hidroklorik asit-etanol (Strelow vd, 1969), hidroklorik asit-aseton (Strelow vd, 1971; Strelow, 1988), hidrobromik asit-aseton (Strelow vd, 1975), hidroklorikasit-metanol (Strelow, 1984) ve bazı asit karışımları, hidrobromik asit - nitrik asit (Strelow, 1978), tartarik asit-nitrik asit ve tartarik asit-amonyum tartarat (Strelow vd., 1982), tiyoüre-hidroklorik asit (Siegfried vd., 1983) gibi kullanıldığı belirtilmektedir.

Son zamanlarda yayınlanan bazı çalışmalarda, sodyum trimetafosfatın (Şekil 1) nadir toprak elementlerinin birbirinden ayrılmasında, diğer bütün elüentlere göre bir çok üstünlüğe sahip olduğu belirtilmektedir (Sungur ve Akseli, 2000; Akseli ve Kutun, 2000; Kutun ve Akseli, 1999).



Şekil 1. Sodyum Trimetafosfat'ın yapısı

Diğer bir çalışmada sodyum trimetafosfatın bazı elementlerin (Li, Be, Mg, Al, Ca, V, Mn, Fe,

Cu, Mo, Sn ve Th) birbirinden ayrılmasında kullanılabilecek olan çok uygun yeni bir elüent olduğu belirtilmiştir (Akseli ve Kutun, 1999).

Bu çalışmada da sodyum trimetafosfat eluent olarak kullanılmış ve Ag, Ba, Sr, Cd, Co, Ga, Ge, Hf, K, Na, Ni, Pb, Zn, Pd, Ru, Sc, Ta, W, Zr gibi metallerin, katyon değiştirici reçinelerle ayrılması yapılmaya çalışılmıştır.

Sodyum trimetafosfat diğer elüentlere göre bir çok avantaja sahiptir. Elüsyon eğrileri oldukça dar ve simetrik. Kuyruk etkisi yoktur ve komşu pikler arasında girişim yoktur.

Sodyum trimetafosfat diğer kompleks yapıcı maddelerden daha ucuzdur ve geri kazanılması kolaydır. Elüsyon, herhangi bir pH değişikliği yapmadan ve oda sıcaklığında uygulanmıştır.

Deneysel kısım

Kullanılan kimyasal maddeler

Bütün kimyasallar analitik saflıkta ve %99.5 saf olarak kullanılmıştır.

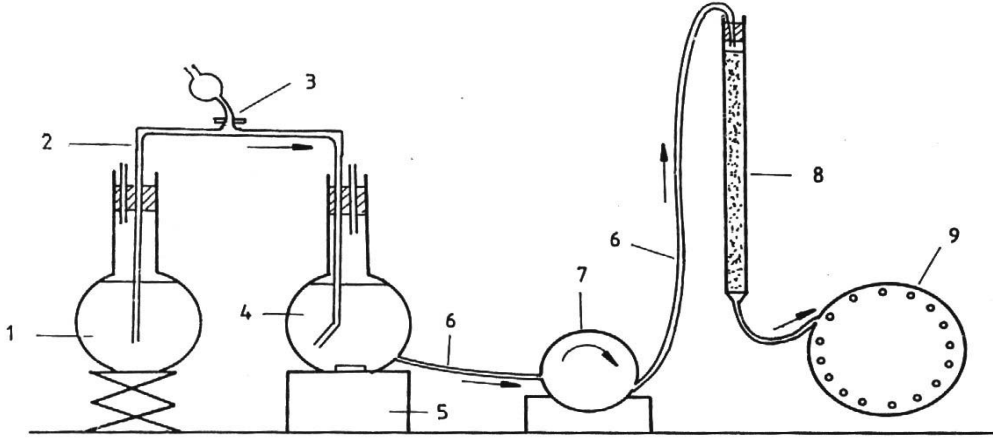
Sodyum Hekzametafosfat (Fluka), Dowex 50W-X8 (200-400 mesh) (Fluka, Switzerland), BaCl₂x2H₂O (Carlo Erba), Co(NO₃)₂x6H₂O (Across Organic), Cd(NO₃)₂x4H₂O (Fluka), NiCl₂x6H₂O, Zn(NO₃)₂x6H₂O, KCl, Ga ve PdCl₂ (Merck).

Kullanılan aletler

25 cm uzunluk, 0.5 cm iç çaplı ve 40 cm uzunluk ve 1.2 cm iç çaplı iki farklı cam kolon kullanılmıştır. Fraksiyonlar, otomatik fraksiyon kolektörü tarafından toplanmıştır.

Gradient elüsyonu Şekil 2'deki gibi kurulmuştur. Bu sistem CNRS Fransa Bellevue'deki, Nadir Toprak Elementleri Laboratuvar'ında bulunan sisteme benzerdir.

Sistemde de görüldüğü gibi, elüsyon çözeltileri için iki balon bulunmaktadır. İkinci kap bir manyetik karıştırıcıyla birleştirilmiştir. İki balon, üç ağızlı cam musluğu olan bir cam boruyla birleştirilmiştir. Akış hızını ayarlamak için, ikinci balon ile reçine kolonu arasına bir peristaltik pompa yerleştirilmiştir.



Şekil 2. Gradient Elüsyon Cihazı: 1,4. Elüsyon kapları, 2. Cam boru, 3. Üç ağızlı musluk ve puar, 5. Manyetik karıştırıcı, 6. Plastik boru, 7. Peristaltik pompa, 8. İyon değişirici reçine kolonu, 9. Fraksiyon kollektörü

Florimetrik ölçümler Perkin-Elmer 204 markalı (Norwalk, CT, USA) floresans spektrofotometresi ile yapılmıştır. Işık kaynağı olarak 150 W ksenon ark lambası ve ölçümler için 10 mm'lik kuvarz küvetler kullanılmıştır. Eksitasyon ve emisyon slit aralığı 10 nm'dir.

Elüent maddesinin ve örneklerin hazırlanması

Elüsyon için kullanılacak olan sodyum trimetafosfat ($\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$), önce sodyum heksametafosfat ($\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{19}$)'ın ısıtılmasıyla elde edilmiştir (Budavari, 1989). Daha sonra bu anhidrit tuz, 6 sulu ($\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) haline getirilerek işlemlerde kullanılmıştır (Audrieth 1950).

Örnek çözeltileri, metallerin nitratlarından (Co, Cd ve Zn) ve klorürlerinden (Ba, Ni, Pd ve K) hazırlandı. Ga ise metal olarak kullanıldı. $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve KCl suda, Ga, HCl'de ve PdCl_2 , HNO_3 'te çözülerek hazırlandı.

Dağılım katsayıları

Reçine, üzerinden sırasıyla 2 M HCl, 2 M NaCl ve 2 M HCl geçirilerek hidrojen formuna getirilmiştir. Her seferinde de reçine su ile yıkanmıştır. İşlemler bittikten sonra reçine havada kurutulmuştur.

0.5 gr reçine 105°C 'de etüvde sabit tartıma getirilerek kuru reçine miktarı hesaplandıktan sonra

istenilen sodyum trimetafosfat konsantrasyonlarıyla dengeye getirilmiştir. Sonra ağız sıkıca kapanabilen kaplara aktararak, tayini yapılacak olan metalden 1 meq içeren 50 ml sodyum trimetafosfat çözeltileri eklenmiştir. Oda sıcaklığında 15 saat sarsıntılı çalkalayıcıda çalkalanmıştır.

Uygun reaktifler ve işlemler kullanılarak denge den önce ve sonraki florimetrik ölçümler yapılmıştır. Dağılım katsayıları, (Tablo 1) aşağıdaki bağıntıdan faydalanılarak hesaplanmıştır.

$$K_d = \frac{(I_0 - I) \times \text{çözelti hacmi (ml)}}{I \times \text{çözeltideki mad. mik. (g)}} \quad (1)$$

I_0 ve I dengeden önceki ve sonraki floresans ölçümleridir.

Tablo 1. Hidrojen formuna getirilmiş Dowex 50W-X8 reçinesi üzerinde dağılım katsayıları belirlenen bazı metaller

Element	Sodyum Trimetafosfat (M)			
	0.01	0.05	0.1	0.3
Pd^{2+}	10.40	6.80	3.72	1.21
Ba^{2+}	60.13	24.40	15.51	3.50
Ga^{3+}	70.56	48.33	20.32	7.25
Zn^{2+}	72.15	50.18	29.19	8.12
K^+	118.34	60.14	42.40	8.40
Cd^{2+}	147.11	112.15	52.24	13.14
Co^{2+}	162.37	137.21	63.15	14.22
Ni^{2+}	178.45	157.35	73.16	48.40

Tablo 2. Her element için kullanılan florimetrik reaktifler

Element	Reaktif	Eksitasyon dalgaboyu (nm)	Emisyon dalgaboyu (nm)	Dedeksiyon limiti (µg/ml)	Kaynak
Pd ²⁺	1,10-phenanthroline, Eosin	540	570	0.015-1	(Shcherbov, 1977)
Ba ²⁺	Calcein	400	520	0.08-1	(Körbl, 1957)
Ga ³⁺	8-hydroxy-5-sulfo-quinoline	370	505	0.02-0.8	(Nishikava, 1977)
Zn ²⁺	8-hydroxy-5-sulfo-quinoline	370	510	0.02-0.8	(Nishikava, 1977).
K ⁺	Eosin, 18-Crown-6	322	563	0.01-1	(Medel vd., 1981)
Cd ²⁺	Calcein	490	520	2.24x10 ⁻³	(Hefley ve Jaselskis, 1974)
Co ²⁺	1,10-phenanthroline, Eosin	490	570	1-10	(Lisitsyna ve Shcherbov, 1973)
Ni ²⁺	1,10-phenanthroline, Eosin	540	560	1-10	(Lisitsyna ve Shcherbov, 1973)

Tanımlama ve teşhis

Yıkama çözeltisi fraksiyonlarındaki elementlerin kalitatif ve kantitatif tanımlanması, Tablo 2'deki uygun florimetrik reaktifler kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Elüsyon

Dowex 50W-X8, 200-400 mesh'lik reçine her defasında üstündeki küçük parçacıklar dökülerek birkaç defa su ile yıkandıktan sonra bir gece suda bekletilip, birikim yoluyla kolona doldurulmuştur. Reçine, elüsyon çözeltisiyle dengeye getirilmiştir. Az bir su ile yıkandıktan sonra, örnek çözeltisi hazırlanarak küçük bir pipet yardımıyla, reçinenin üst tarafına tespit edilmiştir. Reçinenin üst tarafında absorplanan örnek elüe edilmiş ve florimetrik ölçümler için, uygun hacim fraksiyonları alınmıştır.

Dağılım katsayısı ile elüe edilen iyonun pik maksimumuna ulaşmak için gerekli olan elüent hacmi arasında önemli bir ilişki vardır.

$$V = K_d \cdot V_o + V_o \quad (2)$$

Burada V_o reçine tanecikleri arasındaki boşluklardaki sıvı hacmini, K_d dağılım katsayısını, V de incelenen elementin elüsyon sırasında geldiği pik maksimumuna karşı gelen hacmi göstermektedir. Reçine tanecikleri homojense, V_o değeri reçine kolonu hacminin yaklaşık % 47'sine eşit olmaktadır (Jeffery vd., 1991).

Sonuç ve tartışma

İyon değiştirici reçineler üzerindeki dağılım katsayıları hakkındaki sistematik bilgi, ayırmayı planlamak için bize çok önemli katkılar sağlar. Bu sebeple Tablo 1'de belirtilen dağılım katsayıları incelenmiştir. Burada 0.3 M'lık sodyum trimetafosfata hariç olmak üzere, dağılım katsayılarının ayırma için uygun olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca elüsyon zamanını kısaltmak için gradient konsantrasyonu uygulamak amacıyla 0.3 ve 0.1 M'daki dağılım katsayılarının kullanılabilmesi düşünülmüştür.

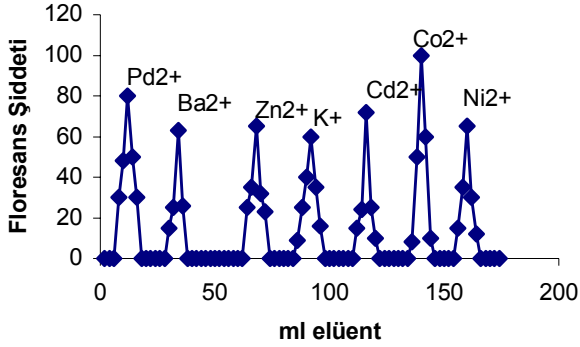
Tanımlama ve kantitatif inceleme için elementlerin ayrılması

Her bir elementten 0.5 mg içermek üzere toplam 3.5 ml bir karışım hazırlanmıştır.

23 cm uzunluğunda ve 0.5 cm çapındaki kolon reçine ile dolduruldu ve yaklaşık 120 ml 0.1 M sodyum trimetafosfat ile dengeye getirilmiş, az miktarda su ile reçinenin üst tarafı yıkanmıştır. Sonra örnek karışımı reçineye tespit edilmiştir.

Elementler 0.1 M'lık sodyum trimetafosfatla dakikada 2 ml olacak şekilde bir akış hızı sağlanarak yıkama işlemi yapıldı. Otomatik fraksiyon kolektörüyle 2'şer ml'lik fraksiyonlar halinde toplandı. Gerekli florimetrik ölçümler yapıldıktan sonra elüsyon eğrileri çizildi. Şekil 3'de görüleceği gibi bütün elementler 166 ml elüentle beraber tamamen ayrılmıştır.

Bütün elementlerin kalitatif incelenmesi ve tanımlanması Tablo 2’de de belirtilen uygun reaktifler kullanılarak, florimetrik olarak yapılmıştır.



Şekil 3. 50W-X8 reçinesi içeren 23 cm uzunluk ve 0.5 cm çaplı kolonda, 0.1 M Sodyum trimetafosfatla yapılan elüsyon

Kantitatif incelenmesi de volumetrik olarak toplanan fraksiyonlardaki elementlerin incelenmesiyle ve florimetrik kalibrasyon grafiklerinin hazırlanmasıyla yapıldı. İnceleme için, her bir elemente ait fraksiyonlar ayrı yerlerde toplandı. Her birinden 0.5’er ml alındı. Uygun reaktifler kullanılarak her bir element, florimetrik olarak incelendi. Gerekli kalibrasyon grafikleri çizilerek tayinleri yapıldı. Bulunan değerler Tablo 3’te gösterilmiştir. Buradan geri kazanımın iyi olduğu tespit edilmiştir.

Tablo 3. Dowex 50W-X8 reçinesi üzerinde elüe edilen elementler ve geri kazanım yüzdeleri

Element	%
Pd ²⁺	99.7
Ba ²⁺	99.2
Ga ³⁺	99.8
Zn ²⁺	99.6
K ⁺	98.8
Cd ²⁺	99.5
Co ²⁺	99.3
Ni ²⁺	98.7

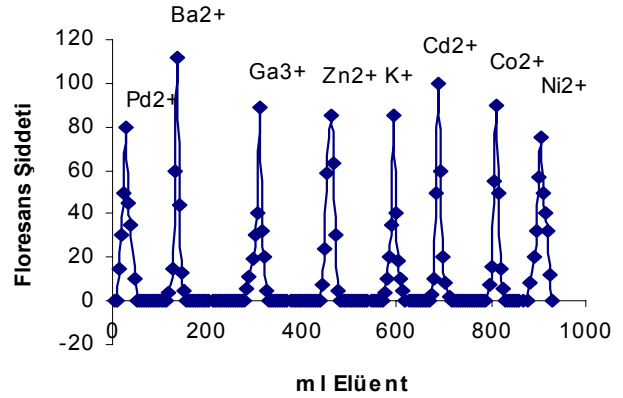
Preparatif amaçla elementlerin ayrılması

Her bir elementten 30 mg içeren yaklaşık 16 ml karışım çözeltisi hazırlandı. 36 cm uzunluk ve 1.2 cm çaplı kolon reçine ile dolduruldu (33 cm). Yaklaşık 250 ml 0.1 M sodyum trimetafosfatla

dengeye getirildi. Reçinenin üst tarafı az miktarda su ile yıkandı.

Karışım sulu çözelti halinde üst tarafa tespit edildikten sonra 0.1-0.3 M sodyum trimetafosfatla konsantrasyon gradienti uygulanarak elüsyon yapıldı. Bu elüsyon için yaklaşık 900 ml eluent kullanıldı. Elüsyon eğrileri Şekil 4’te gösterilmiştir. Bu şekilden anlaşılacağı gibi bütün elementler arasında iyi bir ayırma sağlanmıştır. Herhangi bir durumda bu elementlerin birbirinden ayrılması kolaylıkla sağlanabilir. Ayrıca uygun konsantrasyonlarla ve gradient elüsyonu yardımıyla ayırma zamanı daha da kısaltılabilir.

Sodyum trimetafosfat ayırmalar için çok uygun ve yeni bir elüenttir. Diğer elüentlere göre bir çok avantajlara sahiptir. Elüsyon pikleri dar ve yaklaşık olarak simetriktir. Kuyruk etkisi yoktur. Ayırma zamanı diğer bilinen metotlardan daha kısadır. Sodyum trimetafosfatı geri kazanmak mümkündür. Sonuç olarak bu metod elementlerin birbirinden ayrılması ve preparatif amaçlı ayırmalar için oldukça uygundur.



Şekil 4. Dowex 50W-X8 katyon değiştirici reçine ile preparatif amaçla yapılan ve 0.1-0.3 M konsantrasyon gradientinin uygulanması ile elde edilen elüsyon eğrileri. 32 cm uzunluk ve 1.2 çaplı kolon

Kaynaklar

Akseli A., Kutun Ş., (1999). Separation and determination of various elements by cation-exchange chromatography with sodium

- trimetaphosphate as the eluent, *Journal of Chromatography A*, 847, 245-250.
- Akseli A., Kutun Ş., (2000). Distribution coefficients and cation-exchange separation of rare earths in sodium trimetaphosphate media and application to monazite, *Separation Science and Technology*, 35, 561-571.
- Audrieth LF. (1950). Inorganic Synthesis, McGraw Hill Book Company, V. 3. New York.
- Budavari S, (1989). The Merck Index 11'th, Merck and Co. Ltd. Rahway, USA.
- Fritz J.S., Garralda B.B., Karraker S.H., (1961). Separation of metals by cation exchange in acetone-water-hydrochloric acid, *Analytical Chemistry*, 33, 882.
- Hefley AJ., Jaselskis B (1974). Fluorimetric determination of submicrogram quantities of cadmium by reaction with meallofluorochromic reagent, calcein, *Analytical Chemistry*, 46, 2036-2037.
- Jeffery G.F., Basset J., Denney R.C., 1991. Textbook of Quantitative Chemical Analysis, Wiley and Sons, New York.
- Körbl J., Vydra F., (1957). Metallochromic indicators. IV. Preparation and properties of calcein, *Chemical Listy*, 51, 1304.
- Kutun Ş., Akseli A., (1999). New elution agent, sodium trimetaphosphate, for the separation and determination of rare earths by anion-exchange chromatography, *Journal Chromatography A*, 847, 261-269.
- Lisitsyna DN., Shcherbov DP., (1973). Analytical use of the cationic complexes of the elements with anions of hydroxyanthene dyes, *Analytical Chemistry*, 28, 1203-1205.
- Mann C.K., Swanson C.L., (1961). Cation exchange elution of metallic chlorides by hydrochloric acid, *Analytical Chemistry*, 33, 459.
- Medel AS., Gomis DB, Alvarez JRG., (1981). Ion-pair extraction and fluorimetric determination of potassium with 18-crown-6 and eosin, *Talanta*, 28, 425-430.
- Nishikava Y., (1977). Fluorescence properties of groups II and III metallo-sulfo-8-quinolates and their use in analytical chemistry, *Japan Analyst*, 26, 365-370.
- Perdue H.D., Canower A., Sawley N., Anderson R., (1968). Chemical separations using alpha-hydroxyisobutyric acid solutions and both cation and anion exchange resin, *Analytical Chemistry*, 40, 1773.
- Reiman W., Walton H.F., (1970). Ion exchange in analytical chemistry, Pergamon Press., New York.
- Shcherbov DP, (1977). Color and fluorescence reactions of palladium with halogenated fluoresceins, *Zhurnal Analiticheskoi Khimii*, 32, 1932-1935.
- Siegfried CH, Weinert W, Strelow FWE, (1983). Cation-exchange in thiourea-hydrochloric acid solutions, *Talanta*, 30, 453.
- Strelow F.W.E., Rethemeyer R., Bothma C. J.H., (1965). Distribution coefficients and the cation exchange behavior of elements in hydrochloric acid-ethanol mixtures, *Analytical Chemistry*, 37, 106.
- Strelow FWE, (1978). Distribution coefficients and anion exchange behavior of some elements in hydrobromic-nitric acid mixtures, *Analytical Chemistry*, 50, 1359.
- Strelow FWE, (1984). Distribution coefficients and cation exchange behavior of 45 elements with macroporous resin in hydrochloric acid/methanol mixtures, *Analytica Chimica Acta*, 160, 31.
- Strelow FWE, (1988). Distribution coefficients and ion exchange selectivities for 46 elements with a macroporous cation-exchange resin in hydrochloric acid-acetone medium, *Talanta*, 35, 385
- Strelow FWE, (1984). Distribution coefficients and ion exchange behavior of 46 elements with a macroreticular cation exchange resin in hydrochloric acid, *Analytical Chemistry*, 56, 1053.
- Strelow FWE, Hanekom MD, Victor AH, Eloff C, (1975). Distribution coefficients and ion exchange behavior of elements in hydrobromic acid-acetone media, *Analytica Chimica Acta*, 76, 377.
- Strelow FWE, Walt TN, (1982). Cation exchange in tartaric acid-nitric acid and in tartaric acid-ammonium tartarate solution, *Analytical Chemistry*, 54, 457.
- Strelow FWE, Van Zyl. CR, Bothma C. J.H., (1969). Distribution coefficients and the cation exchange behavior of elements in hydrochloric acid-ethanol mixtures, *Analytica Chimica Acta*, 45, 81.
- Strelow FWE, Victor AH, Van Zyl. CR, Eloff C, (1971). Distribution coefficients and cation exchange behavior of elements in hydrochloric acid-acetone, *Analytical Chemistry*, 43, 870.
- Sungur ŞK, Akseli A. (2000). Separation and determination of rare earth elements by Dowex 2-X8 resin using sodium trimetaphosphate as elution agent, *Journal Chromatography A*, 874, 311-317.