ENSTRUMENTAL

ANALİZ DERS NOTLARI

PROF.DR. MEHMET YAMAN

İçindekiler

Analize Giriş

Enstrumental Analize Giriş

1-Spektroskopi

- Işık-Madde Etkileşimi, Işığın Davranışları
- Işığın Özellikleri
- UV Görünür Bölge Moleküler Absorpsiyon Spektroskopisi
- IR Spektroskopisi
- Raman Spektroskopisi
- NMR Spektroskopisi
- X-Işınları Spektroskopisi
- Radyokimya
- Kütle Spektroskopisi
- Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
- Atomik Emisyon Spektroskopisi

2- Elektroanalitik Metodlar

Voltametri

POLAROGRAFi

AMPEROMETRİ

KONDÜKTOMETRİ (İLETKENLİK)

POTANSİYOMETRİ

3- Kromatografik Metodlar

- Sıvı Kromatografisi
- HPLC Kromatografisi
- Katı-Sıvı Kromatografisi
- İyon Kromatografisi
- Gaz Kromatografisi

4-Termal Analiz Yöntemleri

Analiz (Nitel ve Nicel Analiz)

Bir örnekte hangi bileşen ve/veya bileşenlerin (atom, iyon, molekül) olduğunun tayinine **nitel (kalitatif)** analiz denir. Bileşenin miktar veya derişiminin tayinine de **nicel (kantitatif**) analiz denir.

Yine analiz **Klasik (Yaş)** ve **Enstrümental analiz** şeklinde de sınıflandırılabilr.

Klasik (Yaş) Analiz: Terazi, etüv, fırın gibi temel laboratuar cihazlarının kullanılmasıyla major ve/veya minör düzeydeki bileşenlerin tayin edilmesine denir. 1-5 katyon ve 1-5 anyon analizleri klasik (yaş) nitel analize örnek verilebilirken, gravimetrik ve volumetrik analiz ise klasik (yaş) nicel analizi oluşturur.

Enstrumental Analiz: Bir örnekteki herhangi bir bileşenin cinsi veya derişimiyle orantılı sinyal üreten cihazlarla yapılan analize **Enstrumental Analiz** denir. Enstrumental Analiz 4 grupta sınıflandırılabilir.

1- **Spektroskopik Metodlar**

2- **Elektrokimyasal Metodlar**

3- **Kromatografik metodlar**

4- **Termal analiz metodları**

Spektroskopik Metodlar

- **Spektroskopi:** Işın-madde etkileşmesini inceleyen bilim dalına **spektroskopi** denir. Spektroskopi, Bir örnekteki atom, molekül veya iyonların bir enerji düzeyinden diğerine geçişleri sırasında absorplanan veya yayılan elektromanyetik ışımanın ölçülmesi ve değerlendirilmesi şeklinde de sınıflandırılmaktadır.

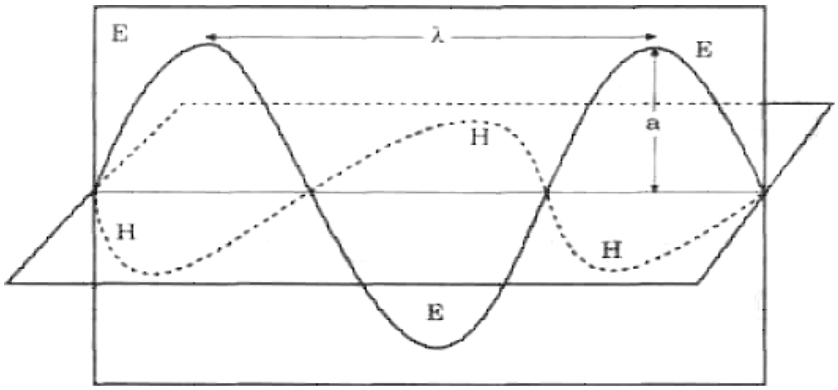
- En geniş tanımıyla **spektroskopi**, yüklü ve yüksüz taneciklerle maddenin etkileşmesi sonucu meydana gelen olayların incelenmesine denir. Bu tanımla, kütle spektrometresi de spektroskopiye girmektedir.

IŞIK MADDE ETKİLEŞİMİ

- Elektromanyetik ışıma, uzayda çok büyük bir hızla hareket eden enerji türüdür. Türleri arasında; görünür ışık, ısı şeklinde algılanan infrared (kırmızı ötesi) ışınları, X-ışınları ve radyo dalgaları sayılabilir.

- Işık, dalga ve tanecik özellikleriyle tanımlanmaktadır.

- **Işımanın dalga özelliği:** a=genlik



Şekil.1, Elektromagnetik dalga. E bu dalganın elektrik vektörü, H manyetik vektörü. Bu iki vektör birbirine dik ve her ikisi de yayılma yönüne diktir.

- Dalganın ilerleme yönüne dik olarak çizilen elektriksel alan vektörlerinden ayrı, bu vektörlere dik yönde oluşan manyetik alan vektörleri de vardır.

- **Dalgaboyu (λ):** Işık dalgasının ard arda gelen maximum veya minimumları arasındaki doğrusal uzaklıktır ve birimi uzaklık birimidir. (cm, nm)

- **Frekans (υ):** Belirli bir noktadan birim zamanda geçen dalga sayısı olup, birimi (s^{-1}) dir ve Hertz (Hz) olarak tanımlanır. **υ** ortama bağlı olmayıp, ışımanın kaynağına bağlıdır.

- **Foto elektrik olay:** Metal yüzeyinden ışıma ile elektronların koparılması olayıdır.

- **Absorpsiyon (Soğurma):** Işıma enerjisinin madde tarafından tutulmasıdır.

- Fotoelektrik olay, absorpsiyon ve emisyon (yayılma) olaylarını açıklamak için, ışığın dalga özelliği yetersiz kalır ve **tanecik özelliği** tanımlanmıştır. Buna göre elektromanyetik ışıma enerji taşıyan ve foton denilen taneciklerden oluşmuştur.

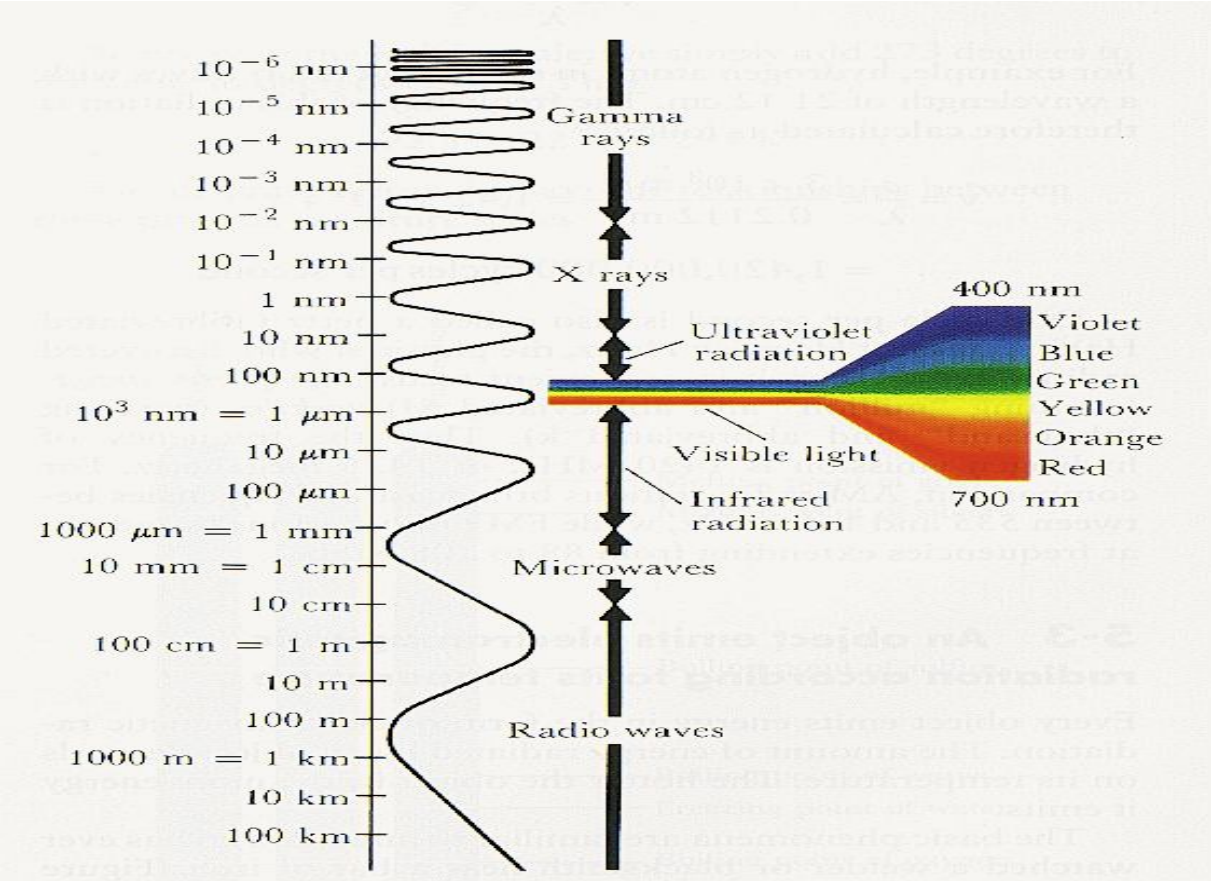
- Işığın dalga özelliği ışımanın interferans (girişim) ve difraksiyon (kırınım) gibi davranışlarını açıklayabilmektedir.

- Işığın yayılma hızı= λ. **υ** =V

- Işımanın herhangi bir ortamdaki yayılma hızı, ortamın kırılma indisine bağlı olup;

V=C/n ile verilir. C ışığın vakumdaki yayılma hızı olup 2,997x 10^8 m/s

- Elektromanyetik ışımanın türlerini gösteren elektromanyetik spektrum şu şekilde sınıflandırılabilir



Bu aralıktaki elektromanyetik ışınlara, elektromanyetik spektrum denir.

- UV görünür bölge ve IR ışınlarının havadaki hızı vakumdaki hızından % 0,1 küçüktür. Böylece;

- C= λ. **υ** =3x 10^8 m/s yazılabilir.

- **Dalga Sayısı ($\tilde{\nu}$):** Birim uzunluktaki dalga sayısı olarak tanımlanır. Birimi cm^{-1}'dir. Dalga sayısı 1/ λ olarak tanımlanır.

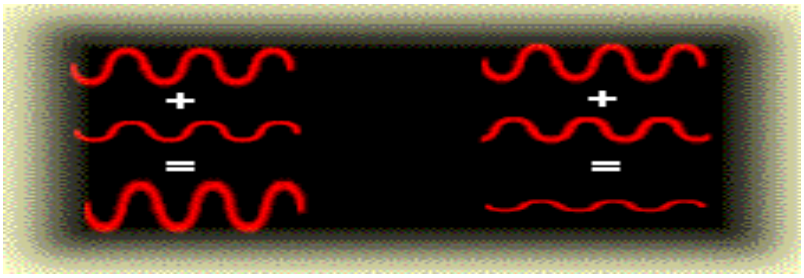
- **Monokromatik Işın:** Tek dalga boyundaki ışınlara denir.

- **Polikromatik Işın:** Değişik dalga boylarını içeren ışınlara denir.
- **Işıma gücü (P):** Birim alana saniyede ulaşan enerjidir.
- **Işıma Şiddeti (I):** Birim açı başına güç olarak tanımlanır.

Bu büyüklükler tam doğru olmasa bile genellikle eş anlamlı olarak kullanılmaktadır. Ayrıca bu güç ve şiddet büyüklükleri ışık dalgasının genliği olan a'nın karesi ile orantılıdır.

IŞIĞIN GİRİŞİMİ

- İki ışık dalgası aşağıdaki gibi üst üste bindirildiğinde yeni bir dalga oluşur ve bu yeni dalganın genliği, girişim yapan dalgalar arasındaki faz farkına bağlı olarak artar veya azalır.



- Aralarındaki faz farkı 90 derece olan 2 dalga etkileştiğinde, oluşan yeni dalganın genliği, iki dalga genliklerinin toplamına eşittir. Buna yapıcı (kuvvetlendirici) girişim denir. Faz farkı 180 derece olan 2 dalga etkileştiğinde a ve frekans=**υ** aynı ise birbirlerini yok ederler. Buna bozucu (yokedici) girişim denir.

IŞIĞIN KIRINIMI

- Işın demeti bir cismin kenarına çarptığında veya küçük bir delikten geçtiğinde, ışıma yolunda kırınım sonucu karanlık ve aydınlık alanlar oluşur. Bununla ilgili olaylar Bragg denklemi ile verilir.
- $n. \lambda = 2d. \sin\theta$ eşitliğinde n=1,2,3… gibi bir tamsayıdır. θ kırınım açısı, d ise kuvvetlendirici girişim oluşturan 2 dalganın geçtiği noktalar arasındaki uzaklıktır.
- X-ışınlarıyla kristal yapıların tayinlerinde Bragg denkleminden yararlanılır.

IŞIMANIN TANECİK ÖZELLİĞİ

- Enerji taşıyan ışın tanecikleri olan fotonların enerjisi;
- $E=h \times \upsilon$ h=Planck sabiti=$6,6262 \times 10^{-34}$ j.s'dir. Böylece,

$E=h \times c/\lambda$ da yazılabilir.

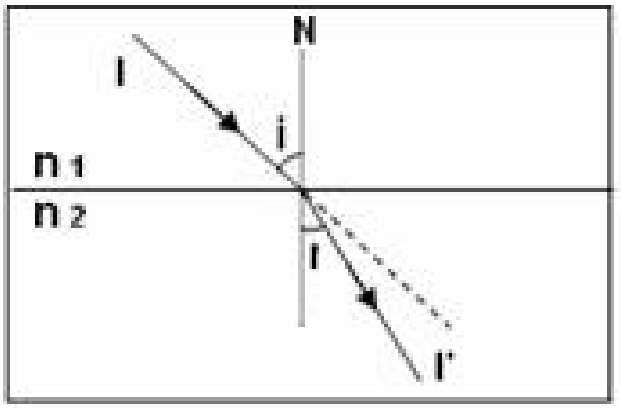
- **Eşik frekansı:** Metal yüzeyinden elektron koparabilmek için gerekli ışının frekansına denir.

- **Siyah cisim ışıması:** Isıtılan bir cisim önce kırmızı, sonra koyu kırmızı, daha yüksek sıcaklıkta beyaz, çok daha yüksek sıcaklıklarda maviye dönüşür. Yani ısıtılan cismin frekansı artar, dalgaboyu küçülür. İdeal bir cisim, tüm frekanslarda absorpsiyon ve emisyon yapan cisimdir. Buna ***siyah cisim*** denir. Siyah cismin yaydığı ışımaya da ***siyah cisim ışıması*** denir.

IŞIĞIN KIRILMASI

- Işık demetinin bir ortamdan yoğunluğu farklı bir ortama geçerken yön değiştirmesine kırılma (refraksiyon) denir. Şekildeki kırılma olayında; 1 ortamından 2 ortamına geçen ışığın y ekseni ile yaptığı açıların sin leri oranı yani;

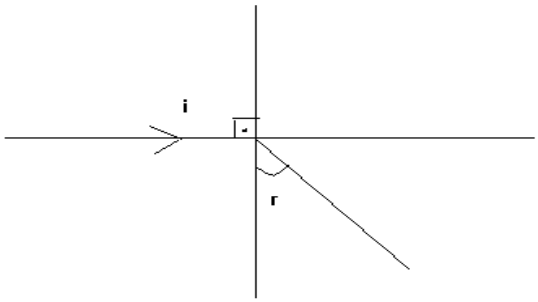
- sin i/sin r = V_1 / V_2 =n_2 / n_1 geçerlidir.



- Birinci ortamın hava olması halinde n_1=1 olduğundan sin i /sin r= n_2 olur. n; t ve λ'ya bağlıdır (ters orantılı). P ile ise doğru orantılıdır. Işığın madde içindeki hızının düşmesi; ışığın elektrik alanı ile elektronların etkileşmesinden kaynaklanır. t ve λ sabit tutulup ve n ölçülerek maddenin saflığı ve ikili karışımların bileşimleri tayin edilir (**Refraktometri**).

- Kırılmanın λ ile değişmesine dispersiyon (dağılma) denir. Dolayısıyla n; n_D^{20} olarak verilir.

- Şekilde görüldüğü gibi, gelen ışığın 90 derecelik açı ile gelmesi halinde, kırılma açısı maximum olur ve buna *kritik açı* denir.



IŞIĞIN YANSIMASI

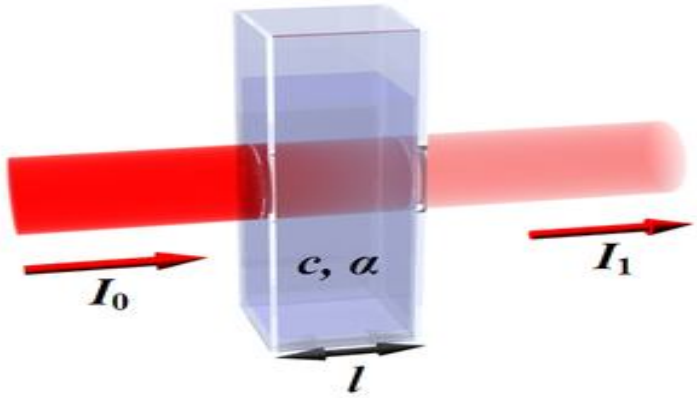
- **Işığın yansıması:** Işın demeti n'leri farklı 2 ortamın ara yüzeyine çarptığında ışımanın bir kısmı yansımaya uğrar(**Refleksiyon**). Yansıma miktarına **reflektans** denir ve;
- $P= I/I_0=(n_2 - n_1)^2 / (n_2 + n_1)^2$
- Işığın belli kalınlıktaki bir ortama girdikten sonra karşılıklı yüzeylerde iç yansımaya uğramasından yararlanılarak monokromatik ışın elde eden filtreler yapılmıştır.

IŞIMANIN ABSORPSİYONU VE EMİSYONU

- Belli bir potansiyel enerji düzeyinde bulunan atomlar h**υ** enerjili ışını absorpladıklarında dış elektronları belirli enerji düzeylerine geçiş yaparlar. Temel düzeydeki bir atomun ışık absorplayarak veya yüksek enerjili elektron, iyon veya moleküllerle çarpışarak yüksek enerjili uyarılmış düzeylere ulaşmasına ait geçişler atomun absorpsiyon spektrumunu oluşturur. Atomun yüksek enerjili düzeylerden daha düşük enerjili düzeylere geçişlerinden dolayı emisyon spektrumu gözlenir.
- Moleküller de atomlarda olduğu gibi uygun enerjili fotonlarla etkileştiklerinde bu fotonları absorplayarak uyarılmış hale geçerler. Uyarılmış moleküller bu kararsız durumdan fazla enerjilerini yayarak kurtulurlar ve böylece moleküler emisyon gözlenir.
- Bir atomun veya molekülün uyarılması için gerekli enerji elektromanyetik spektrumun UV-Görünür Bölgesine karşılık gelir.
- Bir molekül UV-visible fotonunu absorpladığı zaman elektronik enerjisiyle beraber dönme ve titreşim enerjisi de değişebilir. Bu nedenle moleküler spektrum, atomik spektrum gibi basit olmayıp (keskin değil), hem karmaşık hem de geniş bantlar şeklindedir.

LAMBERT-BEER EŞİTLİĞİ

- Absorpsiyon olayında, absorplanan ışının şiddeti *Lambert-Beer* eşitliği ile verilir. Buna göre;
- $A=\text{Absorbans}=\log I_0 / I = \epsilon.L.C$



- Є=Absorpsiyon katsayısı (t/mol.cm)
- L(veya b ile gösterilir)= Işığın etkileştiği yol (cm)

  (şekilde L olarak verilmiştir.)
- C=Konsantrasyon (mol/lt)
- c=g/lt alınırsa Є=a ile gösterilir ve lt/gr.cm birimi ile verilir.
- Böylece A=a.b.c olur.
- I/I_0 oranına geçirgenlik denir ve T ile gösterilir.
- $I/I_0 = T = 10^{-ЄLC}$ A=-logT=2 – log%T
- %T= % Geçirgenlik adını alır.
-
- Çözeltide veya örnekte uygulanan λ'da ışığı absorplayacak birden fazla molekül veya atom varsa;
- $A=A_1+A_2+\ldots= Є.b.c_1+ Є.b.c_2+\ldots$
- Bu ise sapmalara neden olur.
-

LAMBERT BEER YASASINDAN SAPMALAR

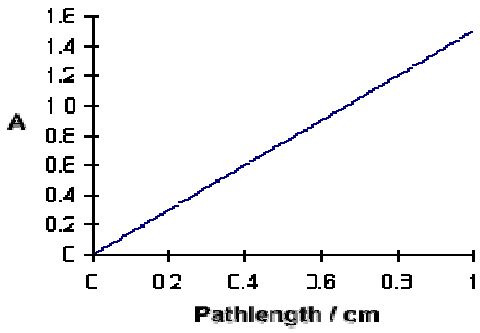
a) Gerçek Sapmalar:

- Bu yasa monokromatik ışın için geçerlidir.

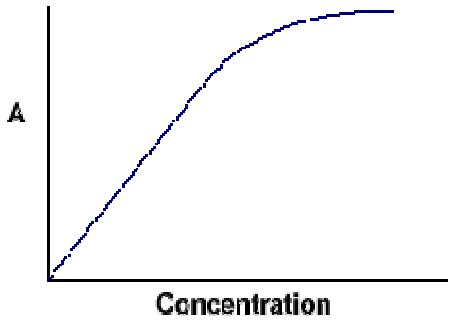
- Örnek homojen olmalıdır.

- Aynı λ'da absorpsiyon yapan birden fazla türün birbirinin absorpsiyonunu etkilememesi gerekir. A= Є.L.C eşitliğinde A-C doğrusal ilişkisi yukarıdaki şartlarda geçerlidir. Ayrıca C'nin 0,01 M'dan daha küçük olması gerekir. Daha derişik çözeltilerde kırılma indisi n artacağından ve moleküller arası etkileşmeler etkili olacağından A-C doğrusal ilişkisi bozulur. Çünkü A= Є.L.C eşitliğindeki Є aslında;

$Є.n/(n^2+2)^2$'dir. Ancak seyreltik çözeltilerde $n/(n^2+2)^2$ değeri derişimle değişmediğinden, orantı katsayısı Є yazılmıştır. Sonuç olarak derişik çözeltilerde;

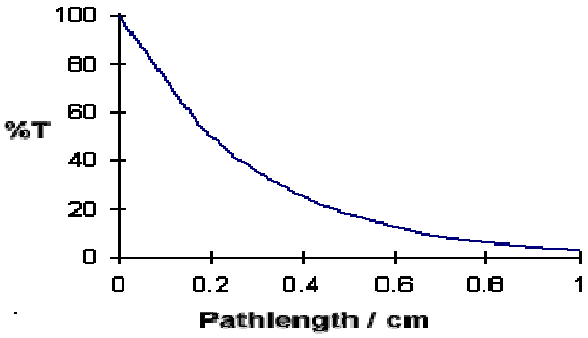


Doğrusal ilişkisi,



Şeklinde negatif sapmalara neden olur.

Işık yolu ve geçirgenlik arasında ise aşağıdaki şekilde görülen bir ilişki vardır.



b) **Aletlerden İleri Gelen Sapmalar:** Lambert-Beer eşitliği monokromatik ışın için geçerli olduğundan dedektöre kaçak ışık gelmesi veya ışığın saçılması sonucu şiddetinde azalma olması sapmalara neden olur.

c) **Çözelti Etkileşmelerinden Gelen Sapmalar:** Eğer örnek homojen değilse, bazı yerlerinde koagüle olmuş parçalar varsa, doğru bir absorbans ölçülemez. Bu parçalar ayrıca ışığın saçılmasına da neden olurlar. Moleküllerin assosyasyon (birleşme) veya disosyasyonu (ayrışma) da doğru absorbans değerini okumada sapmaya neden olur.

$C_6H_5COOH \Leftrightarrow (C_6H_5COOH)_2$ (Dimerleşme)

(suda) (benzende)

$2CrO_4^{-2} + 2H^+ \Leftrightarrow Cr_2O_7^{-2} + H_2O$

reaksiyonlarında görüldüğü gibi çözücü veya pH'ın değişimi farklı türlerin oluşumuna, bu da sapmalara neden olur. Çünkü herbir türün absorbans yaptığı λ boyu farklıdır.

BOLTZMAN DAĞILIMI

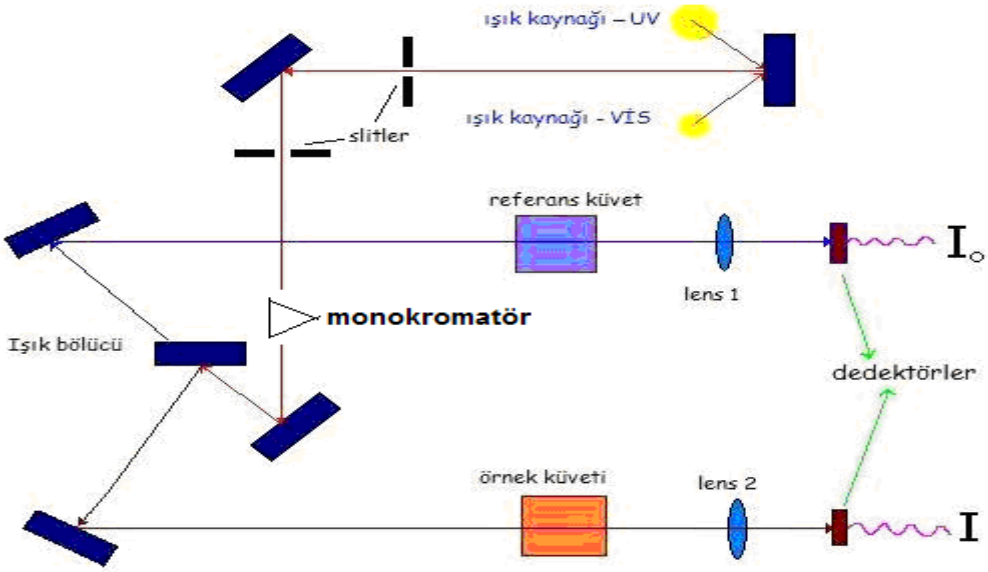
- Dengedeki bir sistemde herhangi bir uyarılmış i enerji düzeyindeki atom veya molekül sayısı Boltzmann dağılımı ile verilir.
- $N_i=N_0xe^{-Ei/kT}$

N_i=Uyarılmış tanecik sayısı, N_0=Temel düzey tanecik sayısı, T=Mutlak sıcaklık (^oK), k=Boltzmann sabiti, E=Uyarma enerjisi,

UV-GÖRÜNÜR BÖLGE MOLEKÜLER SPEKTROSKOPİSİ

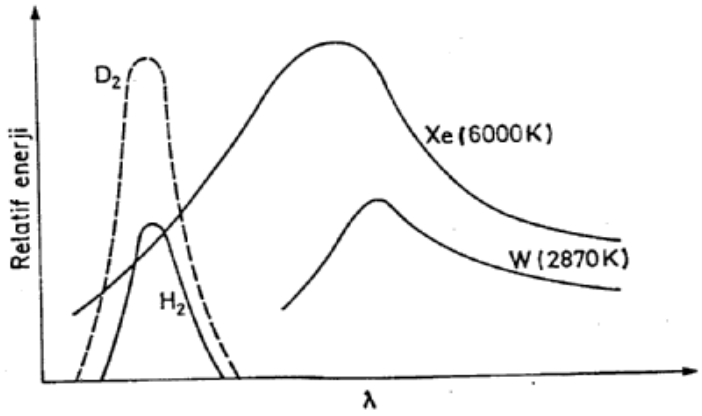
Esası: Lambert-Beer eşitliğine göre moleküllerin monokromatik ışınları absorplamasına dayanır.

Alet: Işık Kaynağı → Monokromatör → Örnek → Dedektör → Kaydedici



Şekil : UV-Görünürü bölge spektrofotometresinin şekli

Işık Kaynağı: D_2, W, H_2 ve Xe gibi sürekli ışık kaynakları kullanılır.

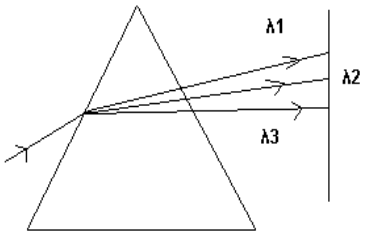


- Tungsten flaman lambası, görünür IR bölgede tungstenin elektrik akımıyla ısıtılmasıyla 320-3000 nm arasında siyah cisim ışıması yapar.

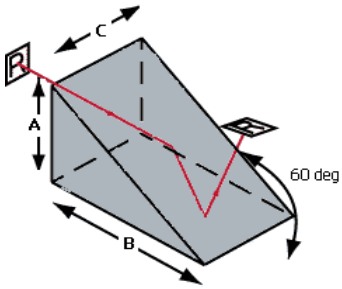
- İyot veya brom buharı W lambasına katılırsa, lambanın ömrü artar. H_2 ve D_2 elektriksel boşalım lambalarında 5 mmHg gibi düşük basınçta H_2 veya D_2 gazı 40 V'luk doğru akım uygulanarak 180-380 nm'de ışık yayılabilir. D_2, H_2 lambasından daha pahalı, daha uzun ömürlü ve daha şiddetli ışık yayar. Xe ark lambası ise 150-700 nm aralığında, civa buhar lambası da UV-Görünür bölgede ışıma yapar.

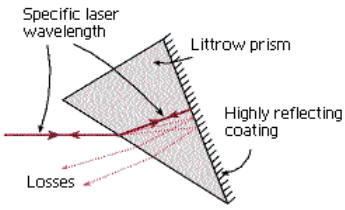
- Kuvars 200-320 nm arasında UV ışığını geçirdiğinden; bu bölgede çalışmak için lambaların pencereleri, mercekler, örnek kaplarının duvarları ve dedektörün giriş penceresi kuvarstan yapılır. 320-700 nm arasında ise cam kullanılabilir.

- **Monokromatör:** Polikromatik ışından monokromatik ışın elde eden düzeneğe denir. Prizmalar veya optik ağlar bu amaçla kullanılır.



Cornu Prizması





Littrow Prizması

- Prizmalarda monokromatik ışık eldesi (λ seçilmesi); farklı λ'daki ışığın prizmaya girişte ve çıkışta farklı miktarlarda kırılması ilkesine dayanır. Prizma ışık kaynağına göre döndürülüp,

belirli bir λ'daki ışığın bir aralıktan geçerek monokromatik ışık eldesi sağlanır. Görünür bölgede cam prizmanın ayırıcılığı kuvarstan iyidir.

- **Optik Ağ:** Üzerinde eşit uzaklıklarla ayrılmış ince aralıklar veya çıkıntılar bulunan bir yüzeyle etkileşen polikromatik ışık bu yüzeyden geçtikten veya yansıdıktan sonra da kırınıma uğrar. Bu tür parçalar geçirgen optik ağ veya yansıtan optik ağ adını alır. Yansıtan optik ağlarda santimetrede 1000-14000 tane çıkıntı veya aralıklar vardır ve bu ağlar 10-25 cm uzunluğundadır.

- **Dedektörler:** Işık şiddetini ölçen düzeneklerdir. UV görünür bölgede kullanılabilen 3 tür dedektör vardır.

- **1 - Fotovoltaik Dedektör:** Işık Se veya Si gibi bir yarıiletken tarafından absorplandığında iletkenlik bandına geçen e^- lar nedeniyle bu yarıiletkenle temasta olan bir metal filmi (Ag) arasında bir gerilim farkı oluşur.

- *Fotoiletken* dedektörlerde ise PbS, CdSe, ve CdS gibi yarıiletkenler tarafından ışık absorplandığında iletkenlik bandına çıkan elektronlar ışık şiddeti ile orantılı bir elektrik akımı oluşturur.

- **2 – Fototüp:** Alkali metal oksit filmlerden yapılan fotokatodlar üzerine düşen fotonlar bu yüzeyden e^- koparır ve e^-'lar bir anotta toplanarak elektrik akımına çevrilir.

- **3 – Fotoçoğaltıcı Tüp:** Fotokatod yüzeyinden foton çarpması ile fırlatılan e^-'lar dinot denilen yüzeylere doğru elektriksel alanda hızlandırılır ve dinoda çarpan her e^- dinot yüzeyinden 3-5 e^- daha koparır. Böylece sayıları giderek artan e^-'lar sonunda bir anotta toplanarak elektrik akımına çevrilir. Bu dedektörlerin duyarlı oldukları λ aralığı da farklıdır.

- Daha hızlı bir dedektör olan fotodiyot dizisi ile birçok λ'da aynı zamanda ve çok hızlı bir biçimde ölçüm yapılabilir.

SPEKTROFOTOMETRELERİN DIZAYNI

TEK IŞIK YOLLU SPEKTROFOTOMETRELER

- Kaynaktan çıkan ışığın mercekte toplanarak monokromatöre, oradan da örnekle etkileştikten sonra uygun bir dedektörle ölçülerek ve çoğaltılarak galvanometrede okunmasına tek ışık yollu spektrofotometre denir. Böyle bir cihazın başlıca 3 ayar düğmesi vardır.

1. Optik ağ veya prizmayı mekanik olarak döndürebilen düğme,
2. Işık yolunu tamamen kapatarak galvanometrede sıfır geçirgenlik ayarını yapan düğme,
3. Işığın geçtiği aralığın enini değiştiren düğme.

Bu ayarlar her λ'da yeniden yapılmalıdır.

$I/I_0=T=10^{-\epsilon bc}$ $\log T=-\epsilon bc$ eşitliğinde;

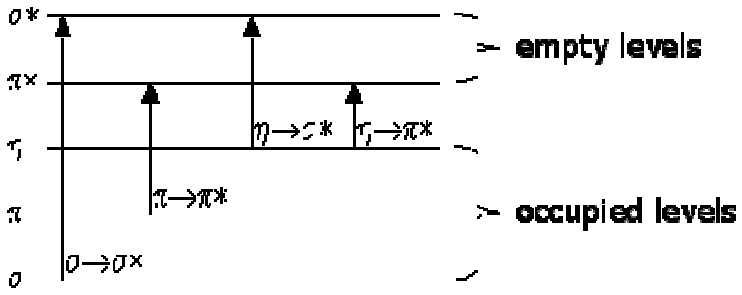
- T-C ilişkisi logaritmik olduğundan T de yapılacak bir hata (ΔT), C değerlerinde büyük bir bağıl hataya neden olur. Bu nedenle örnek çözeltisinin düşük ve yüksek geçirgenlik gösterdiği durumlarda ölçümdeki bağıl hata yüksektir.

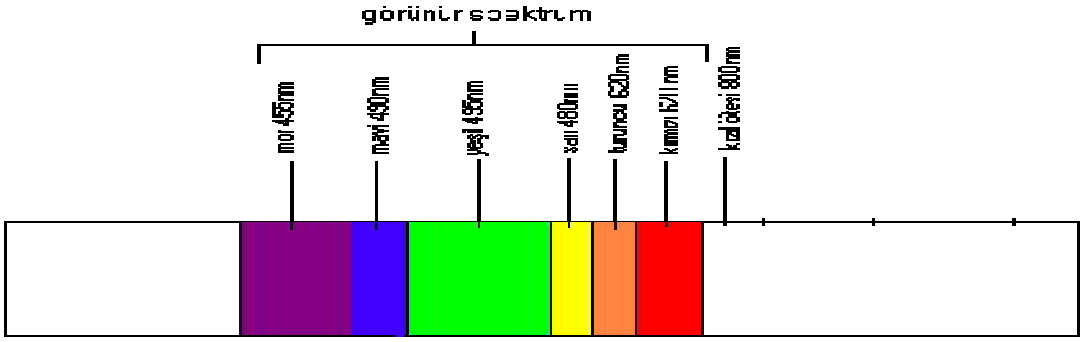
ÇİFT IŞIK YOLLU SPEKTROFOTOMETRELER

- Her λ'da "sıfır" ve "yüz" ayarlarının yapılması dezavantajını gidermek ve ışık şiddetinde meydana gelebilecek değişikliklerden etkilenmemesi için çift ışık yollu cihazlar geliştirilmiştir.
- Işık kaynağı → Monokromatör → Işık Bölücü → Çözücü → Dedektör → Kaydedici
  Işık Bölücü → Örnek
- Böylece örneğin geçirgenliği (yani absorbansı) sürekli olarak çözücününki ile karşılaştırılmış olur.
- Çift ışık yollu spektrofotometrede iki dedektör kullanılabildiği gibi tek dedektör de kullanılabilir.

ANALİTİK UYGULAMALAR

- **Nicel Analiz:** Analizi yapılacak bileşenin veya ondan türetilen bileşiğin maximum absorpsiyon yaptığı λ seçilerek (ayrıca örnekte bulunan diğer bileşenlerin absorpsiyon yapmadığı λ), analizi yapılacak bileşenin farklı derişimlerdeki standart çözeltilerinin bu λ'da absorbansları ölçülür. Böylece çizilen C-Absorbans grafiğine *kalibrasyon grafiği (veya çalışma grafiği)* denir.
- **Nitel Analiz:** Organik maddelerin UV-Görünür bölge ışınlarını absorplamasıyla e^- geçişleri genellikle σ, π ve n elektronlarında olur. 185 nm'den büyük λ bölgesinde absorpsiyon yapan fonksiyonel gruplara *kromofor* denir.





- σ → σ*: Diğer geçişlere oranla bu geçişler için daha büyük enerji gereklidir. Örnek; CH_4 de sadece C-H bağları vardır ve bu bağlar 125 nm'de absorpsiyon yaparlar. C_2H_5'te C-C bağı, C-H'tan daha zayıf olduğundan, bu bağın uyarılması daha az enerji gerektirir. Bu nedenle bu bağlar 135 nm'de absorpsiyon yaparlar. 200 nm'nin altında havadaki N_2 ve O_2 de absorpsiyon yaptığından vakumda çalışmak gerekir. Bu da kullanışlı değildir.

- n → σ* : Hidrojence doymuş bileşikler fonksiyonel grup taşıyorlarsa bu grupta ortaklanmamış e^- çifti bulunabilir. Bunlar 150 – 250 nm arasında n → σ* geçişi yaparlar. Bu gruplar fazla olmadığından kullanışlı değildirler.

- n → π* ve π → π*: 200 – 700 nm arası ışınları absorplar. n → π* geçişlerinin Є'ları 10 – 100 nm; π → π* geçişlerinde ise Є =1000 – 10000 Lcm^{-1} mol^{-1} arasındadır.

- n → π* geçişlerindeki pikler çözücünün polarlığı arttıkça kısa λ'na kayarlar (maviye kayma ya da hipsokromik kayma). π → π* geçişlerinde ise ters bir eğilim yani kırmızıya kayma (batokromik kayma) meydana gelir.

- Çeşitli kromoforların ışığı maximum absorpladıkları λ'ları farklı yerde olmakla beraber;

A- Bir kromofor diğerinin absorpsiyonunu etkileyebildiğinden,

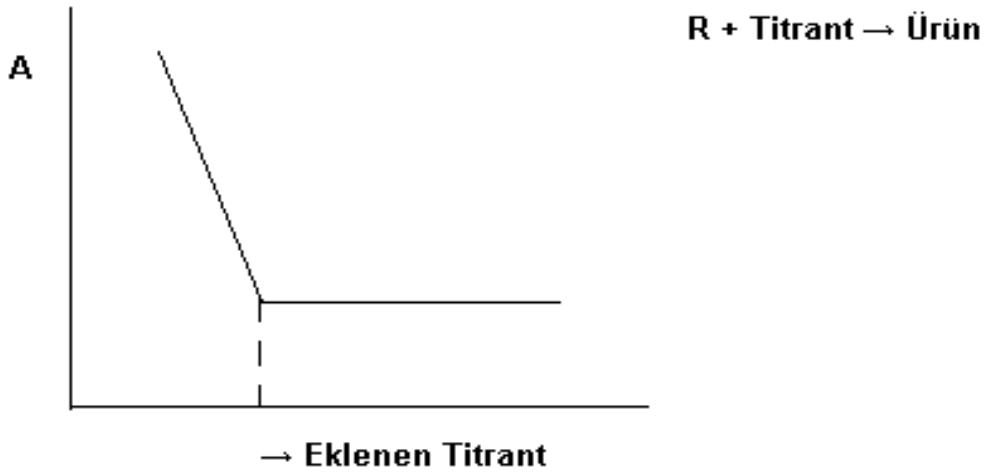
B- Çeşitli kromoforların absorpsiyon bandları birbiri ile örtüştüğünden,

C- Absorpsiyon bandları genellikle geniş olduğundan UV-Görünür Bölge spektrofotometresi ile nitel analiz pek kullanışlı değildir.

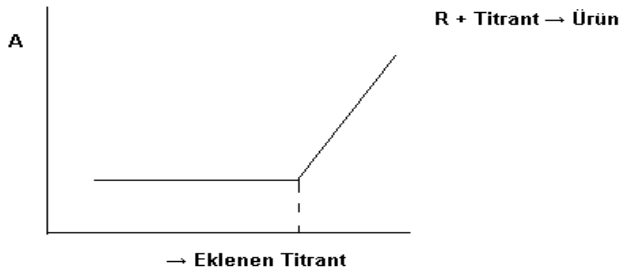
SPEKTROFOTOMETRİK TİTRASYON

- Bir nicel analiz yöntemi olan bu titrasyonda indikatör kullanılmaz. Büretten belirli hacimde titrant eklendikten ve karıştırıldıktan sonra örnek kabına bir miktar alınıp absorbans ölçülür. Tekrar titrasyon kabına aktarılarak yeniden titrant eklenir. Ölçülen absorbans değerleri eklenen titrant hacmine karşı grafiğe geçirilir.

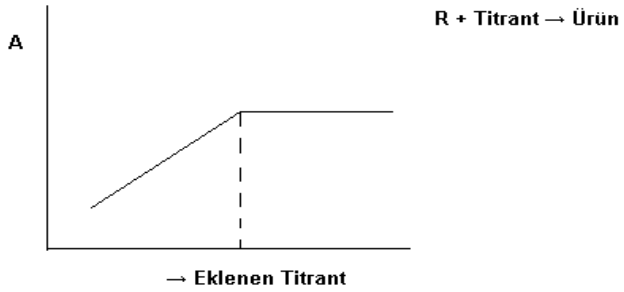
a) Sadece reaktant ışığı absorplıyorsa;



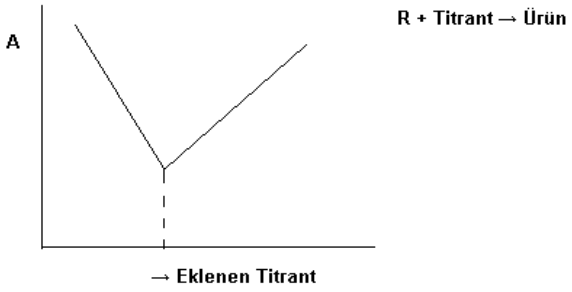
b) Sadece titrant ışığı absorplıyorsa;



c) Oluşan ürün ışığı absorplıyorsa;



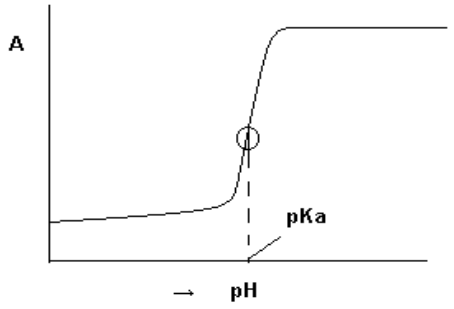
d) Hem reaktant hem de titrant ışığı absorplıyorsa;



Böylece bulunan dönüm noktasında harcanan titrant hacmi kullanılarak nical analiz yapılır.

İndikatörlerin pK_a'larının bulunması;

Genellikle zayıf asit olan indikatörlerin çeşitli pH'larda absorbans değerleri belirli bir λ'da ölçülür. aşağıdaki pH-A grafiğinden pK_a bulunur.



- Dönüm noktasını gösteren eğrinin orta noktasında;

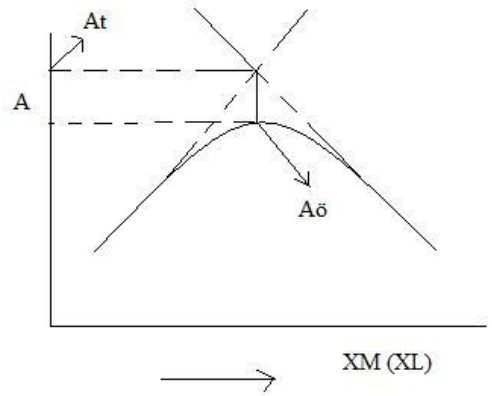
  $pH=pK_a + \log[baz]/\log[asit]$ eşitliğinde [baz]/[asit] oranı 1'e eşittir.

KOMPLEKSLERİN SPEKTROFOTOMETRİK İNCELENMESİ

- Bir geçiş metali ile liganttan meydana gelen bir kompleksin stokiyometrisi (metal/ligant oranı) 3 yöntemle bulunabilir.

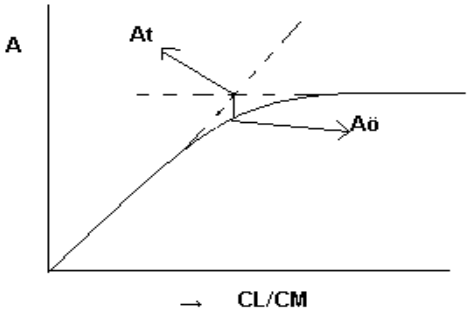
1. **<u>Sürekli Değişme Yöntemi:</u>**

$C_L + C_M=C_T$ derişiminin sabit tutulduğu bir dizi çözelti hazırlanır. Okunan absorbans değerlerinden X_M veya X_L-A grafiği çizilir.



- Eğrilerin uzatılması (ekstrapolasyonu) ile iki doğrunun kesiştiği noktadan x eksenini kestiği nokta X_M/X_L oranı ve o da m/l oranını verir.
- Komplekslerin denge sabitinin bulunması için $A_ö/A_t=[ML]_d/C$ den $[ML]_d=(A_ö/A_t).C$ bulunur. Eşitlikteki C için; M veya L'den hangisi küçükse o alınır.
- $[M]_d=C_M – [ML]_d$ $[L]_d=C_L – [ML]_d$ değerleri
- Denge sabiti eşitliğinde; $K=[ML]_d/[M]_d \times [L]_d$ yerine konarak K_{ol} bulunabilir.
-

2. **<u>Mol Oranı Yöntemi:</u>** [M] sabit tutularak [L] değiştirilerek bir dizi çözelti hazırlanır. Kompleksin ışığı absorpladığı λ'da A ölçülerek C_L/C_M – A grafiği çizilir.



- Ekstrapolasyonla elde edilen doğruların kesiştiği noktanın karşı geldiği x ekseni değeri C_L/C_M oranını, o da l/m oranını verir.
- $A_ö/A_t$=[ML]/C eşitliğinden sürekli değişmede olduğu gibi K_{ol} hesaplanabilir.

3. **<u>Eğim Oranı Metodu:</u>** Fazla kararlı olmayan bir kompleks için bu metot uygulanır. Bu amaçla 2 dizi çözeltiden 1. dizide [L] sabit ve büyük, [M] değiştirilir. 2. dizide ise [M] sabit ve büyük, [L] değiştirilir. Böylece;

$$mM + lL \rightarrow M_mL_l \text{ dengesi sağa kaydırılır.}$$

- 1. dizi çözeltilerinin absorbansları ile elde edilen [M] – A grafiğinin eğimi

  $E_M = Є_{ML} \times b/m$

- İkinci diziden elde edilen grafiğin eğimi

  $E_L = Є_{ML} \times b/l$

  Eşitliklerdeki $Є_{ML}$=Molar absorpsiyon katsayısı, b=ışık yolu, m ve l=stokiyometri katsayısı dır.

  E_M/E_L bölünmesiyle l/m bulunmuş olur.

- Spektroskopik yöntemin diğer uygulama alanları arasında; reaksiyonların tepkime hızları, maddelerin saflığı [mutlak etanolde benzen, CCl_4'de CS_2], A, C ve D vitaminleri ve çeşitli enzimlerin saflık dereceleri UV- Gör. Bölge spektrumlarından tayin edilebilir.

TÜRBİDİMETRİ

- **Türbidimetri:** Kolloidal bir çözelti ile etkileşen ışık şiddetinde saçılma nedeni ile meydana gelen azalmanın ölçülmesi temeline dayanır. Lambert-Beer'e benzer bir eşitlikle bu azalma ölçülerek analiz yapılır.

  $S = \log I_0/I = kbN$

  S=Türbidans, b=ışık yolu, N=Asılı tanecik sayısı

- Eğer saçılan ışık ölçülürse buna *Nefelometri* denir. Türbidimetride ışığı absorplayan türlerin de ortamda bulunması halinde türlerin absorpsiyon yapmadığı λ'da Türbidans ölçülür. AgX (X=halojenür), Au, As, Se, Te bu yöntemle analiz edilebilirler.

LÜMİNESANS SPEKTROSKOPİSİ

- **Lüminesans:** Uyarılmış atom veya moleküllerin temel enerji düzeyine dönerken ışık yayılmasına genel olarak lüminesans denir. Uyarılma enerjisi (E_i) kimyasal tepkimeden karşılanırsa KEMİLÜMİNESANS denir. Uyarılma enerjisi elektrot tepkimesinden sağlanırsa ELEKTROLÜMİNESANS, E_i ısıtma ile sağlanırsa TERMOLÜMİNESANS, E_i fotonların absorplanması ile sağlanırsa FOTOLÜMİNESANS denir.

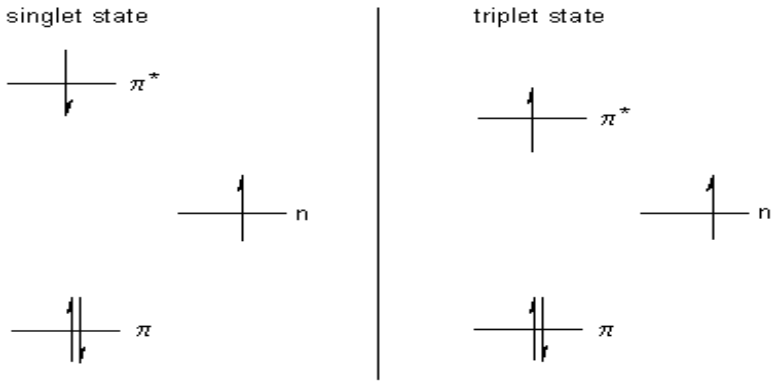
- *Singlet hal:* Atom veya moleküllerin elektronları orbitallere spinleri ters olarak yerleşmişse singlet hal denir.

- *Dublet hal:* Orbitallerde tek bir elektron varsa buna dublet hal denir.

- *Triplet hal:* İki ayrı orbitalde spinleri birbirine paralel birer elektron varsa buna triplet hal denir.

FLORESANS SPEKTROSKOPİSİ

- Uyarılmış singlet sistemden temel haldeki singlet sisteme geçişte yayılan ışınlara FLORESANS denir. Uyarılmış triplet sistemden temel singlet sisteme geçişte yayılan ışığa ise FOSFORESANS denir.



REKRAKTOMETRİ

Işık demetinin bir ortamdan yoğunluğu farklı bir ortama geçerken yön değiştirmesine kırılma (refraksiyon) denir.

- 1 ortamından 2 ortamına geçen ışığın y ekseni ile yaptığı açıların sin. leri oranı için yani;

sin i/sin r = V_1 / V_2 =n_2 / n_1 eşitlikleri geçerlidir. V_1 ve V_2 ışığın hızlarını, n1 ve n2 ortamların kırılma indislerini belirtmektedir.

- Birinci ortamın hava olması halinde n_1=1 olduğundan sin i /sin r= n_2 olur. n; t ve λ'ya bağlıdır (ters orantılı), P ile ise doğru orantılıdır. t ve λ sabit tutulup ve n ölçülerek maddenin saflığı ve ikili karışımların bileşimleri tayin edilir (**Refraktometri**).

- n kritik açının (gelen açının 90^0'lik bir açı ile ilerlemesi sırasında elde edilen maximum kırılma açısı) ölçülmesiyle belirlenir. n ölçülmesine dayanan yönteme REFRAKTOMETRİ denir.

- Bu yöntemle organik sıvıların ya standart saf bir maddesiyle karşılaştırılarak ya da muhtemel yapısında bulunan çift ve 3'lü bağlar ve halkalardan ve atomlardan hesaplanan molar kırılma (R) değerleri kullanılır.

- R= atomların katkısı + çift bağların katkısı + 3'lü bağların katkısı + halkaların katkısı

- ***ÖRNEK:***

Atom vs.	C	H	C=C	CH≡CH	F	O (hidroksil)	O (eter)	O (karbonil)
R katkısı	2,42	1,1	1,73	2,4	0,95	1,52	1,64	2,21

- Böylece hesaplanan R (teorik); $R^1=[(n^2 - 1)/(n^2 + 2)] \times M/d$

  Deneysel değeri ile karşılaştırılır. M=molekül ağırlığı ve d=yoğunluk

- n; Na lambasının D hatları denilen 589 ve 589,6 nm hatları kullanılarak ölçülür. Nicel analiz için; kalibrasyon grafiği çizilir. n – C grafiği doğru değilse n^2 – C grafiği genellikle doğrudur.

- **Uygulamalar:** Suda NaCl ve KCl miktarı, serumda globulin miktarı, sulu alkoldeki alkol miktarı tayinleri, damıtmada damıtmanın ne ölçüde yapıldığı bu yöntemle tayin edilebilir.

- **POLARİMETRİ**

- **Düzlemsel Polarize Işık:** Bir düzlemde ilerleyen ışık dalgasına denir. Böyle bir ışık asimetrik, yani simetri merkezi olmayan ve ışığı absorplamayan organik veya inorganik bileşiklerle etkileştiğinde polarize ışığın düzlemi açı değiştirerek ya saat yönünde (sağa) ışık düzlemi çevrilir buna *dekstro* veya (+) çevrilme veya saat yönüne ters yönde (sola) çevrilir buna *levo* veya (-) çevrilme denir.

- Etkileşmeden önceki düzlem ile etkileşmeden sonraki düzlem arasındaki açıya çevrilme açısı (α) denir. α molekül türüne, derişime ve ışık dalgasının madde ile etkileştiği yola bağlıdır. Ayrıca α ışığın dalga boyuna, sıcaklığa ve çözücü türüne de bağlıdır.

- $[\alpha]_\lambda^{to}$ =100.α/L.C eşitliğindeki $\alpha_\lambda^{spesifik}$ veya özgül çevrilme olup, her optikçe aktif maddenin belirgin bir özelliğidir. L=dm olarak ışık yolu C=gr/100 mL olarak derişim.

- Kalsit ($CaCO_3$) kristalinden yapılan bir prizmadan (Nikol prizması) ışık geçirildiğinde bir düzlemde ilerleyen ve düzlemsel polarize ışık adını alan bir ışık elde edilir. Bu ışıkla asimetrik, yani simetri merkezi olmayan ve ışığı absorplamayan organik ve inorganik bileşikler etkileştiğinde polarize ışığın düzlemi açı değiştirir. Çevrilmenin miktarı molekül türüne, derişimine ve ışığın örnekle etkileştiği uzaklığa bağlıdır. Ayrıca çevrilmenin miktarı, ışığın λ a, sıcaklığa ve çözücüye de bağlıdır.

INFRARED SPEKTROSKOPİSİ

- Molekülleri oluşturan atomlar sürekli bir hareket içinde olduklarından, molekülün öteleme hareketleri, bir eksen etrafında dönme hareketleri ve bir kimyasal bağın uzunluğunun periyodik olarak azalıp çoğalmasına veya moleküldeki açıların periyodik olarak değişmesine neden olan titreşim hareketleri doğar.

- n tane atom bulunan bir molekülde 3n tane hareket türünden üçü öteleme: 3 ü X,Y,Z eksenleri etrafında periyodik dönme ve;

  3n – (3+3)=3n – 6 (doğrusal molekülde 3n – 5) tanesi titreşim hareketlerine aittir.

  Bu titreşimlerde atom veya atom grupları birbirlerine yaklaştıklarında elektronları birbirlerini iterler, böylece titreşim hareketi doğar. Bu titreşimler gerilme ve eğilme hareketlerini oluşturur.

- Gerilme titreşimleri, eğilme titreşimlerinden daha büyüktür. Titreşim enerjisi ancak belirli değerleri alabilir ve uygun frekanstaki foton absorpsiyonunun diğer bir şartı titreşim sırasında molekülde periyodik bir dipol momentin oluşması zorunluluğudur. H_2, N_2, O_2 ve C_2H_2'nin gerilme titreşimleri sırasında dipol momenti değişmediğinden IR inaktiftirler. IR bölgesi 2500 – 15000 nm (4000 – 650 cm^{-1}) aralığıdır. IR bölgesinin 4000 – 1300 cm^{-1} arasındaki bölgede karşılaşılan bantlar moleküldeki çeşitli fonksiyonel gruplara ait belirgin bantlardır. Halojen veya ağır metal atomları ağır atom olduklarından uzak IR bölgede gözlenirler.

- Titreşim frekansını moleküldeki hidrojen bağları konjugasyon (çift bağlar) ve rezonans etkiler.

- IR bölgesinin 1300 cm^{-1} – 650 cm^{-1} (7500 – 15000 nm) frekans aralığı tamamen moleküle özgü molekül yapısından etkilendiğinden bu frekans aralığına *parmak izi bölgesi* denir.

- **Işık Kaynağı:** Elektrikle ısıtıldığında siyah cisim ışıması yapan ve yüksek sıcaklıklarda bozulmayan katılar kullanılır.

  Nerst glover (Zr, Y, Er) oksit karışımı 1800 ^{0}C de ısıtılır.

  Globar (Si-karbür çubuk) 1600 0C'e ısıtılır.

  Nikron teli (Ni-Cr alaşımı)

- **Dedektörler:**

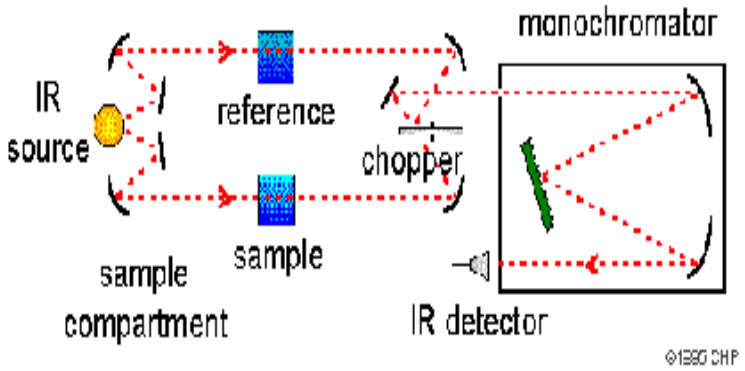
Foton dedektörleri (Fotoiletken dedektörler) veya ısısal dedeiktörler: IR ışınlarını absorpladıklarında ısınarak elektriksel direnç gibi bazı fiziksel özelliklerini değiştiren maddelerden yapılır. Bu amaçla en çok termo çiftler kullanılır. Yakın, normal ve uzak IR bölgede kullanılabilmeleri üstünlükleridir. Işık şiddetini yavaş ölçmeleri dezavantajlarıdır.

- Termistörler, bolometreler, Golay dedektörü ve piroelektrik dedektörler IR'de kullanılan diğer dedektörlerdir.

- IR ışınları ile etkileştiklerinde iletken olan ve devreden elektrik akımı geçiren PbS, PbTe, PbSe, InAs, InSb gibi yarı iletken maddelerden yapılmıştır. Bu dedektörlere fotoiletken dedektör denir.

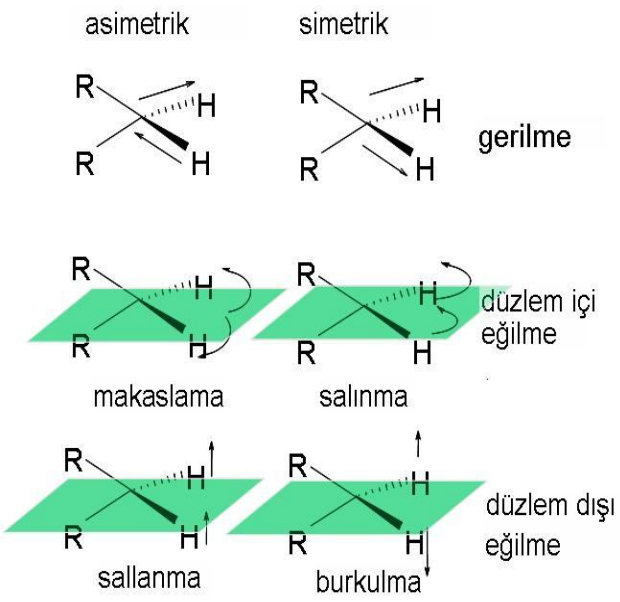
- **Monokromatör:** Optik ağ veya prizmalar kullanılır. İyi bir ayırma için 2 optik ağ birlikte kullanılmalıdır. Bunların birinde mm'de 300 çıkıntı vardır ve 2 µm ile 5 µm arasındaki dalga boylarını ayırır. Uzun dalga boylarında mm'deki çıkıntı sayısı azalır. Sadece yakın IR bölgesi için kuartz prizmalar yeterlidir. Uzak IR bölgesinde CSI prizması kullanılır. Tüm IR bölgesinde TlCl – TlBr prizması kullanılabilir.

- Gaz karışımındaki CO miktarının tayini için filtreler kullanılır.

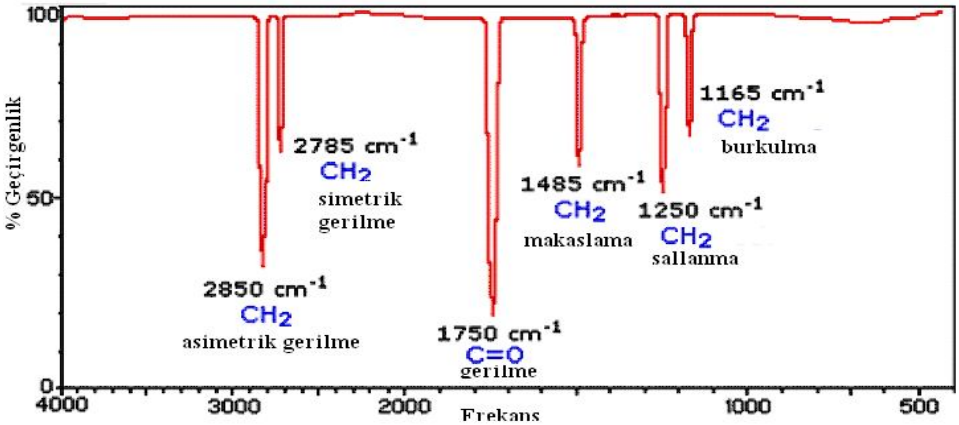


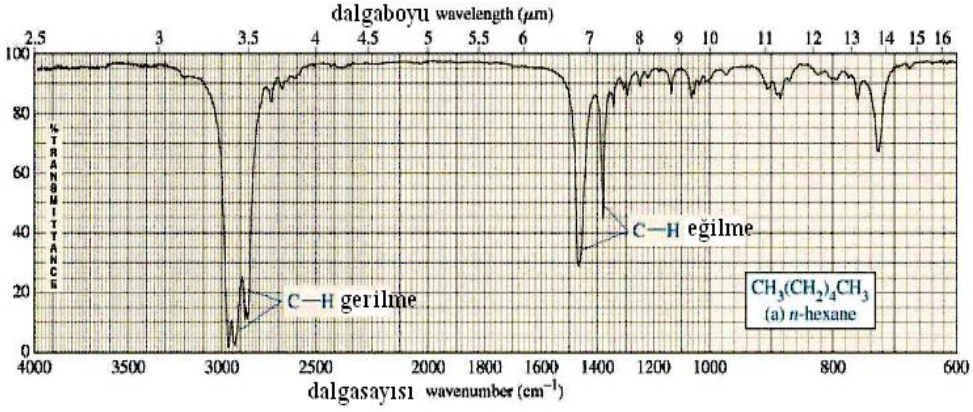
- FTIR: Monokromatörün kullanılmadığı tüm frekansların aynı anda örnek ile etkileşmesi sağlanır ve tüm frekansları kapsayan bu bilgilerin zamanla değişimi izlenir. Aletteki bir bilgisayarla zaman ölçeğindeki spektrum birçok kez elde edilir ve bu bilgi depolanarak toplam sinyal elde edilir.

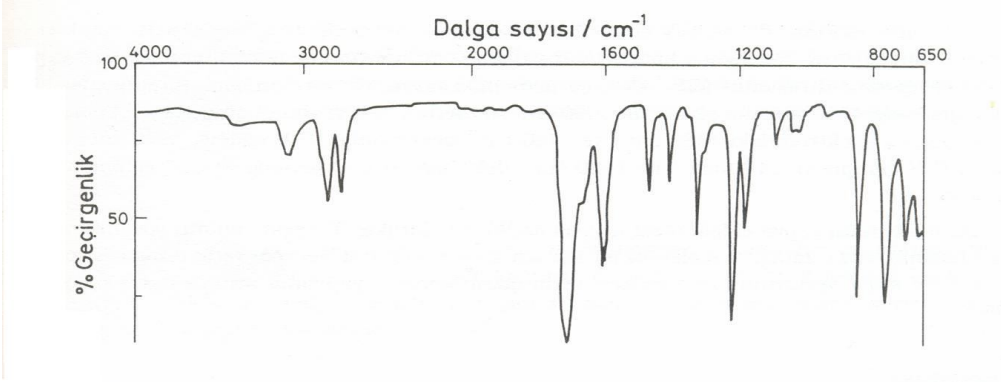
- **Dedektör:** Hızlı sinyal üreten piroelektrik dedektörler kullanılır.



ÖRNEK IR SPEKTRUMLARI

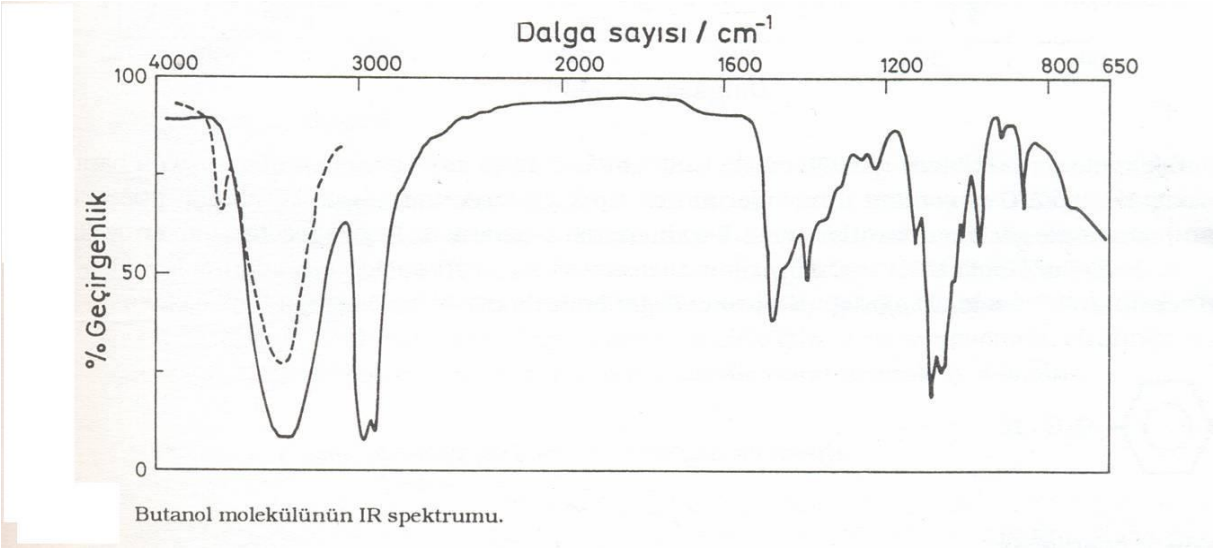






Benzaldehit molekülünün IR spektrumu.

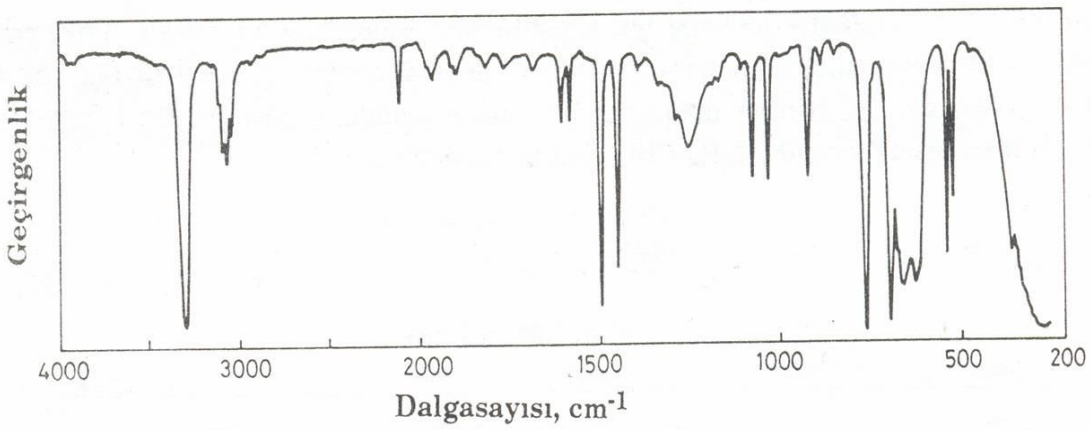
Kapalı formülü C_7H_60 olan bir bileşiğe aittir. Bu kapalı formülden, doymamışlık derecesi 5 olarak bulunur. Spektrumda 1400 cm^{-1} ve 1600 cm^{-1} arasında bulunan C=C gerilmesine ait 4 bant ile 3080 cm^{-1} de gözlenen C-H gerilme bandı maddenin aromatik olduğunu ve 700 cm^{-1} ve 840 cm^{-1} deki iki band aromatik halkada tek sübstitüent bulunduğunu belirler, 1760 cm^{-1} deki C=O gerilmesidir. 1210 cm^{-1} ve 2800 cm^{-1} de iki C-H gerilmesi bunun bir aldehit olduğunu gösterir. Bu kapalı formüle uyan aldehit ise C_6H_5-CHO olan benzaldehittir.



Butanol molekülünün IR spektrumu.

Bir alifatik alkol olan ve kapalı formülü $CH_3CH_2CH_2CH_20H$ olarak verilen butanole aittir. Saf sıvının spektrumunda 3350 cm^{-1} de gözlenen band hidrojen bağı yapmış O-H gerilme titreşimine aittir. CCl_4 çözücüsünde çözünmüş alkolün spektrumunda ise bu hidrojen bağlı O-H bandına ek olarak 3660 cm^{-l} de serbest OH grubuna ait gerilme bandı gözlenir. Ayrıca spektrumdaki 1380 cm^{-1} ve 1480 cm^{-1} deki bantlar, C-H eğilme 2900 cm^{-1} deki band C-H gerilme ve 1180 cm^{-1} ile 1120 cm^{-1} deki bantlar C-O gerilme ve O-H eğilme bantlarıdır.

Aşağıda IR spektrumu verilen ve molekül ağırlığı 102 olan bileşiğin yapısını bulunuz.



Spektrumda 1605 cm^{-1}, 1578 cm^{-1}, 1488 cm^{-1} ve 1445 cm^{-1} gözlenen absorpsiyon bantlan aromatik halka C-C gerilme titreşimlerinin en tipik göstergesidir. Buna ek olarak, 3085^{-1}-3040 cm^{-1} arasında gözlenen bantlar, yine karakteristik aromatik C-H gerilme titreşimlerine karşı gelir. 2110 cm^{-1} deki pik ise C=C gerilme titreşimine aittir. IR spektrumundan elde edilen bilgilerin 102 olan molekül ağırlığı ile birlikte değerlendirilmesi ile bu bileşiğin fenilasetilen olduğu söylenebilir.

UYGULAMALARI

- Gaz, sıvı ve katı örnekler incelenebilir. Polar olmayan ve hidrojen içermeyen CS_2, CCl_4 gibi çözücülerden kullanılır. Katı örneklerin KBr ile tabletleri yapılarak incelenir. Çekilen spektrumlar, kataloglardaki spektrumlarla karşılaştırılarak nitel analiz yapılır. Özellikle parmak izi bölgesi spektrumları kataloglarla uyuşmalıdır.

DİĞER SPEKTROSKOPİK METOTLAR

- **Mikrodalga Spektroskopisi:** Örnek mikrodalga bölgesindeki bir fotonla etkileştiğinde sadece dönme enerjisinde bir artış gerçekleşir.

- **Raman Spektroskopisi:** Molekül ile etkileşerek elastik olmayan bir saçılmaya uğrayan ışığın enerjisinde oluşan fazlalık veya azlık, ışıkla etkileşen molekülün titreşim enerji düzeyleri arasındaki fark kadardır. Saçılan ışığın λ'da oluşan farka *Raman kayması* denir.

Işın madde etkileşimi sonucu molekülün enerji düzeyi artarsa saçılan ışımalar *stokes hatları* olarak adlandırılır.

RAMAN SPEKTROSKOPİSİ

- Şiddetli monokromatik ışın ile etkileşen moleküller ışığı absorplamıyorlarsa ışık saçılmasına (yön değiştirme) neden olurlar.

- Işık saçılmasına neden olan parçacık çapları ışımanın λ'na eşit veya daha büyük ise buna *Tyndall Saçılması* denir. Görünür bölge ışıması ile kolloidal veya bulanık çözeltilerdeki saçılma bu türdendir.

- Saçılmaya neden olan parçacık çapları ışımanın λ'dan küçük ise buna *Rayleigh Saçılması* denir. Örneğin; çözünmüş molekül veya çok atomlu iyonlardan ışımanın saçılması. Bu türde $\lambda_{saçılma}=\lambda_{kullanılan}$'dır.

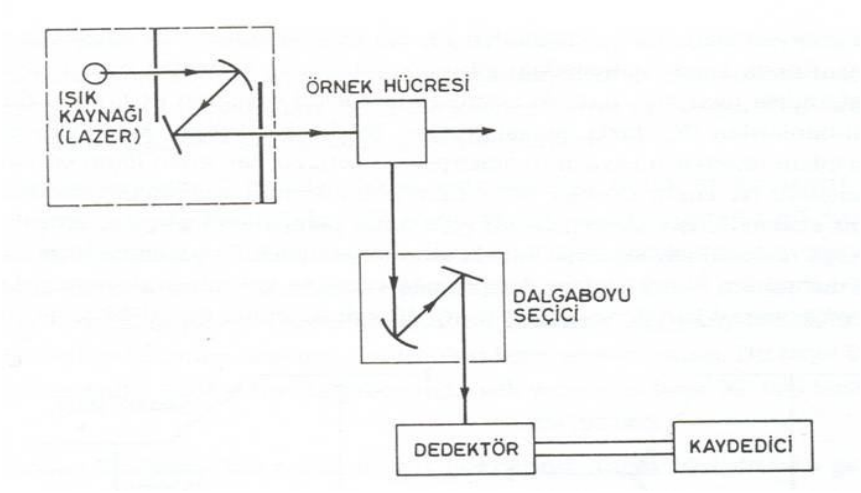
- **Raman saçılması:** Rayleigh saçılmasında;

$\lambda_{saçılma} \neq \lambda_{kullanılan}$ ise buna denir. λ arasındaki bu fark moleküllerin titreşim enerji düzeyleri arasındaki farka eşittir. Dalga boylarındaki değişme *Raman kayması* olarak adlandırılır.

- Etkileşmeden sonra molekülün titreşim enerjisi artıyorsa (uyarılıyorsa) bu tür saçılan ışımalara STOKES hatları denir. Tersi oluşuyorsa Raman kaymalarına, ANTİ STOKES hatları denir.

- Bir molekülün Raman saçılması yapması için etkileşme sırasında geçici bir dipol momentin oluşması (polarlanma) gerekir.

IR inaktif olan maddeler Raman aktif olabilirler. Bu iki yöntem kullanılarak molekül yapısı daha iyi aydınlatılabilir.



- **Uygulamalar:** Katı, sıvı ve gaz örnekler incelenebilir. Nitel analiz yapılır. Değerlendirmeler IR'e benzerdir.

- **Işık Kaynağı:** Genellikle He, Ne laseri kullanılır. (Zorlanmış emisyonla ışık çoğaltılmasıdır.) uyarılan sistem ışımasız yoldan 2. enerji düzeyine, 3. enerji düzeyine getirilir ve burada laser oluşur.

NÜKLEER MANYETİK REZONANS

- Manyetik alanda tutulan ve spini olan (dönme hareketi olan) bir çekirdeğin uygun frekanstaki bir radyo dalgası fotonu ile rezonansa girmesi ilkesine dayanır.

- Ya manyetik alan değeri sabit tutulur, radyo dalgası fotonunun frekansı değiştirilir.

- Ya da fotonun frekansı sabit tutulur, manyetik alanın değeri değiştirilerek rezonans gerçekleştirilir.

- Absorpsiyon nedeniyle foton şiddetinde oluşan fark çok küçük olduğundan ölçülmesi çok zordur. Üst spin enerji düzeyindeki çekirdek temel düzeye dönerken yaydığı enerjinin ölçülmesiyle daha kolay NMR sinyali elde edilir.

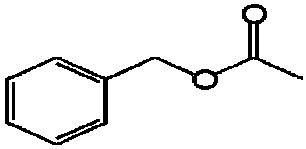
- Dıştan manyetik alan uygulandığında çekirdeği saran elektron bulutunda dış manyetik alana ters yönde bir manyetik alan oluşur. Elektronların bu etkisine *Perdeleme Etkisi* denir. Farklı kimyasal çevreye sahip çekirdeklerin farklı manyetik alanlarda rezonansa girmesine *Kimyasal Kayma* denir.

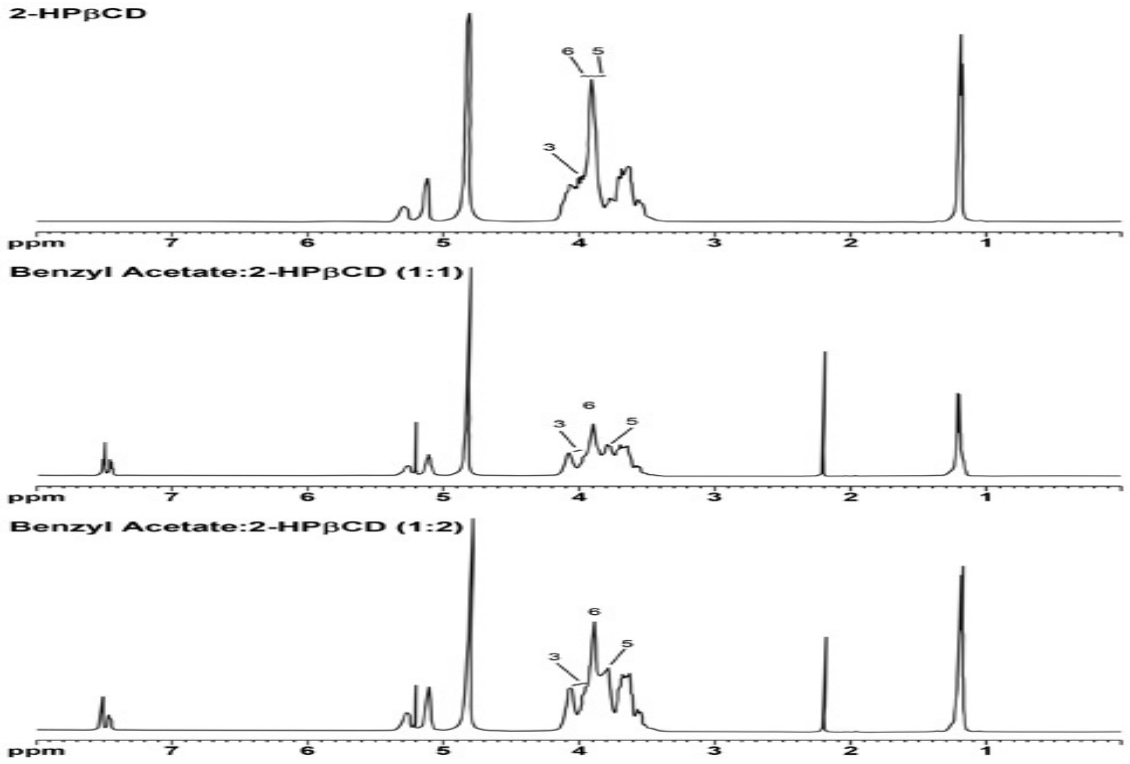
- Organik maddelerin büyük bir kısmında hidrojen atomu bulunduğundan, yöntem önce protonlar için uygulanmıştır. Böylece NMR yöntemiyle örnekte hidrojen olup olmadığı, varsa ne kadar bulunduğu ölçülebilir. Uygulanan dış manyetik alana protonun etrafını saran elektronlar ters yönde manyetik alan oluşturduklarından rezonansın gerçekleşmesi için daha fazla dış manyetik alan uygulanmalıdır.

- Böylece C-H bağındaki hidrojen çekirdeği O-H bağındaki hidrojen çekirdeğine göre daha fazla elektron yoğunluğu etkisindedir (Oksijenin daha fazla elektronegatif olmasından dolayı). Elektronların çekirdeği dış manyetik alana karşı ne kadar perdeleyeceği elektron yoğunluğuna bağlı olup, σ ile gösterilir ve perdeleme sabiti olarak adlandırılır. $\sigma_{C\text{-}H} > \sigma_{O\text{-}H}$'dır. Böylece CH_3OH NMR spektrumunda O-H ve C-H türü protonlar farklı manyetik alan değerlerinde pik verirler. Ayrıca CH_3OH'da 3 tane C-H ve 1 tane O-H protonu bulunduğundan C-H NMR piki O-H pikinden 3 kat daha şiddetlidir. Ayrıca π elektronları da perdeleme etkisini artırmaktadır.

- NMR spektrumunda x ekseninde kimyasal kayma bulunur.

- Örneğin benzil asetatın ($C_6H_5CH_2COOCH_3$) NMR spektrumu bir sonraki sunudaki gibidir.





- σ bağlarındaki elektronlar CH_3 protonlarını CH_2 protonlarından daha çok perdeler.

Çünkü CH_2 grubu elektronları üzerine çeken oksijen atomuna komşudur. Benzen protonlarının manyetik alanının yönü, dış alan ile aynı yönde olduğundan daha az manyetik alan değerinde rezonansa girer.

- Böylece 3 ayrı tür protonların sayıları ile orantılı olarak 5:3:2 şiddet oranında ve ayrı kimyasal kayma değerlerinde 3 proton rezonans piki gözlenmektedir.

- Karşılaştırma maddesi $Si(CH_3)_4$ en yüksek manyetik alan değerinde keskin pik verdiğinden bunun değeri 0 kabul edilir. En çok perdelenen protonların piki TMS'ye en yakın çıkar.

- İncelenen çekirdeğin NMR piki komşu karbondaki proton sayısının 1 fazlası kadar yarılır. F de komşu protonların 2 ye yarılmasına neden olur.

^{13}C-NMR SPEKTROSKOPİSİ

- Kimyasal kayma (δ) birimsiz olup ppm olarak ifade edilir.

^{13}C-NMR Spektroskopisi

- Organik ve inorganik bileşikler hidrojenden daha az karbon içerdiklerinden ^{13}C-NMR spektrumu daha sadedir. Yani ^{13}C-NMR kimyasal kayma değerleri protonunkinden çok daha geniş bir aralıkta gözlenir.

- Uygulamalar: ^{1}H-NMR için 20-50 mg'lık örnek 0,5 mL çözücüde çözülerek 15 cm'lik (0,5 cm çapında) bir tüpte manyetik alana yerleştirilir. Saf bileşiklerin yapılarının tayininde kullanılır. Nicel analiz için duyarlılığı çok azdır.

X-IŞINLARI SPEKTROSKOPİSİ

- Atomlardaki iç kabuklarda oluşturulan boşluğa dış kabuk elektronunun geçişi sırasında yayılan ve λ = 0,01 – 10 nm arasında değişen ışınlara *X ışınları* denir. Dış kabuk elektronları, iç kabukta boşluk oluşturulmasından 10^{-12} – 10^{-14} s sonra boşluğu doldurur ve yayılan ışımanın enerjisi iki kabuk arasındaki enerji farkına eşittir. İç kabuktaki elektron boşluğu;

1. Elektron, proton veya α tanecikleri gibi yeterli enerjiye sahip taneciklerle bombardıman sonucu,
2. Yüksek enerjili X ışınlarıyla,
3. Radyoaktif elementlerde çekirdek bir iç kabuk elektronunu yakalar (protonun nötrona dönüşmesi) ve iç kabuk boşluğuna sahip, atom numarası bir birim daha küçük olan bir başka element elde edilir.

- Kuantum mekaniksel geçiş kuralına göre;

  s orbitalinden p'ye

  p'den s'ye ve d'ye

  d'den p'ye ve f'ye

Geçişleri mümkün olup diğer geçişlerin olma ihtimali çok küçüktür.

- Bu geçişlerde elektronun geçiş yaptığı kabuğa göre yayılan hatlar sınıflandırılır.
- Örneğin; K serileri, elektronun dış kabuktan K kabuğuna geçişinde yayılan X-ışınlarını ifade eder. L kabuğunda 3 enerji düzeyi vardır.

  L_1:En düşük enerji düzeyi

  L_2:Orta enerji düzeyi

  L_3:En büyük enerji düzeyi

- Ayrıca diğer bir sınıflandırma da α ve β hatları şeklindedir. α_1, α_2'den daha şiddetlidir. Bir spektrumdaki en şiddetli hat $K_{\alpha 1}$ veya $K_{\alpha 2}$'dir.
- **X-ışını tüpü:** Havası boşaltılmış bir tüpte hedef adı verilen bir element elektronlarla bombardıman edilir. Elektron kaynağı olarak genellikle ısıtılan bir flaman kullanılır. Yayılan elektronlar flaman ile hedef arasına elektrik gerilimi uygulanmasıyla hedefe doğru hızlandırılır.
- X-ışınları tüpleri, sabit hedefli veya değiştirilebilir hedefli olmak üzere üretilirler. Hedef elementinin değiştirilmesiyle farklı λ'da X-ışınları elde edilebilir. Hedef maddenin su ile sürekli soğutulması gerekir. Çünkü hedefe gönderilen elektronların kinetik enerjilerinin %99'u ısıya

dönüşür, sadece %1'i x-ışınlarına dönüşür. Böylece hedef maddesine özgü λ'da (veya frekansta) x-ışınları elde edilir.

- Kısa dalga boyu eşiği: Hedefe gönderilen elektronların kinetik enerjilerinin tümü X-ışınlarına dönüştüğü λ'a denir ve λ_0 ile gösterilir. λ_0, X-ışını tüpüne uygulanan hızlandırma gerilimine bağlı olup hedef maddesinden bağımsızdır.

- Hedef maddesi olarak büyük atom numaralı, yüksek enerjiye sahip ve ısısal iletkenliğin yüksek olduğu Hg, Co, Cr, Cu, Fe, Mo, Ni, Pt, Rh, W ve Y kullanılır. Yüksek atom numarası, ışının yeterli şiddete varmasını, ısısal iletkenlik ise aşırı ısınmayı önler.

- **Nitel Analiz:** X-ışınları örnekten geçirilerek örnekte iç kabuk elektronunun uzaklaşması sağlanır. Çıkan ışın şiddeti ölçülür.

- **Absorpsiyon kenarı:** X-ışınının enerjisi, absorpsiyon yapan atomdan elektron koparılması için gerekli enerjiye eşitse absorplama olasılığı maximumdur ve iç kabuktan elektron uzaklaştırılması için gerekli minimum enerjiye karşı gelen λ'a *absorpsiyon kenarı* denir.

  X-ışınları absorpsiyonu Beer yasasına uyar:

  $\ln I_0/I=\mu.X$

  X:Örnekteki yol, μ=Lineer absorbsiyon katsayısı

  $\mu=\mu_m.\rho$

  μ_m=Kütle absorpsiyon katsayısı, $\rho=gr/cm^3$ yoğunluk

- Radyoaktif bileşiklerde elektronun proton tarafından yakalanarak nötrona dönüşmesi halinde K kabuğu elektronu yakalanmışsa *K yakalanması* denir.

- **Nicel Analiz:** Absorpsiyon ve floresans ölçümleri için ışımanın monokromatik olması gerekir. Bu amaçla örnekle dedektör arasında metal levhadan yapılmış filtreler kullanılır. Absorpsiyon kenarına göre seçilen 2 filtre arasındaki fark analizlenen elementin derişimiyle doğru orantılıdır. Monokromatörün kullanıldığı bu cihazlara *λ ayırmalı sistemler* denir.

- ***Enerji ayırmalı sistemler:*** Farklı λ'daki ışınlara farklı cevap (sinyal) üretebilen dedektörlerin kullanıldığı sistemlerdir. Bunlarda monokromatör kullanılmaz. Avantajı geniş bir aralıktaki frekansları aynı anda kaydedebilmesidir. Dezavantajı ise ayırıcılıklarının λ ayırmalılardan küçük olmasıdır.

- **Dedektör:**

a) ***Gaz iyonlaşmalı D.:*** Dedektöre düşen X-ışını gazdan elektron ve pozitif iyon üretir ve elektronu anotta toplayarak akım geçer.

b) ***Sintilasyon D.*:** ZnS gibi fosforesans özelliği olan maddelerle X-ışınları etkileşir. Uyarılan ZnS temel düzeye dönerken ışın kaydedilir.

c) ***Yarı iletken D.*:** Si(Li) yarıiletken-iletken karışımına düşen X-ışınları elektronları iletkenlik bandına geçirerek akım geçirir.

X-ışını Floresansı: X-ışınlarıyla oluşturulan iç kabuk boşluğuna, dış kabuktan elektronun iç kabuğa geçişinde yayılan ışınların ölçülmesine dayanır. Yayılan X-ışını λ, örneğe gönderileninkinden büyüktür. Derişim ile yayılan X-ışını şiddeti orantılıdır. Bu metotla katı, sıvı ve gaz örnekler analizlenebilir. Katılar toz haline getirilerek bağlayıcı bir madde ile tablet halinde preslenir.

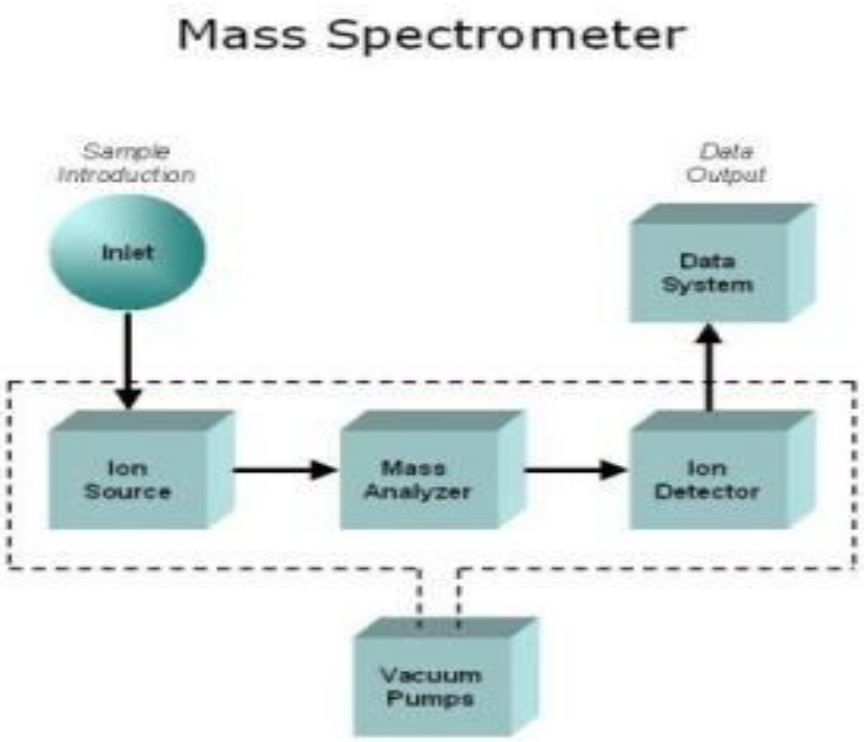
NAA: Analizlenecek madde olan hedef atomuna gönderilen nötronlar (yüksüz olduklarından giricilikleri diğer tüm taneciklerden fazladır.) çekirdek tarafından yakalanarak proton/N oranı değişir ve ışıma yayar. (γ ışıması) Işımanın şiddeti örnek derişimiyle doğru orantılıdır.

RADYOKİMYA

- Kararsız çekirdeklerin bozunmalarını ve bu bozunma ürünlerini inceleyen bilim dalına ***Radyokimya*** denir.
- Bir elementin tanecik veya elektromanyetik ışıma yayan izotopuna ***Radyoizotop*** denir.
- **Dedektör:** Sintilasyon dedektörleri, Ge(Li) yarıiletken dedektör.

KÜTLE SPEKTROSKOPİSİ

- Atom veya moleküllerden gaz fazında iyonlar oluşturularak, bu iyonlar kütlelerine göre ayrılır ve kaydedilir. İyonların bağıl miktarlarının (kütle/yük) oranına göre çizilen grafiğine *kütle spektrumu* denir. + veya – iyonlar incelenebilmelerine karşın genellikle + iyonlar incelenir. Katı, sıvı ve gaz örnekler incelenebilir.



- **İyonlaştırıcı:** Bu işlem esnasında genellikle tek yönlü + iyonlar oluşur. İyonlaştırma yöntemleri;

1. ***Elektron bombardımanı ile:*** Isıtılmış bir flamandan yayılan elektronlar elektrik alanından geçirilerek 50-80 eV'luk bir enerjiye ulaşır. Bu elektronlar örnek üzerine gönderilerek;

   molekül + $e^- \rightarrow M^+ + e^-$ reaksiyonuna göre iyonlaştırma sağlanır.

2. ***Kıvılcım veya Ark ile:*** Moleküller bir elektriksel ark veya kıvılcımdan geçirilerek iyonlar elde edilir. SS-MS adı verilir.

3. He boşalım lambasından yayılan 21,2 eV'luk enerjiye sahip fotonlarla iyonlaştırma

4. Termal (ısısal) iyonlaştırma yönteminde örnek bir tungsten, platin, renyum veya tantal flaman üzerine yerleştirilerek elektriksel olarak ısıtılır.

5. Lazer ışıması ile katı bir yüzeyden iyonlaştırma

6. Alan iyonlaştırma, plazma desorpsiyonu ve ikincil iyon ile iyonlaştırma yöntemleri de vardır.

- ***Bölünme ürünleri:*** MS'de ölçülen en şiddetli pik, temel pik adını alır ve diğer piklerin bağıl şiddetleri buna göre hesaplanır. Temel pik parçalanma ürünleri içinde en kararlı olan iyona aittir. Doymuş hidrokarbonlarda karbon zincirinin dallandığı noktadan kopma daha kolay olur ve pozitif yük kopmadan sonra dallanmanın daha çok olduğu ürün üzerinde kalır. C-C bağları C-H'den daha zayıf olduğundan önce C-C bağları kopar.

- Alkenlerde parçalanma çift bağdan bir öteki C-C'da olur.

- $CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH{=}CH\text{-}CH_3^+ \rightarrow CH_2\text{-}CH{=}CH\text{-}CH_3^+$

  + yük çift bağ içeren üründe kalır.

- Aromatik bileşiklere ait molekül iyonları spektrumda şiddetli olarak çıkarlar. Benzende $C_6H_5^+$ (77), $C_4H_4^+$ (52) $C_3H_3^+$ (39) pikleri belirgindir.

Dedektör: Faraday kabı, elektron çoğaltıcısı,sintilasyon sayıcısı ve fotoğraf plakası

ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ (AAS)

Esası: Temel düzeydeki element atomlarının UV-Gör. Bölgedeki monokromatik ışınları Lambert-Beer yasasına göre absorplaması ilkesine dayanmaktadır. Lambert-Beer yasasına göre,

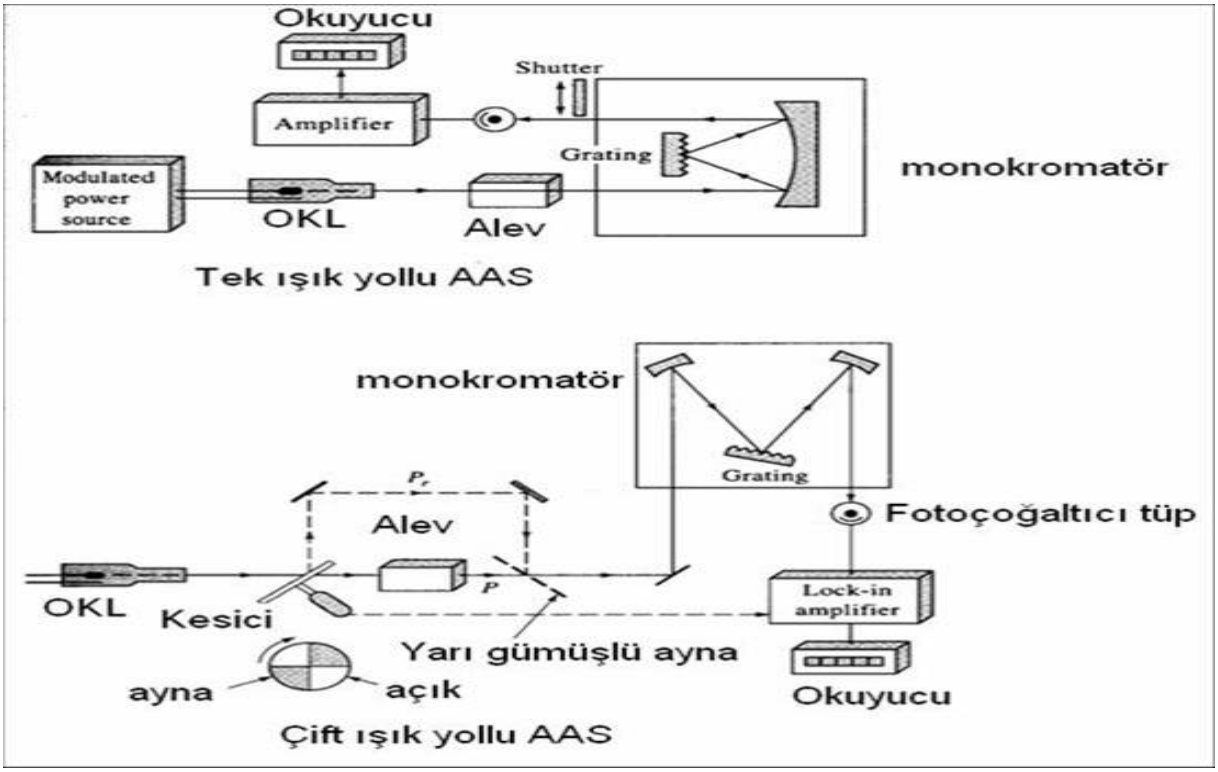
Absorplanan ışık miktarı A=ΣbC eşitliğiyle verilmektedir.

Nitel analiz: Atomların absorpladıkları ışığın dalga boyu element türü için karakteristiktir.

Nicel Analiz: Farklı derişimlerdeki bir dizi analit çözeltileri için okunan A değerlerinin derişime karşı grafiğe geçirilmesiyle elde edilen kalibrasyon grafiğinden yararlanılarak yapılır.

Işık Kaynağı → Atomlaştırıcı → Monokromatör → Dedektör → Kaydedici

AAS tek ışık yollu ve çift ışık yollu spektrofotometreler şeklinde dızayn edilmiştir.



- Normal olarak çok dar olması gereken atomik absorpsiyon spektrumları aşağıda özetlenen nedenlerle genişlemektedir.
- **Doppler Genişlemesi:** Işığı absorplayan atomların ısısal hareketleri ışık kaynağına doğru ise absorpsiyon frekansı azalır, ters yönde ise artar.

- **Basınç Genişlemesi:** Absorpsiyon yapan atomların ortamda bulunan yabancı gaz atomları veya molekülleri ile çarpışması sonucu ortaya çıkar. Buna *Lorenz Genişlemesi* de denir.
- **Oyuk katot lambası:** 1-5 mmHg basınçta ve Ar gibi asal gazla doldurulmuş silindirde bulunan katot ve anot arasına 100-400 V uygulandığında asal gaz, iyon ve elektronlara ayrışır. İyon ve elektronlar katottaki metal atomlarını koparır ve uyarırlar. Uyarılmış atomlar temel enerji seviyesine dönerken katot elementine özgü λ'da ışıma yayarlar.
- **Atomlaştırıcı:** Alevli ve alevsiz
- **Monokromatör:** Prizma
- **Dedektör:** Fotoçoğaltıcı tüp

Yanıcı-yakıcı gaz	^{0}C
Doğal gaz – Hava	1800 Cu, Pb, Zn, Cd
Propan – Hava	1900
Hidrojen – Hava	2000
Asetilen – Hava	2500 Ca, Mg vs.
H_2 – O_2	2700
Asetilen – N_2O	2800 Al, V, Be
Asetilen – O_2	3100 Si

AAS'DE KARŞILAŞILAN GİRİŞİMLER

1. Kimyasal Girişimler
2. İyonlaşma Girişimleri
3. Spektral Girişimler
4. Fiziksel Girişim
5. Zemin Girişimleri

- **Kimyasal Girişimler:** Atomlaştırıcılarda oluşan kimyasal reaksiyonların sonucudur.

Alevli AAS'de analiz edilecek elementin oksijenle kararlı bileşikler oluşturması sonucu atom derişimi azalır ve dolayısıyla absorbans değeri de olması gerekenden daha küçük elde edilir.

Kararlı oksitler atomlaştırıcı sıcaklığında bozulmayan bileşiklerdir.

Örnek: Al ve Fe düşük sıcaklıkta kararlı Al_2O_3 ve Fe_2O_3 oluşturur. Ayrıca B, Ti, W, U, V ve Zr da kararlı bileşikler oluşturur.

- **Önlemler:**

1) Alevdeki oksijen miktarının azalması. Bu da hava-asetilen yerine C_2H_2-N_2O kullanılmasıyla sağlanabilir.

2) Spektroskopik tampon maddelerin kullanılması. Spektroskopik tampon kimyasal girişime neden olan bileşiklerden birisi ile reaksiyona girerek kararlı bileşiklerin oluşmasını engeller.

   Örneğin; PO_4^{-3} varlığında Ca analizi yapılırken ortama La tuzu eklenir. La, fosfat ile reaksiyona girerek $Ca_3(PO_4)_2$ oluşumunu engeller.

- **İyonlaşma Girişimleri:** İyonların spektral hatları ile atomların spektral hatları aynı λ'da olmadığından çalışma sıcaklığında atomların iyonlaşması, ölçülmesi gereken absorbanstan daha küçük değerlerin elde edilmesine neden olur.

- **Önlemler:**

1) Atomlaştırıcı sıcaklığının düşürülmesi. Ancak bu atomlaşmayı da engelleyeceğinden kesin bir çözüm değildir.

2) Standart ve örnek çözeltilerine iyonlaşma enerjisi küçük bir başka elementin eklenmesiyle ortama fazla elektron verildiğinden;

   $Me \rightleftharpoons Me^+ + e^-$ dengesi sola kaydırılır ve analiz edilen metalin iyonlaşması engellenir.

- **Spektral Girişimler:** İki element atomunun veya bir element atomu ile çok atomlu bir türün aynı dalga boyundaki ışığı absorplaması (pozitif hataya) veya yaymasıyla (negatif hataya) girişime neden olur.

Örnek: Tb (Terbiyum) ve Mg için 285,2 nm; Cr ve Os için 290,0 nm'de; Ge ve Ca için 422,7 nm'de.

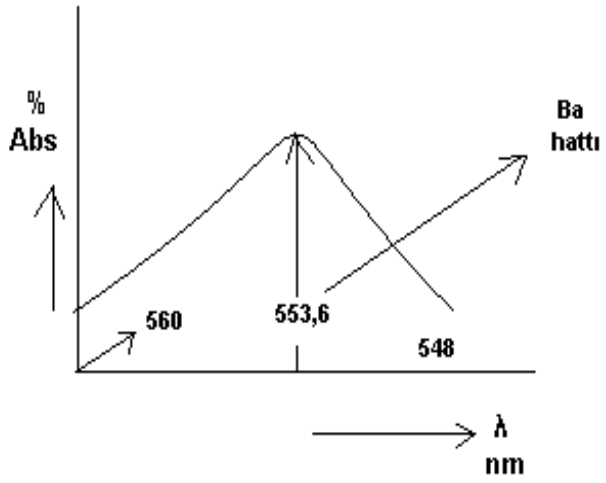
- **Önlemler:**

Pozitif hata için önlemler: Analiz edilecek elementin diğer hattı kullanılır. Negatif hata için dedektör HCL'den örneğe gelen ışığın önüne yerleştirilen ışık bölücünün frekansına ayarlanır. Bu frekans dışındakiler algılanmaz.

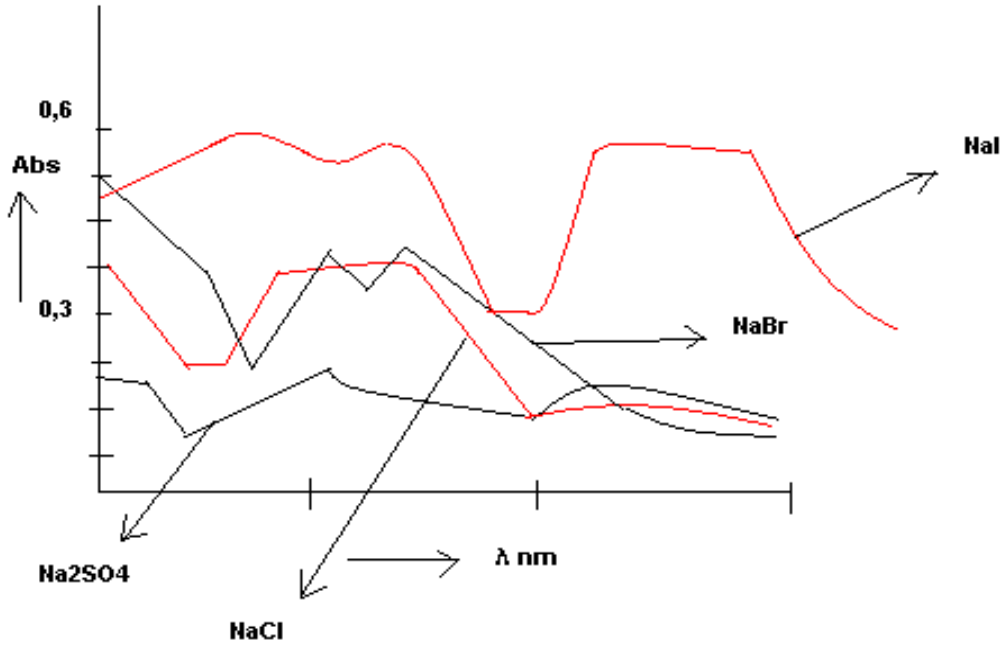
Fiziksel Girişim:
Kalibrasyon grafiğinin elde edilmesinde kullanılan standart çözeltilerin yoğunluk, viskozite ve benzeri fiziksel özelliklerinin analit çözeltisinin fiziksel özelliklerinden farklı olmasından kaynaklanır.

Önlem olarak seyreltme önerilebilirse de bu analit derişiminin analiz cihazının duyarlığının altına düşmesine neden olabilir. Diğer bir önlem ise triton-X gibi yüzey gerilimini azaltıcı çözeltilerin kullanılması uygulanabilir.

- **Zemin Girişimleri:** Çözeltideki çok atomlu türlerin (molekül veya radikaller) ışığı absorplamasıyla oluşur. Ayrıca küçük parçacıkların ışığı saçması da çok önemli bir hata kaynağı olan bu girişimleri önlemek için özel yöntemler gereklidir.



<u>ÖRNEK:</u> Hava – asetilen alevinde Ba analizine CaOH radikalinin absorpsiyon bandına etkisi şöyledir.

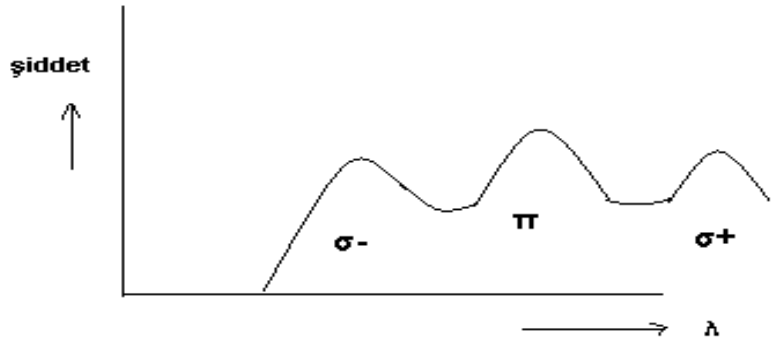


- **Önlemler:**

1. **<u>Çift Hat Yöntemi:</u>** Işığın analiz edilen element tarafından absorplandığı λ'da ve absorplanmadığı λ'da absorbans ölçülür. Aradaki fark gerçek absorbans değerini verir. Zaman alıcı olmasının dezavantajı son yıllarda gerçekleştirilen çift ışık yollu AAS ile ortadan kaldırılmıştır.

2. **<u>Sürekli Işık Kaynağı Kullanımı:</u>** HCL ek olarak döteryum veya halojen lambası gibi geniş λ'da ışıma yapan ışık kaynağı yerleştirilir. İki kaynağının ışımaları bir ışık bölücü ile ard arda atomlaştırıcıya ulaştırılır. HCL'sının yaydığı ışık hem analiz elementi hem de zemin girişimine neden olan türler tarafından absorplanır. Sürekli ışık kaynağının ışığının, analiz elementi tarafından absorplanan miktarı, kaynağın ışık şiddetine oranla ihmal edilecek kadar az olduğundan aradaki fark gerçek absorbansı verir.

3. **<u>Zeeman Etkisi Yöntemi:</u>** Yüksek enerjili düzeyin multiplisitesi (atom enerji düzeyi) (2S + 1)=1 ise gözlenen singlet enerji düzeyleri arasındaki geçişlerde manyetik alanın uygulanmasıyla enerji düzeyinin yarılması sonucu spektral hatlar üçe veya üçlü gruplara yarılır. Bu spektral bileşiklere π, $\sigma^+ + \sigma^-$ bileşenleri denir.



- Bu bileşenlerden π bileşenleri manyetik alan yokken absorpsiyonun yapıldığı λ'dadır. σ^+ ve σ^- bileşikleri ise π'den daha büyük ve daha küçük olup şiddetleri π'nin yarısıdır.

- π bileşeni uygulanan manyetik alana paralel yönlenirken σ^+ ve σ^- bileşikleri dik yönlenir.

- Manyetik alan ışık kaynağına uygulandığında HCL'sının ışıması, π ve σ bileşiklerine ayrılır ve dedektöre ulaşmadan polarizörden geçirilerek birbirine dik 2 bileşenin absorbansı elde edilir.

- Ayrıca manyetik alanın atomlaştırıcıya da uygulanmasıyla absorpsiyon hattının π ve σ bileşenlerine ayrılması da uygulanabilir.

4. SMITH-HIEPTJE YÖNTEMİ

ICP ATOMİK EMİSYON, ALEVLİ ATOMİK ABSORPSİYON VE GRAFİT FIRINLI AAS'NİN Gözlenebilme SINIRI AÇISINDAN KARŞILAŞTIRMASI

Detection limits (ng/mL)
— Inductively coupled plasma emission
— Flame atomic absorption
— Graphite furnace atomic absorption

Li 0.7 2 0.1	Be 0.07 1 0.02		Fe 0 7 5 0 02										B 1 500 15	C 10 — —	N	O	F	Ne
Na 3 0.2 0.005	Mg 0.08 0.3 0 004												Al 2 30 0.01	Si 5 100 0.1	P 7 40,000 30	S 3 — —	Cl	Ar
K 20 3 0.1	Ca 0.07 0.5 0 01	Sc 0.3 40 —	Ti 0.4 70 0 5	V 0 7 50 0 2	Cr 2 3 0 01	Mn 0.2 2 0 01	Fe 0 7 5 0 02	Co 1 4 0 02	Ni 3 90 0.1	Cu 0.9 1 0.02	Zn 0.6 0.5 0.001	Ga 10 60 0.5	Ge 20 200 —	As 7 200 0.2	Se 10 250 0.5	Br	Kr
Rb 1 7 0.05	Sr 0.2 2 0 1	Y 0.6 200 —	Zr 2 1000 —	Nb 5 2000 —	Mo 3 20 0 02	Tc	Ru 10 60 1	Rh 20 4 —	Pd 4 10 0.3	Ag 0 8 2 0 005	Cd 0 5 0 4 0 003	In 20 40 1	Sn 9 30 0 2	Sb 9 40 0 15	Te 4 30 0 1	I	Xe
Cs 40,000 4 0.2	Ba 0.6 10 0.04	La 1 2000 —	Hf 4 2000 —	Ta 10 2000 —	W 8 1000 —	Re 3 600 —	Os 0.2 100 —	Ir 7 400 —	Pt 7 100 0 2	Au 2 10 0.1	Hg 7 150 2	Tl 10 20 0 1	Pb 10 10 0.05	Bi 7 40 0 1	Po	At	Rn
Ce 2 — —	Pr 9 6000 —	Nd 10 1000 —	Pm	Sm 10 1000 —	Eu 0.9 20 0.5	Gd 5 2000 —	Tb 6 500 0.1	Dy 2 30 1	Ho 2 40 —	Er 0 7 30 2	Tm 2 900 —	Yb 0 3 4 —	Lu 0.3 300 —				
Th 7 — —	Pa	U 60 40,000 —	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr				

Requires N_2O/C_2H_2 flame and is therefore better analyzed by inductively coupled plasma

Best analyzed by emission

ATOMİK EMİSYON SPEKTROSKOPİSİ (AES)

- Atomların veya iyonların uyarılmış enerji düzeyine çıkmaları bunların UV-Görünür bölge ışımasını absorplamaları dışında bir prosesle olmuş ise yayılan ışımanın ölçülmesi yöntemine AES veya optik emisyon spektroOES denir. En şiddetli emisyon hattı seçilir. Emisyon hattı şiddeti;

- $I = A.N_j.h\mathit{f}$

  Atomun yaydığı ışıma=$h\mathit{f}$=E, N_j=Uyarılmış atom sayısı,

  A= Geçiş olasılığı uyarılmış düzeyde kalma süresinin tersi

- Boltzman dağılımına göre uyarılmış atom sayısı

  $N_j = N_0 e^{-Ei/kT}$ yukarıda yerine konulursa;

  $I = A.h\mathit{f}.N_0 e^{-Ei/kT}$ olur.

- **Alet:** Uyarma kaynağı(Alev)=örnek → Monokromatör → Dedektör → Kaydedici

- Dedektörün d.c. cevap verecek şekilde yapıldığı ve monokromatör olarak filtrenin kullanıldığı cihazlara *alev fotometresi* denir.

- **Dedektör:** Fotoçoğaltıcı tüpler

- **Girişimler:** AAS'deki girişimlerin yanı sıra onlardan farklı olarak spektral girişimler daha çok gözlenir. Alev sıcaklığındaki dalgalanmalar Ni'yi önemli ölçüde etkilediğinden duyarlık çok etkilenir. Bunu önlemek için iç standart yöntemi kullanılır. Bu yöntemde analiz elementini içeren örneğe standart çözeltilere bilinen derişimde başka bir element eklenir. Bu elemente ise iç standart adı verilir. Analiz elementinin emisyon hattı şiddeti ile birlikte, eklenen iç standardın da emisyon hattı şiddeti ölçülür ve kalibrasyon grafiğinde, y-eksenine bu şiddetin oranı yerleştirilir.

- Alevsiz uyarıcılara örnek olarak d.c., a.c. arkı ve kıvılcım verilebilir.

- **d.c. Arkı:** İki elektrottan birine örnek konularak elektrotlar arasına 10 – 20 V'luk d.c. Gerilimi 1-25 A'lik elektrik akımıyla uygulanıp 4000-7000 ^{0}C sıcaklık elde edilir. Havadaki N_2 ile elektrot malzemesi karbonun $(CN)_2$ gazı oluşumunu önlemek için elektrot uçları Ar gazı atmosferinde tutulur. Duyarlığı iyi, kesinliği iyi değildir. Kesinliği artırmak ve gözlenebilme sınırını artırmak için manyetik alanda ark, Gordon tipi ark vs. arklar geliştirilmiştir. $(CN)_2$ 360-420 nm'de şiddetli emisyon yapar.

- **a.c. Arkı:** Elektrotlar arasındaki boşalımın sürekli olmayışı d.c. Arkından farklıdır. 2000-3000 V'luk gerilim 1-5 A'lik akımla uygulanır. Duyarlığı d.c. Arkından küçük, kesinliği iyidir.

- **Kıvılcım:** Yüksek akım yoğunluğunda 50 Hz'lik frekanslı kondansatör boşalımı oluşturulur. Akım ve gerilim çok yüksek olduğundan 30.000 – 40.000 ^{0}C sıcaklıklara ulaşılabilir. Bu nedenle hatlar iyonik hatlardır. Arka göre Kesinliği iyi duyarlığı düşüktür. Bu nedenle doğruluk ve kesinliğin önemli olduğu endüstriyel ürün kalite kontrollerinde kullanılır.

ICP (indüktif bağlantılı plazma=Inductively Coupled Plasma) AES

- **ICP-AES:** Elektromanyetik olarak Ar gazının indüksiyon sarımlarında bir radyo frekans jenaratörü ile etkileştirilmesi ile oluşturulan plazma, manyetik alandan enerji soğurarak 6000 – 10.000 ^{0}K sıcaklığa ulaşır. Bu plazma içine giren örnek atomlaşır ve uyarılır. Yüksek sıcaklık, örneğin plazmada uzun alıkonma süresine sahip olması ve uyarmanın inert bir çevrede olması üstünlükleridir.

- **Lazer Mikroprob:** AES'de sadece katı örnekler için kullanılan atomlaştırma tekniğidir. 10-50 µm çapındaki yüzeye mikroskopla odaklanan laser örneği buharlaştırır. Oluşan buhar a.c. Arkının oluşturulduğu iki elektrot arasında uyarılır.

ELEKTROANALİTİK METODLAR

Elektrokimyaya giriş:

Elektrokimyasal Hücre, incelenen maddeyi içeren bir çözelti ya da erimiş tuz, maddenin kimyasal dönüşüme uğradığı elektrotlar ve bu elektrotları birbirine bağlayan bir dış devreden oluşur. Bu elektrotlardan indirgenmenin olduğu elektroda katod yükseltgenmenin olduğu elektroda Anot denir.

Böylece meydana gelen elektron iletilmesi sonucu elektrik akımı oluşur. Metallerde metalik iletkenlik çözeltilerde ise iyonik iletkenlik söz konusudur.

Elektrik akımının birimi olan amper birim zamanda (sn) elektrik yük miktarı (culomb) olarak tanımlanır.

Elektrik akımının akması için gerekli olan 2 nokta arasındaki gerilim (potansiyel) (E) farkının birimi Volttur. E = IR eşitliğiyle gösterilen ilişkide E = Volt, I = Amper ve R orantı katsayısı olup değeri ohm ile verilir.

Elektrik enerjisi birimi olan joule=volt X culomb

Bir elektrokimyasal hücrede 2 elektrot birleştirildiğinde bir kimyasal reaksiyon oluşuyor ve akım geçiyorsa böyle hücrelere **Galvani Hücresi** denir. Dıştan elektrik enerjisi verilmek suretiyle kimyasal reaksiyon oluşuyorsa **elektrolitik hücre** ve olaya da **elektroliz** denir.

Elektrolizde 1 eş-gr maddenin tepkimesine neden olan elektrik yük miktarı 96487 culomb dur.

96487 C luk bu yüke 1 Faraday (F) denir. Cl_2, Al metali, Naylon hammaddesi olan adiponitril, saf Cu, Ag, Au, Ni ve Cr kaplamaları $PbSO_4$ ile akünün doldurulması elektrolizle olur.

Elektrokimyasal bir hücrede bulunan tuz köprüsü hem elektrik yük dengesini dengeler hem de iyonların hareket hızlarının farklı olmasından kaynaklanan yük dengesizliğini ifade eden sıvı bağlantı gerilimini azaltır. Bu nedenle tuz köprüsünde anyon ve katyonların hareket hızları yaklaşık eşit olan KCl,NH_4NO_3 veya KNO_3 kullanılır. İndirgenme potansiyeli pozitif ve büyük olan elektrodun e^- alma eğilimi (katod olması) daha fazladır.

Derişim Pili : e^- lar derişimi az olan bölgeden çok olan bölgeye akarlar.

$$Cu/Cu^{+2} \quad (0{,}01\ M)\ //Cu^{+2} \quad (0{,}1\ M)/Cu$$

Galvani pilleri→ -Birincil (doldurulmayan) = leclanche kuru pili

-İkincil (doldurulabilen) = Pb lu aküler

Leclanche pilinde Katod = grafittir.

$$MnO_2(k) + 2NH_4^+ \rightarrow Mn_2O_3(k) + H_2O + 2NH_3$$
$$Zn(k) \rightarrow Zn^{+2} + e^-$$

Pb lu akülerde Anot Pb dan, katod ise PbO_2 ile dolgulanmış Pb kafesten yapılır.

$$2e^- + PbO_2(k) + SO_4^{-2} + 4H^+ \rightarrow PbSO_4(k) + 2H_2O$$
$$Pb(k) + SO_4^{-2} \rightarrow PbSO_4(k) + 2e^-$$

Boşalma halindeki bu pil elektroliz hücresi olarak çalıştırılıp doldurulursa tepkimeler ters yönde yürütülür. Ayrıca azalan H_2SO_4 yenilenmelidir.

Karşılaştırma elektrodu olarak en çok kullanılan kalomel elektrodudur.

Kalomel Elektrot : $Hg_2Cl_2 - Hg$ elektrodu

Kalomel elektrodun yarı reaksiyonu $\frac{1}{2}Hg_2Cl_2(k) + e^- \rightarrow Hg(k) + Cl^-$

Nernst Eşitliği $E = E_O - \frac{RT}{F} \cdot \log a_{Cl^{-1}}$

E = Elektrot gerilimi

Elektrokimyasal Hücreler 2 Elektrotlu ve 3 elektrotlu olmak üzere sınıflandırılır.

2 elektrotluda 1- Çalışma elektrodu

2- Karşılaştırma elektrodu

2. elektrodun gerilimi kolayca değişmemelidir.

1. elektrodun ise gerilimi kolayca değişebilmelidir. Yani polarize olabilmelidir.

Çözelti direncinin önemli olduğu yani V = IR gerilim düşmesinin fazla olduğu durumlarda bu iki elektroda ek olarak karşıt elektrot denilen 3. bir elektrot kullanılır. Bunlarda akım, çalışma ve karşıt elektrot arasında akar.

Bir elektrokimyasal hücrede çalışma esnasında madde elektrot yüzeyine 3 yolla aktarılır. Bunlar; Elektriksel göç (migrasyon), difüzyon ve karıştırma (konveksiyon)dur.

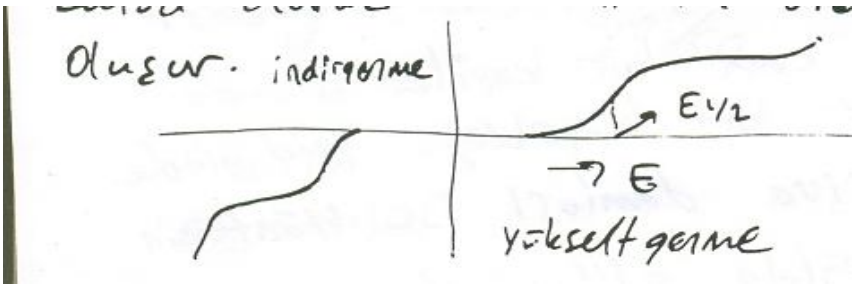
Elektriksel Göç : Katot ve anot arasında uygulanan gerilim farkı elektriksel bir alan oluşturur. İyonlar bu alan etkisiyle ters yüklü elektrotlara doğru göç ederler. İyonların elektriksel alandaki hareket hızları iyonun yüküne, büyüklüğüne ve çalışılan ortamdaki yönlenme biçimine bağlıdır.

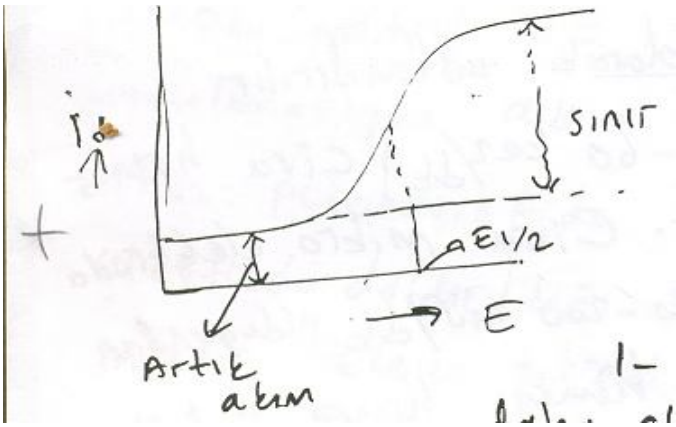
Difüzyon : Derişim farkından kütle aktarımıdır.

Faraday olayları : Elektrot - çözelti ara yüzeyinde elektron aktarılmasıyla yürüyen olaylardır.

Voltametri

Voltametride, Mikro çalışma elektrodu ile karşılaştırma elektrodu arasına uygulanan ve değeri zamanla değişen gerilime karşı hücrede çalışma elektrodu ile karşıt elektrot arasında geçen akım ölçülür. Gerilim – Akım grafiğine **Voltamogram** denir. Çalışma elektroduna uygulanan gerilim – yönde değiştirilirse indirgenme tepkimesi hızlanır ve katod olarak davranır. Katodik akım oluşur.





E_{ind} den düşük gerilmelerde azda olsa bir akım gözlenir. Artık akım denen bu akımın 2 nedeni vardır.

1- Analiz maddesinden daha elektroaktif safsızlıkların indirgenmesi (Faradaik akım).

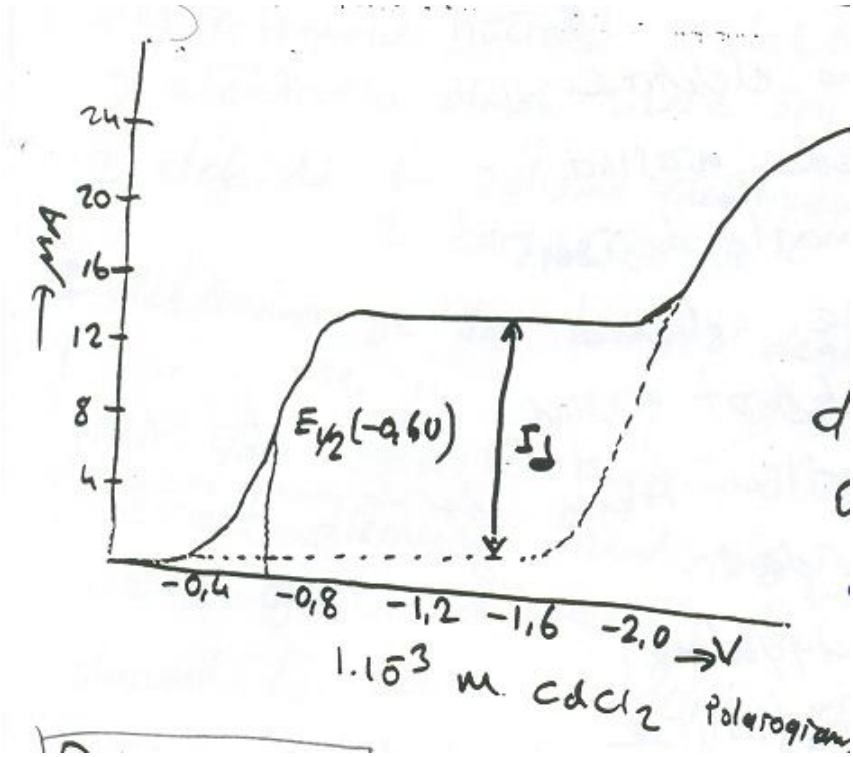
2- Elektrot yüzeyinde elektriksel çift tabakanın oluşumu sonucu kapasitör gibi davranması.

Dönen elektrot voltametrisinde disk şeklinde bir mikro elektrot belli bir hızla döndürülür ve böylece elektroda madde aktarımı diffüzyon ve konveksiyonla olur.

POLAROGRAFi

Voltametride kullanılan mikro elektrot iç çapı 0,03 – 0,05 mm cam bir kapiler borudan akarak büyüyen ve belli bir büyüklüğe geldiğinde koparak düşen bir civa damlası ise yöntemin adı polarografidir. Elde edilen akım – gerilim eğrisi de **POLAROGRAM** olarak adlandırılır.

Civanın damlama hızı (10 – 60 kez/dk) civa haznesinin yüksekliği ile ayarlanır. Civa mikro elektroda uygulanan gerilim taraması 50 – 200 mV/dk olduğundan 1 damla süresi içerisinde hemen hemen sabit kalır. Hg yükseltgenmesi kolay olduğundan + 0,4 V tan daha pozitif gerilimlerde çalışılamaz. Yani yükseltgenme olaylarının büyük kısmı incelenemez. Göç akımını minimuma indirmek için ve analizlenen (elektroaktif) maddenin elektrot yüzeyine sadece diffüzyon akımla aktarılması için kullanılan destek elektrolit bazen bir tampon veya bazı iyonları maskeleyici görevi de yapar. Artık akıma neden olan O_2; N_2 gazının geçirilmesiyle uzaklaştırılır.



İd ile C arasında İlkoviç eşitliği denen bir eşitlik vardır.

$$\text{İd} = 607nD^{1/2}C\,m^{2/3}t^{1/6}$$

n = Alınan veya verilen e^- sayısı.

D = Difüzyon katsayı

C = µM derişim

m = mg/sn Hg akış hızı.

t = 1 damla kopma süresi (sn).

AMPEROMETRİ : V = IR eşitliğinde sabit gerilim uygulamasıyla akım ölçülmesine dayanır.

Cihaz : Polarografide kullanılan cihaza mikro civa elektrodun daldırıldığı kapta bir mikro büret eklenmiştir. Eklenen titrant'a karşı hücreden geçen akım ölçülür. Bu yöntem en çok O_2 tayininde kullanılır.

KULOMETRİ : Bir elektrokimyasal hücredeki elekroaktif madde veya maddelerin elektroliziyle harcanan madde miktarı, harcanan elektrik yükü miktarıyla doğru orantılı olmasına dayanır. Voltamogramın plato bölgesinde seçilen bir gerilimde elektroliz gerçekleşirse **Gerilim Kontrollü Kulometri** denir.

Sabit akım uygulamasıyla Q = I. t eşitliğine göre zaman ölçülmesiyle elektrik yük miktarı ölçülmesine **Akım Kontrollü Kulometri** denir.

Bu metot da bir titrant elektrotta bilinen miktarda üretilerek titre edilecek maddeyle reaksiyona sokulur. Ör: Ag elektrodu Ag^+ ya yükseltgenerek ortamdaki iyonlarla reaksiyona girer. Bu metotta elektrik yükü yerine elektrotta oluşan kütle kaybı veya artışı ölçülüyorsa **Elektrogravimetri** denir. Elektroliz hücresi spektrofotometrenin içine yerleştirilerek E değiştirilirken λ taraması yapılarak **Spektroelektrokimyasal** yöntemler geliştirilmiştir. Ayrıca elektrokimyasal hücre IR, spektrofotometri ile birlikte kullanılabilir.

KONDÜKTOMETRİ (İLETKENLİK) :

Çözeltinin iletkenliği (L); elektrik akımına o çözeltinin gösterdiği direncin tersidir.

$$L = K\frac{A}{l}$$

A = Kesit

l = Uzunluk

K = Özgül iletkenlik= $\frac{\text{siemens}}{\text{cm}}$

L nin birimi siemens veya ohm^{-1}

Sonsuz seyreltik çözeltideki iletkenliğe **Eşdeğer İletkenlik** denir.

Uygulamaları: Suyun damıtılmasında istenen saflıkta su elde edilip edilmediği iletkenlik ölçümü ile anlaşılır. Ultra saf suyun iletkenliği 0,05 µsiemens/cm, Saf suyunki ise 1 µS dir.

Derişim – iletkenlik ilişkisi %20 W/W ye kadar doğrusaldır. Bazı denge sabitleri de iletkenlik ölçülerek hesaplanır.

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_o}$$ → ölçülen eşdeğer iletkenlik

→ tablolardan bulunan eşdeğer iletkenlik

$$K_a = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha}$$

suda çözünmüş O_2 miktarı duyarlı bir şekilde

$$4TL + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4TL^+ + 4OH^-$$

reaksiyonuna göre O_2 nin Tl ile oluşturacağı iyonlar nedeni ile artan iletkenliğin ölçülmesi ile bulunabilir. Ayrıca özel şartlarda benzendeki su; toprak, gıda, ağaç tekstil maddelerindeki nem oranı da bu metotla bulunabilir. İletkenlik ölçülmesi ile Ka : olan çok zayıf asitler bile titrasyon eğrileri çıkarılabilir.

POTANSİYOMETRİ :

Karşılaştırma ve uygun bir çalışma elektrodu ile oluşturulan elektrokimyasal hücrede E değerleri ölçülür.

a) I. Sınıf Elektrot : çözeltisine daldırılan Zn metali gibi çözeltideki Zn^{+2} derişimi ile E arasındaki ilişki de Nernst eşitliğiyle verilir.

$$E = E^o - \frac{0,059}{n} \log \frac{1}{[M^{+2}]} = E^o + \frac{0,059}{n} \log [M^{+2}]$$

b) II. Sınıf Elektrotlar : Az çözünen bir tuzun doygun çöz. ile dengede olan metaller. Ör: AgCl ün doygun çözeltisi ile denge de olan Ag metali

$E=E^0$- (0.059/n) log (1/Cl^-) -(0.059/n) log (1/Kçç)

c) III. Sınıf Elektrotlar : Aynı anyona sahip 2 az çözünen tuzun doygun çözeltisi İle dengede olan metal veya aynı liganda sahip iki kompleks iyonu içeren çözeltiyle dengede olan metal.

Ör : $Hg_2C_2O_4$ ve CaC_2O_4 tuzlarının doygun çözeltisi ile Hg metali. Bununla Ca derişimi ölçülebilir.

d) İyon Seçici Elektrotlar : İçte bir karşılaştırma elektrodu ile nicel analizi yapılacak iyonun belli derişimdeki çözeltisi bulunan bir zar ile dıştaki çözeltiden ayrılmış bir elektrottur. En iyi örnek cam elektrottur (PH metre). Potansiyometride her titrant eklenmesinde yukarıda açıklanan elektrotlarla E ölçülür ve titrant hacmine karşı E grafiğe geçirilir.

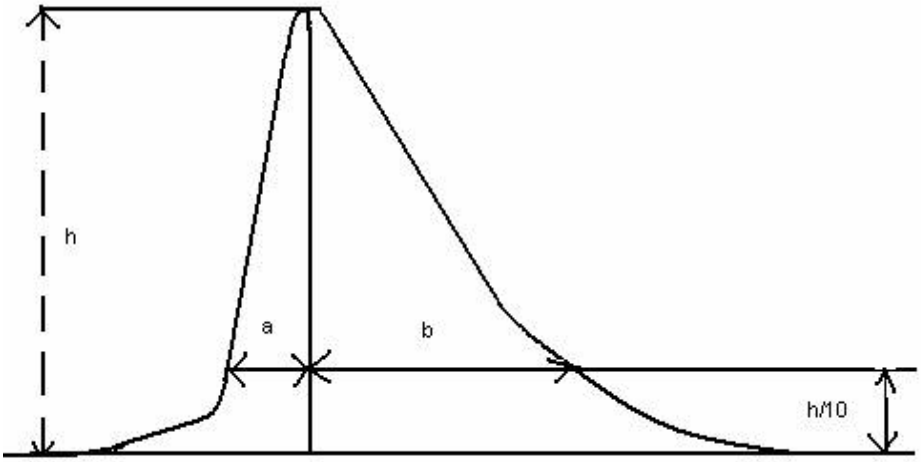
KROMATOGRAFİ

- Bir karışımdaki bileşenlerin birbirinden ayrılmasını gerçekleştiren yöntemlerin genel adıdır. Genellikle belli uzunluktaki bir kolon, bir dolgu maddesi ile doldurulur ve bu madde sabit faz adını alır. Örnek, kolonun bir ucundan bırakılır ve öteki ucuna kadar hareketli bir faz ile taşınır. Dolgu maddesi ile etkileşme nedeniyle örnekteki bileşenler değişik sürelerde kolonu terk ederler. Örnekteki bileşenlerin sabit faz ile hareketli faz arasındaki dağılımı X bileşeni için $X_h=X_s$ dengesine ulaştıktan sonra iki fazdaki derişimlerin oranına dağılma katsayısı denir.

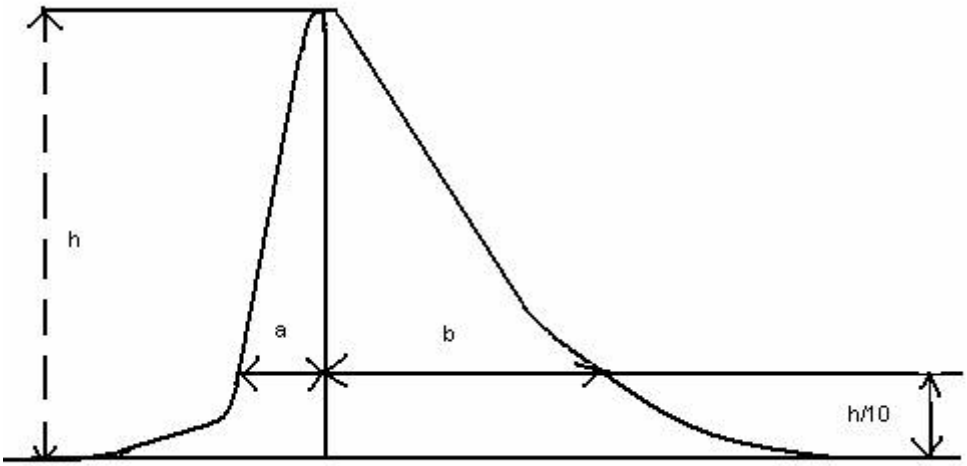
- $[X]_s/[X]_h=K_x$ K_x'in büyük oluşu X'nin sabit fazda iyi tutulduğunu gösterir.

- Kolondan çıkan bileşenlerin derişimlerinin uygun bir yöntemle ölçülerek zaman veya hareketli fazın hacmine karşı çizilen grafiğine **kromatogram** denir.

- Kolondan bir bileşen ne kadar erken çıkarsa ona ait pik keskin olur, geç çıkan bileşenin piki genişler. Aşağıdaki şekilde eşit miktarda A ve B bileşenlerine ait kromatogram görülmektedir. Piklerin altındaki alanın eşit olması A ve B miktarlarının eşit olduğunu gösterir.



A



B

- $V_r=V.t_r$
- $V_h=V.t_0$ V: Hareketli fazın akış hızı (mL/dk)
- Bir bileşenin sabit ve hareketli fazlardaki mol sayılarının oranına **kapasite faktörü** (k) denir.
- $k_x=V_s.[x]_s/(V_h.[X]_h) =V_s/V_h \times K_x=t_r-t_0/t_0$
- $V_r=V_h(1+k_x)=V_h + V_sK_x$

  V_s: Sabit faz hacmi, V_h: Hareketli fazın çıkması için gerekli hacim
- Bir kromatografi kolonunun veriminin nicel ölçüsü <u>kuramsal plaka sayısı</u> N'dir.
- $N= 16[t_r/t_w]^2$ ve $H=L/N$

  H:Kuramsal plaka yüksekliği, L: Kolon boyu, N:Kuramsal plaka sayısı, t_w: Pik taban genişliği
- N ne kadar büyükse, yani H ne kadar küçükse verim o kadar yüksektir.
- **Ayırıcılık:** İki pikin birbirinden ayrılma derecesine ayırıcılık denir ve $R=2[(t_{rA} - t_{rB})/(t_{wA} + t_{wB})]$ iki pikin nicel olarak ayrılması için R=1 olmalıdır. R=1,5 olursa iki pik tamamen ayrılır.
- $\alpha= (t_{rB} – t_0)/(t_{rA} – t_0)=K_B/K_A$
- α seçimlik faktörü veya bağıl alıkonulma 1'e ne kadar yakın ise iki pikin ayrılması güçleşir. Alıkonulma süreleri nitel analizde kullanılır.

SIVI KROMATOGRAFİSİ

- Hareketli fazın sıvı olduğu bu kromatografi türünde sabit faz bir dolgu maddesi üzerine tutturulmuş sıvı film ise bu kromatografi türüne <u>sıvı-sıvı kromatografisi</u> denir. Hareketli ve sabit fazdaki sıvıların polarlıkları farklı olmalıdır. Genellikle hareketli faz olarak hegzan gibi apolar bir sıvı, dolgu maddesi olarak etilen glikol gibi polar bir sıvı kullanılır. Bunun tersi özellikte sıvılar kullanılırsa buna <u>ters faz sıvı-sıvı kromatografisi</u> denir. Sabit sıvı faz süzgeç kağıdına emdirilmiş ve bu kağıt kolon olarak kullanılırsa bu kromatografi türü <u>kağıt kromatografisi</u> adını alır. Kağıt kromatografisinde hareketli sıvı faz kağıt üzerinde <u>kılcallık</u> etkisiyle ilerler.
- Sabit faz sıvı kaplanmamış katı dolgu maddesi ise <u>sıvı-katı kromatografisi</u> elde edilebilir. Bileşenler katı yüzeyinde farklı adsorpsiyon ilgilerinden dolayı tutulurlar. İnce tabaka kromatografisinde cam plaka üzerine sürülmüş katı faz sabit faz olarak kullanılır.
- **HPLC:** 5–15 µm kadar ince tanecikli ve 2-5 mm çaplı kolonlarda 100-200 atm basınç altında gerçekleştirilen sıvı-sıvı kromatografisidir. Çözücü (hareketli faz) bir pompa ile kolondan geçirilir. Örnek pompa ve kolon arasında enjektörlerle verilir.
- Daha iyi ayırma sağlamak için kolondan çıkan çözelti aynı kolondan birkaç kez geçirilir. Kolondan çıkan madde derişimi, kolon çıkışına yerleştirilen bir dedektörle ölçülür.

- **Dedektör:** En çok kullanılan sıvı kromatografisi dedektörü UV-Görünür bölgede Absorbans ölçümüne dayanan türdür. Ya tek dalga boyunda (Hg lambası 250 nm) veya D_2 ışık kaynağından gelen polikromatik ışınları bir monokromatör yardımıyla λ'a göre ayırarak ölçüm alınır. Daha hızlı spektrofotometrik dedektör olarak fotodiyot dizisi kullanılır. Her bir λ'da ayrı bir fotodiyotun ışık şiddetini ölçtüğü bu cihazlarda monokromatör örnekle dedektör arasına konur. Bunlarda gözlenebilme sınırı 10^{-10} gr/mL'dir. Bunlar ışın absorplayabilen bileşenleri ölçebilirler. Ayrıca örneğin floresansını, elektroliz sonucu oluşan akımı (Amperometrik) ölçen dedektörler de vardır.

- Son olarak kütle spektrometresi, FT-IR de sıvı kromatografisine dedektör olarak bağlanabilir. Seçimli olmayan, yani her bileşenin miktarını ölçen bir dedektör, kırılma indisi ölçümüne dayanır. İletkenlik ölçümü yapan, potansiyometrik, fotoakustik, ICP, AAS ölçümüne dayanan dedektörler de LC'de kullanılır.

KATI-SIVI KROMATOGRAFİSİ

- Bu kromatografide sabit faz olarak silika veya alümina kullanılır. Çözücü seçimi bileşenlerin polarlığına göre yapılır. Çözücü programlaması denilen az polardan çok polara değişen çözücüler de kullanılabilir. Çözücü programlamasının uygulanması için sıvı faz, katı dolgu maddesine kimyasal olarak bağlanmalıdır (bağlı faz).

- Sıvı kromatografisindeki katı faz iyon değiştirici reçine de olabilir. Bu reçinelerde seyreltik çözeltilerdeki eser metal iyonları tutulup, sonra kolondan daha az çözücü hacmine alınarak deriştirilir.

İYON KROMATOGRAFİSİ

- İyon değiştirici reçine ile iyonlar kolondan ayrıldıktan sonra 2. bir kolonda 1. kolonun hareketli fazındaki H^+ ve Cl^- giderilir. 1. kolonda katyon değiştirici kullanılmışsa 2. kolonda anyon değiştirici kullanılır. Örneğin; hareketli faz HCl ise veya 1. kolonda H^+ ayrılmışsa 2. kolonda Cl^- ile yer değiştiren OH^- ayrılarak H^+ ile H_2O'yu oluşturur. Böylece hareketli fazı oluşturan H^+ ve Cl^- iyonları giderilmiş olur ve 2. kolondan sadece 1. kolonda ayrılan katyonlar çıkar.

- Kağıt ve ince tabaka kromatografisinde, kağıt ve levha üzerinde bileşenlerin aldığı yol uzaklığının çözücünün aldığı yola oranı (R_f) nitel analizde kullanılır. Bileşenlere ait lekeler renklerinden veya UV lambası altında floresent bölgelerden belirlenerek kesilir ve spektroskopik yollardan nitel veya nicel analiz yapılır. Katı maddenin cam levhaya tutunması için % 5-10 $CaSO_4$ eklenir.

GAZ KROMATOGRAFİSİ

- Bir karışımda gaz halinde bulunabilen veya kolaylıkla buharlaştırılabilen bileşenlerin birbirinden ayrılması amacıyla kullanılan kromatografi yöntemlerinin genel adıdır. Hareketli faz He, N_2 veya Ar gibi bir gaz olup taşıyıcı gaz olarak tanımlanır. Kolondaki sabit faz silika, alümina veya aktif C gibi bir katı madde ise yönteme *gaz-katı kromatografisi* denir. Bileşenlerin bu yöntemde ayrılması katı yüzeyinden adsorplama ilgilerinin farklı olmasından ileri gelir. En çok kullanılan türünde sabit faz kiezelguhr gibi inert bir katı dolgu maddesi üzerinde tutulmuş uçucu olmayan bir sıvı filmi olup buna *gaz-sıvı kromatografisi* denir.

- Kolon sıcaklığı karışımdaki en az uçucu olan bileşenin kaynama noktasından 10-25 ^{0}C daha yüksek tutulur. Kullanılan sıvı film düşük sıcaklıkta camsı yapıda olan ve kolon ısıtılınca sıvılaşan maddelerdir. Örneğin; silikon gibi apolar ve etilen glikol gibi polar maddeler.

- Gaz kromatografisinde kolondan önce örneği buharlaştırmak için ısıtılan bir bölme veya katı örnekleri parçalayarak gaz halindeki ürünlere dönüştürmek için bir piroliz bölmesi vardır.

- Piroliz elektrikle ısıtılmış Pt tel üstünde yapılır. Kolon; sıcaklığı ayarlanabilen veya programlanabilen bir fırına yerleştirilir. Sıvı örnekler enjektörle enjekte edilir. Gaz akış hızı ayarlanabilir.

- **Dedektör:** En çok kullanılan dedektör ısısal iletkenlik dedektörüdür. Bu dedektörde taşıyıcı gaz Wheatstone iletkenlik köprüsünün dirençlerinin birisinden taşıyıcı gaz geçirilir, örnek karışım ise diğer dirençten geçirilir. Örnekteki gaz bileşenlerinin ısısal iletkenliği, taşıyıcı gazdan daha küçük olduğundan örnek-taşıyıcı gaz karışımının geçtiği direnç ısınır. Oluşan bu sıcaklık farkı nedeniyle köprüdeki elektrik akım dengesi bozulur ve köprü devresinden örnek miktarı ile orantılı bir akım geçer.

- Bu dedektör örneğin yapısını bozmaz ve her örneğe cevap verir.

- **Elektron yakalama dedektörü:** Kolondan çıkan gazlar beta ışıması yapan radyoizotop yerleştirilmiş bir bölmeden geçirilir. β ışınları ile etkileşen moleküller iyonlaşır ve iyonlaşma sonucu açığa çıkan elektronlar pozitif yüklü bir elektroda doğru çekilerek elektrik akımı oluşturulur. Taşıyıcı gaz ve beraber geçirilen kolay iyonlaşan metan gazından oluşan elektronlar organik moleküller tarafından yakalanır ve pozitif yüklü elektronlar kadar elektroda hızlı erişmezler ve elektrik akımı azalır. Bu dedektör, yapılarında elektron çekici gruplar (halojen, nitro) içeren moleküllere duyarlı olup, doymuş hidrokarbonlara duyarlı değildir. Isısal iletkenlik dedektöründen 100 kez daha duyarlıdır.

- **Alev iyonlaşma dedektörü:** Kolondan çıkan gazlar H_2-O_2 karışımı ile yakılır ve iyonlaştırılır ve elde edilen pozitif yüklü iyonlar daha negatif yüklü bir elektroda doğru çekilerek toplanır ve elektrik akımı oluşur. Bu dedektör alevde iyonlaşan moleküllere duyarlı olup N_2, O_2, CO_2, H_2O'a duyarlı değildir.

- Yapıdaki C sayısı arttıkça duyarlılık artar. Yapıda O, N, S ve halojen arttıkça azalır. Isısal iletkenlik dedektöründen 1000 kat daha duyarlıdır. S ve P içeren moleküllere cevap veren alev fotometri dedektörü ile de yayılan ışık şiddeti ölçülür.

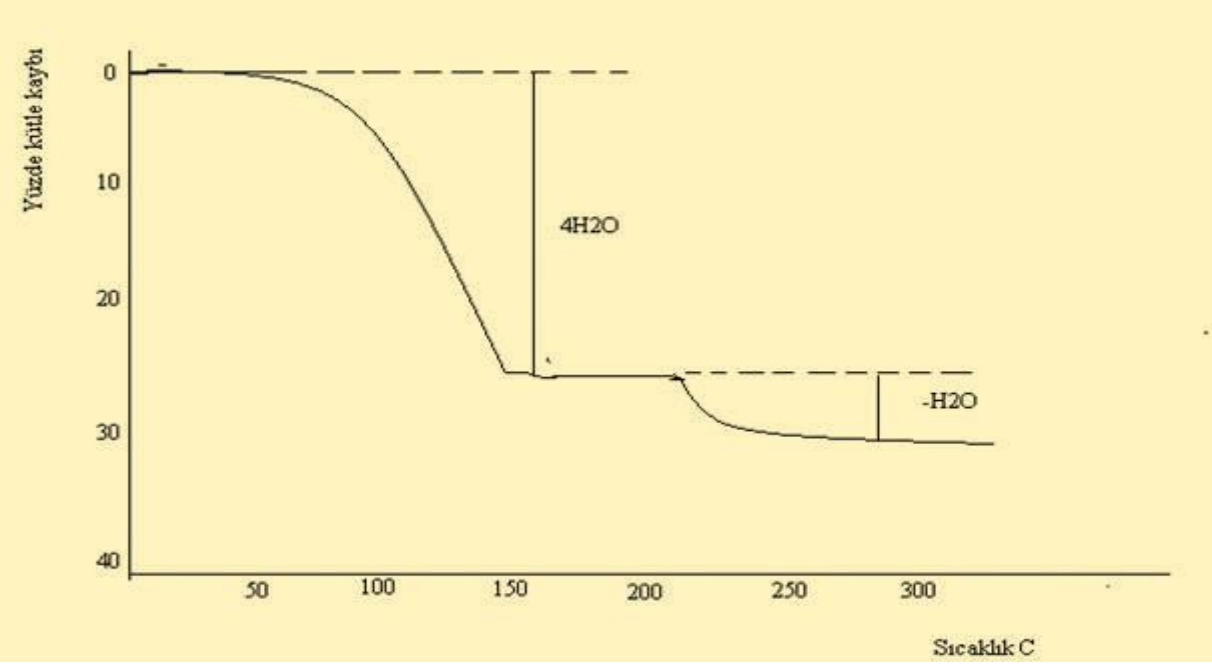
- Kütle spek., FT-IR de gaz krom. de dedektör olarak kullanılabilir.

⦿

TERMAL ANALİZ METOTLARI

⦿ Örneğe ait bir fiziksel özelliğin sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçüldüğü veya bir tepkimede absorplanan veya açığa çıkan ısının izlendiği yöntemlere ***Termal Analiz Yöntemleri*** denir.

⦿ **Termogravimetri:** Sıcaklık artışına karşı örneğin kütlesindeki değişim ölçülür. Elde edilen sıcaklık-kütle eğrilerine *Termogram* denir. Erime gibi kütle değişimine neden olmayan faz değişimleri TG ile incelenmez. $CuSO_4$ bileşiğine ait TG eğrisi aşağıda verilmiştir.

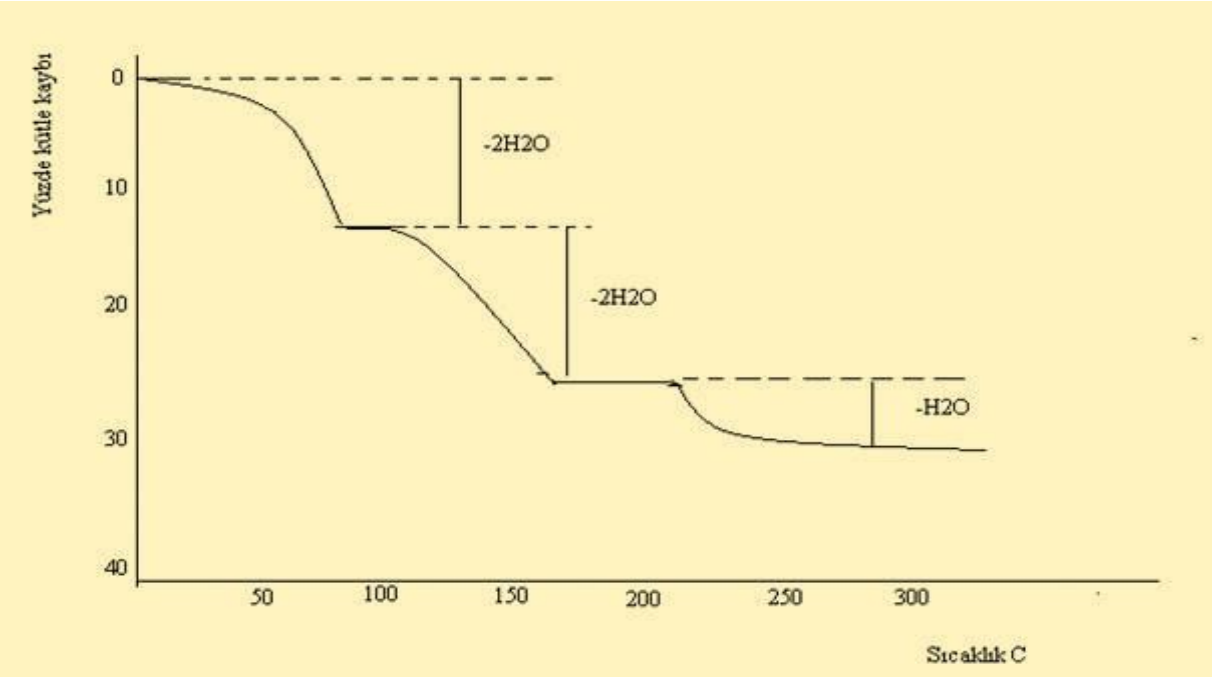


Alet:

a) Terazi **b)** Isıtma Cihazı **c)** Sıcaklık Ölçüm ve Kontrol Birimi

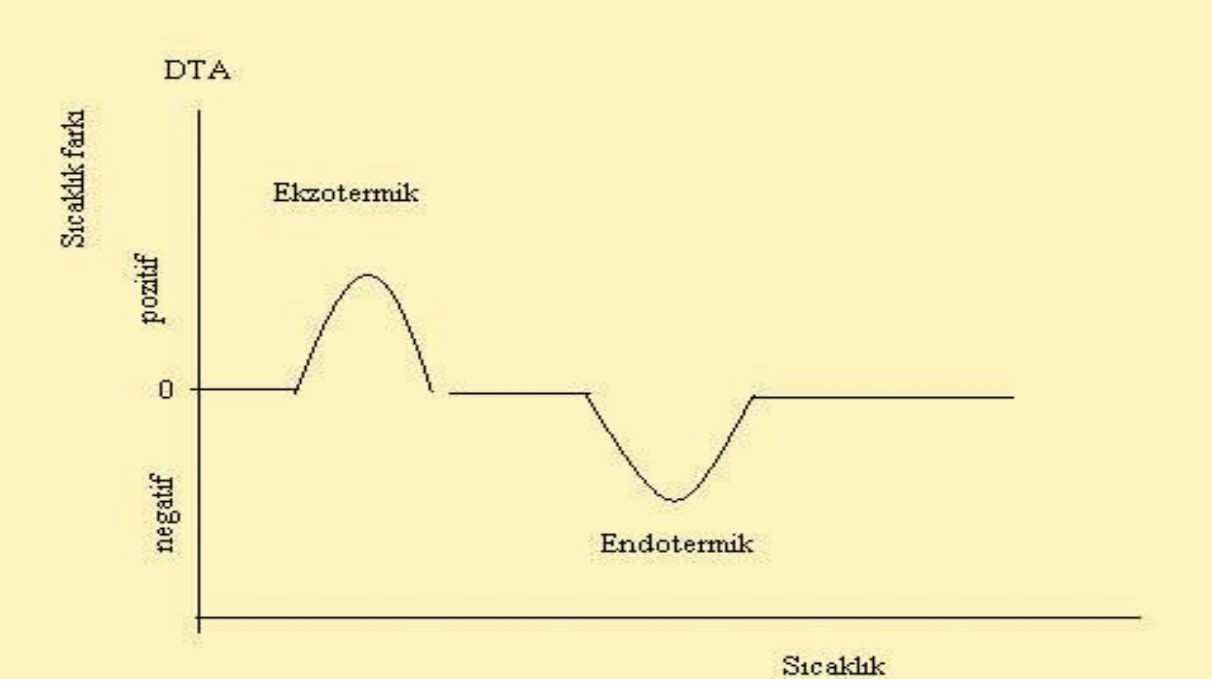
d) Örnek atmosferini kontrol eden düzenek

$CuSO_4.5H_2O$ Aynı örneğe daha yavaş bir sıcaklık arttırılması uygulandığında termogramda ciddi değişiklikler gözlenmektedir. Yapıdan önce 2 H_2O molekülü, daha sonra tekrar $2H_2O$ molekülü ve son olarak ta tek H_2O molekülünün ayrıldığını göstermektedir. Buda bize ısıtma hızının termogravimetrik analizdeki önemini göstermektedir. Çünkü bilinen bakırın koordinasyon sayısı 4'tür ve her birinin birbirine eşit olması gerekmektedir. Bununla ilgili termogram aşağıda verilmiştir.



- Bazı aletlerde 1 gr'a kadar örnek kütleleri ile çalışılabilirse de genellikle 5-25 mg'lık örnekler kullanılır. 5-25 ^{0}C/dk ısıtma hızı ve 1200 ^{0}C'ye kadar sıcaklık artırılabilir.

- **Diferensiyel Termal Analiz (DTA):** Örnek ile termal olarak inert olan bir referans arasındaki sıcaklık farkı, her iki maddeye aynı sıcaklık programı uygulanarak ölçülür. Örnekteki kimyasal bir reaksiyon, faz değişimi veya yapısal bir değişim gerçekleştiğinde sıcaklık farkı gözlenir.

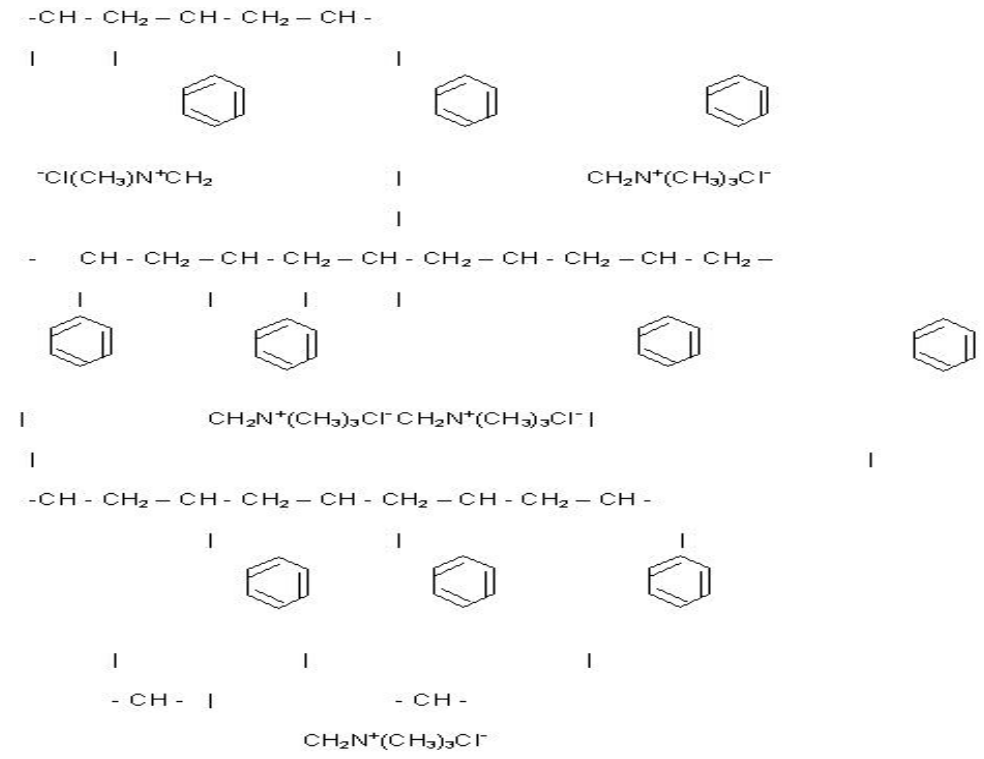


- Endotermik reaksiyonlarda örnek sıcaklığı referans maddesinin sıcaklığının gerisinde kalır.

- Endotermik olaylara giren erime, buharlaşma, süblimleşme absorpsiyon, desorpsiyon ve genellikle egzotermik olan adsorpsiyon olayları DTA ile incelenebilir.
- DTA eğrileri hem nitel hem de nicel analiz için uygundur. Piklerin hangi sıcaklıkta gözlendiği ve şekli örnek bileşiminin tayininde kullanılabilir. Pik alanı ise tepkime ısısı ve madde miktarı ile doğru orantılıdır.
- Referans maddesi olarak alümina, silisyum karbür veya cam boncuklar kullanılır.
- *DTA'nın başlıca uygulama alanları;* alaşım, seramik, cam ve minerallerin yüksek sıcaklıklarda incelenmesidir.
- **Diferensiyel Taramalı Kalorimetri (DSC):** Bu metotta örnek ve referansa aynı sıcaklık programı uygulanırken, örnekte bir değişiklik olması halinde örneğe veya referansa bir elektrik devresi yardımıyla dışarıdan ısı eklenerek her ikisinin sıcaklığının eşit olması sağlanır. DSC eğrileri eklenen ısının sıcaklığa karşı çizilen grafikleridir.
- *DSC'nin uygulama alanları;* polimerlerin incelenmesi ve karakterizasyonudur. İlaç endüstrisinde de termal yöntemlerin yeri vardır.

KAYNAKLAR

- **1 – Hacettepe Üniversitesi Yayınları Enstrumental Analiz Yöntemleri, *Prof. Dr. Atilla YILDIZ, Prof Dr. Ömer GENÇ, Prof. Dr. Sema BEKTAŞ***


-CH - CH2 – CH - CH2 – CH -
-Cl(CH3)N+CH2
CH2N+(CH3)3Cl-
- CH - CH2 – CH - CH2 – CH - CH2 – CH - CH2 – CH - CH2 –
CH2N+(CH3)3Cl- CH2N+(CH3)3Cl-
-CH - CH2 – CH - CH2 – CH - CH2 – CH - CH2 – CH -
- CH -
- CH -
CH2N+(CH3)3Cl-

Şekil 1.2

◉