

ALETLİ ANALİZ LABORATUVARI

Öğr. Gör. Esmâ MUTLUTÜRK

Prof. Dr. Sevi ÖZ

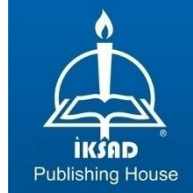


IKSAD
Publishing House

ALETLİ ANALİZ LABORATUVARI

Öğr. Gör. Eşma MUTLUTÜRK
Prof. Dr. Sevi ÖZ

2020
ANKARA



Copyright © 2020 by iksad publishing house
All rights reserved. No part of this publication may be reproduced,
distributed or transmitted in any form or by
any means, including photocopying, recording or other electronic or
mechanical methods, without the prior written permission of the publisher,
except in the case of
brief quotations embodied in critical reviews and certain other
noncommercial uses permitted by copyright law. Institution of Economic
Development and Social
Researches Publications®
(The Licence Number of Publicator: 2014/31220)
TURKEY TR: +90 342 606 06 75
USA: +1 631 685 0 853
E mail: iksadyayinevi@gmail.com
www.iksadyayinevi.com

It is responsibility of the author to abide by the publishing ethics rules.
Iksad Publications – 2020©

ISBN: 978-625-7897-97-6
Cover Design: İbrahim KAYA
September / 2020
Ankara / Turkey
Size = 16 x 24 cm

İÇİNDEKİLER

ÖN SÖZ	1
GENEL BİLGİLER VE KURALLAR.....	3
1.ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ (AAS)	4
1.1.Genel Bilgiler	5
1.2. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi Temel Bileşenleri	6
1.3. Kalibrasyon Grafiği, LOD VE LOQ	9
1.4. Deneysel Kısım	14
2. ALEV EMİSYON SPEKTROSKOPİSİ (AES)	15
2.1.Genel Bilgiler	15
2.2. Alev Emisyon Spektroskopisi Bileşenleri	17
2.3.Deneysel Kısım.....	18
3.ULTRAVİYOLE–GÖRÜNÜR BÖLGE MOLEKÜLER ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ	19
3.1.Genel Bilgiler	19
3.2. UV-Görünür Bölge Absorpsiyon Spektrofotometresi	26
3.2.1.Tek ışına yollu spektrofotometreler.....	26
3.2.2. Çift ışına yollu spektrofotometreler.....	27
3.3.Deney Kısım	28
3.3.1.Tek bileşenli numune analizi.....	28
3.3.2 İki bileşenli bir karışımın analizi	29
4. INFRARED (KIZILÖTESİ) SPEKTROSKOPİSİ	32
4.1.Genel Bilgiler	32
4.2. İnfrared Spektrofotometrelerinin Bölümleri ve Özellikleri	38
4.3. IR Spektroskopisinden Yararlanılan Alanlar	43
4.4.Deneysel kısım	46
5. NÜKLEER MANYETİK REZONANS SPEKTROSKOPİSİ (NMR)	48
5.1. Genel Bilgiler	48
5.2. ¹ H NMR Spektrometresi	56

5.3. ¹ H NMR Spektroskopisinden Yararlanılan Alanlar	58
5.4. ¹³ C NMR	60
5.5. Deneyel Kısım	62
6. KÜTLE SPEKTROMETRİSİ	63
6.1. Genel Bilgiler	63
6.2. Kütle Spektrometresi	66
6.3. Deneyel Kısım	67
7. KROMATOĞRAFİK YÖNTEMLER	68
7.1. Genel Bilgiler	69
7.1.1. İnce tabaka kromatografisi (İTK veya TLC)	71
7.1.2. Kolon kromatografisi	72
7.1.3. Yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC)	73
7.1.4. Gaz kromatografisi (GC)	78
7.2. Deneyel Kısım	83
8. POTANSİYOMETRİ	86
8.1. Genel Bilgiler	86
8.2. Deneyel Kısım	94
9. İLETKENLİK ÖLÇÜMÜYLE NÖTRALLEŞME TİTRASYONLARI	96
9.1. Genel Bilgiler	96
9.2. Deneyel kısım	102
10. TERMAL ANALİZ YÖNTEMLERİ	103
10.1. Genel Bilgiler	103
10.1.1. Termogravimetrik analiz (TGA)	104
10.1.2. Diferansiyel Termal Analiz (DTA)	108
10.1.3. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)	109
10.2. Deneyel Kısım	110
KAYNAKLAR	112

ÖN SÖZ

Bu kitap, kimya biliminin olmazsa olmazı aletli analiz için özet bilgiler içermekle beraber, aletli analiz laboratuvarları için de kaynak olabilecek şekilde hazırlanmıştır. Kitapta, en çok karşılaşılan aletli analiz yöntemlerinin hem teorik bilgileri yer almakta hem de analizin nasıl yapılacağı ve nasıl raporlanacağı kısa bilgisi verilmektedir. İlk baskısında kısıtlı sayıda aletin yer aldığı kitabımız, ilerleyen zamanlarda revize edilip genişletilecektir. Laboratuvar föyü olarak da kullanılabilir bu kitabın, öğrencilerimize ve hocalarımıza faydalı olmasını dilerim.

Prof. Dr. Sevi ÖZ

GENEL BİLGİLER VE KURALLAR

Laboratuvarın Amacı ve Kapsamı

Enstrümantal (aletli) analiz laboratuvarında, derste incelenen aletli analiz tekniklerinin uygulamaları yapılır. Kimya endüstrisi ve laboratuvarında kullanılan temel cihazların çalışma prensipleri ve kullanım alanları anlatılır. Analiz yöntemine göre sonuçlar değerlendirilerek, kalitatif ve kantitatif analiz yapabilme öğretilir.

Öğrenciler İçin Laboratuvar Kuralları ve Raporlama

1. Her öğrenci laboratuvara zamanında gelmelidir. Zamanında gelmeyen öğrenci o hafta sorumlu olduğu deneyden telafiye kalır.
2. Önlüksüz öğrenci kesinlikle laboratuvara alınamaz.
3. Öğrenciler her deney için küçük bir yazılı sınava alınır. Yazılı sınavdan 50 puanın altında alanlar telafiye kalır.
4. Deney sırasında öğrenciler sözlü sınava tabi tutulabilir. İlgili öğretim üyesi veya araştırma görevlisi yetersiz gördüğü öğrenciyi yazılı sınavı başarmış olsa dâhi telafiye bırakabilir.
5. Toplam 10 deneyden en çok iki telafi hakkı vardır. Telafi deneyinin telafisi yapılmaz.
6. Deney setleri deney bitiminde temiz olarak ilgili araştırma görevlisine teslim edilir.
7. Deney raporları, bir sonraki hafta, laboratuvar saatinin bitimine kadar teslim edilir.
8. Zamanında verilmeyen rapordan öğrenci sıfır almış sayılır.
9. Raporlar mürekkepli veya tükenmez kalemle yazılır.

Deney Raporlarının Hazırlanışı

Başlık	İçerik	Puan
Deneyin Adı	Deneyin ismi yazılır.	5
Deneyin Amacı	Deneyin amacı kısa ve anlaşılır bir cümle ile ifade edilir.	5
Teorik Bilgi	Konu ile ilgili teorik bilgiler, föy dışında kaynaklar kullanılarak yazılır.	15
Deneyin Yapılışı	Numune hazırlama ve analiz yapılması kısaca anlatılır.	15
Veriler- Hesaplamalar ve bilinmeyen numunenin bulunması	Bu kısımda hesaplama var ise, veriler ve sonuçlar tablo şeklinde verilir. Bilinmeyen numunenin veya yapının bulunması için gereken hesaplamalar yapılarak gösterilir ve yorumlar ayrıntılı olarak ifade edilir.	35
Sonuçların yorumlanması	Elde edilen sonuçların, yöntemin uygulanabilirliğinin ve varsa deneydeki sapmaların nedenleri irdelenir. Yorum yapılır.	10
Deneyle ilgili soruların cevaplanması	Bu kısımda yapılan deneye göre değişmekle beraber spektrum yorumlama, yapı tayini veya araştırma sorusu sorulabilir.	15

1.ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ (AAS)

1.1. Genel Bilgiler

Atomik spektroskopi, elektromanyetik ışının atomik tanecikler tarafından absorpsiyonu (soğurulması) veya emisyonu (yayımlanması) temeline dayanır. Atomik spektral veriler spektrumun ultraviyole görünür ve X-ışınları bölgesinde elde edilir.

Spektroskopi Tipi	Atomlaştırma Yöntemi	Işık Kaynağı
Emisyon		
Ark	Örnek bir elektron arkında ısıtılır	Örnek
Kıvılcım	Örnek bir yüksek voltaj kıvılcımında uyarılır	
Argon Plazma	Örnek bir Ar plazmada ısıtılır	
AE veya Alev Emisyon	Örnek çözeltisi, aleve püskürtülür	
X-ışını emisyon veya elektron prob X-ışını	Örnek elektron ile bombardıman edilir	
X-ışını floresansı	Örnek X-ışını ile uyarılır	
Absorpsiyon		
FAAS (alev atomik absorpsiyon spektroskopisi)	Örnek aleve püskürtülür	Oyuk Katot Lamba X-ışını tüpü
AAS	Örnek sıcak yüzeyde çok hızlı ısıtılarak atomlaştırılır (grafit küvet)	

Atomik absorpsiyon spektroskopisi, gaz halinde ve temel enerji düzeyindeki atomların, UV ve görünür bölgedeki ışığı absorplaması ilkesine dayanır. Işığı absorplayan atomlar temel enerji düzeyinden, kararsız uyarılmış enerji düzeyine geçer. Absorpsiyon miktarı, temel

düzeydeki atom sayısına bağlıdır. Işıma şiddetindeki azalma, ortamda absorpsiyon yapan elementin derişimi ile doğru orantılıdır.

Atomlar temel enerji düzeyinden uyarılmış enerji düzeyine geçerken, bu iki enerji düzeyi arasındaki fark kadar enerjiye eşit enerjili ışınları absorplar. Bir atomlaştırıcıda oluşan atomların ışınları absorplaması, Lambert-Beer yasasına göre gerçekleşir. Atomlaştırıcı sistemdeki atomların üzerine düşen ışınların şiddeti I_0 ve çıkan ışınlarınki de I ise, Lambert Beer yasasına göre, bunlar arasında Eşitlik 1.1'de gösterilen bir ilişki vardır.

$$I = I_0 e^{-kIN} \quad (1.1)$$

Buradaki

N : ışın yolu üzerinde birim hacimdeki atom sayısı,

I : soğurucu ortamın uzunluğu,

k : atomik absorpsiyon katsayısıdır.

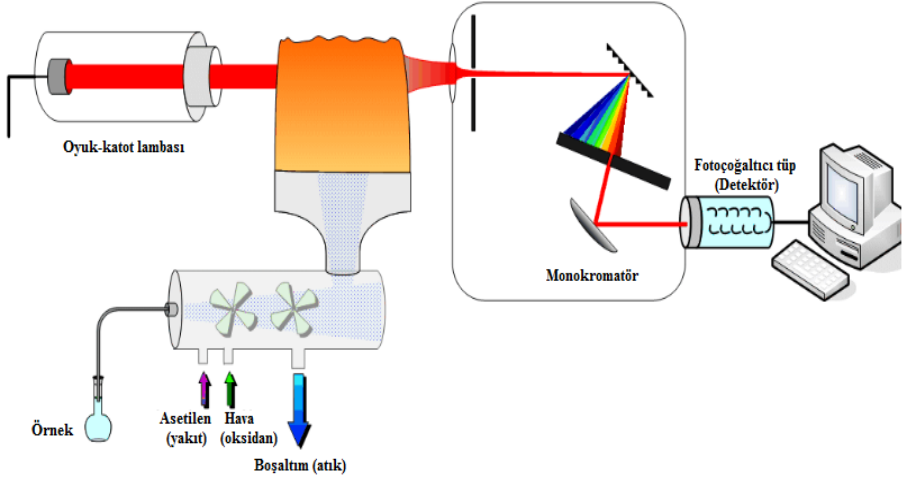
1.2. Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi Temel Bileşenleri

1. İncelenen elementin karakteristik dalga boyunda ışıma yapan bir **ışın kaynağı**,
2. Örneğin atomlarına ayrıldığı **atomlaştırıcı**,
3. Çalışılan dalga boyunu diğer dalga boylarından ayıran bir **monokromatör** (dalga boyu seçici). Genelde atomlaştırma işlemi termal olarak yapıldığından atomlaştırıcılar yüksek sıcaklıkta

çalışır, bu sebepten atomlaştırıcının kendisi de bir ışın kaynağı haline gelir. Atomlaştırıcıdan çıkan diğer ışıkları bertaraf edebilmek, sadece oyuk katot lambadan gelen, analizi yapılan elemente özgü ışığı ayırt edebilmek amacıyla monokromatör, atomlaştırıcıdan sonra yer almaktadır (diğer spektral cihazlarda ışık kaynağından sonra yer alır),

4. Işın şiddetinin ölçüldüğü **dedektör**

kısımlarından oluşur.



Işık Kaynakları: Atomik absorpsiyon spektroskopisinde kullanılan ışık kaynakları, analizi yapılacak elementin karakteristik dalga boyunda monokromatik ışığa sahip lambalardır.

Atomlaştırıcılar: Absorpsiyon hücresi olarak da adlandırılan atomlaştırıcı, örnekteki iyonlardan ve moleküllerden, analizi yapılacak elementin temel düzeydeki atom buharının oluşturulduğu bölümdür. Bir analiz başarılı olup olmaması atom etkinliğine bağlıdır; tayinin

duyarlığı incelenen elementin atomlaşma derecesi ile doğrudan orantılıdır.

Bir elementin atomik absorpsiyon spektrometresiyle analizinde;

Numune çözeltisi atomlaştırıcıya gönderilir, ilk olarak **çözücü buharlaşır** (bu aşamada çözücü uzaklaştırılmıştır) ve ortamda bulunan türler ayrışarak **atomik gaz** meydana gelir, daha sonra bu atomik gaz bulutu, çizgi spektrumu veren ve elemente özđü dalga boylarında ışıma yapan bir ışık kaynağından gelen ışınlar ile etkileşir.

Bu işlemin ilk basamağı atomlaştırmadır ve numunenin atomlaştırılması için alev (**alev atomlaştırıcı**) veya grafit tüp atomlaştırıcı (**elektrotermal atomlaştırıcı**) kullanılır.

Alev atomlaştırıcıda, numune çözeltisi bir sisleştirici yardımıyla sis haline getirilerek yüksek sıcaklıktaki alev içine gönderilir.

Elektrotermal atomlaştırıcıda ise numune doğrudan bir grafit tüp içine yerleştirilir ve grafit tüp elektriksel olarak ısıtılarak numunenin atomlaşması sağlanır.

Monokromatör: Atomik absorpsiyon spektrofotometrelerinde monokromatörün görevi, oyuk katot lambasının yaydığı, incelenen elementin rezonans hattını diğer hatlardan ayırmaktır.

Dedektör: Atomik absorpsiyon spektroskopisinde ışık sinyalinin elektrik sinyaline dönüştürülmesi için fotoçoğaltıcı tüpler kullanılır. Dedektör, alternatif akım sinyaline cevap verecek şekilde yapılmıştır.

1.3. Kalibrasyon Grafiği, LOD VE LOQ

Tüm analitik metotlar kantitatif analiz amacıyla kullanıldıklarında kalibrasyona gereksinim vardır. Kalibrasyon, bir enstrüman çıkışında ölçülen analitik sinyalin, analitin konsantrasyonuyla olan ilişkisinin doğru olarak saptanması amacıyla yapılan bir işlemdir. Sinyalin (veya responsun), kalibrasyonu yapılmadan, bir örnek için alınan verilerle konsantrasyon bağıntısı elde edilemez.

Bir kalibrasyon metodunun özgünlüğü; kesinlik, doğruluk, bias, hassasiyet, algılama sınırları, seçicilik ve uygulanabilir konsantrasyon aralığına bağılıdır. Bu kavramlar aşağıda kısaca açıklanmıştır.

Kesinlik (Precision)

Metodun verdiği sonuçların, tekrarlanabilir olmasının (reproducibility) bir ölçüsüdür; aynı şekilde elde edilen sonuçlar birbirlerine ne kadar yakın değerlerdedir? Rastgele (random) hatalar standart sapmayla izlenebilir; genellikle % bağıl sapma değeriyle ifade edilir.

Analitik Metotların Kesinlik (Precision) Tanımları

Terim	Tanım
Mutlak standart sapma, s	$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N - 1}}$
Relatif standart sapma, RSD	$RSD = \frac{s}{\bar{x}}$
Ortalamanın standart hatası, s_m	$s_m = \frac{s}{\sqrt{N}}$
Değişme katsayısı, CV	$CV = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 100 (\%)$
Değişme (variance)	s^2

x_i = i'nci ölçmenin sayısal değeri

\bar{x} (veya, x_{ort}) = N ölçmenin ortalaması

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^N x_i}{N}$$

Doğruluk (Accuracy)

Ölçülen değer gerçek kabul edilen değere ne kadar yakındır? Normal olarak % relatif hata (mutlak hata olabilir) ile tanımlanır; örneğin, %1 hata, ölçülen konsantrasyonun gerçek analit konsantrasyonunun %1 sınırı içinde doğrudur.

Bias

Bir ölçmenin sistematik hatasının göstergesidir; enstrümantal, personel ve metot hatalarından kaynaklanır. Mutlak hata olarak ifade edilir. m tüm değerlerin ortalaması; x_i gerçek değeri gösterir.

$$\text{bias} = m - x_i$$

Hassasiyet (Sensitivity)

Hassasiyet iki faktöre bağlıdır; kalibrasyon eğrisinin eğimi (eğimin dikliğiyle artar) ve ölçümlerin birbirine yakınlığı.

$$S = m C + S_{\text{şahit}}$$

S = ölçülen sinyal, C = analitin konsantrasyonu, $S_{\text{şahit}}$ = şahitin sinyali, m = kalibrasyon eğrisinin eğimi, S_i = analitik sinyal.

$$\text{Kalibrasyon hassasiyeti} = m$$

$$\text{Analitik hassasiyet} = g = m / S_i$$

Avantajları: Amplifikasyon faktörlerine karşı hassas değildir ve birimlerden bağımsızdır. Dezavantajları: Sinyalin standart sapması konsantrasyonla değişir.

Seçicilik (Selectivity)

Uygulanan metodun örnek matrisindeki diğer maddelerden etkilenmemesini belirten bir derecedir. S = analitik sinyal, $S_{\text{şahit}}$ = şahitin sinyalini gösterdiğinde,

$$S = m_A C_A + m_B C_B + m_C C_C + S_{\text{şahit}}$$

C_A, C_B, C_C = A, B ve C konsantrasyonları; m_A, m_B, m_C = A, B ve C maddelerinin kalibrasyon eğrisi eğimindeki değerleridir.

$$k_{B,A} = \frac{m_B}{m_A} \quad k_{C,A} = \frac{m_C}{m_A}$$

$k_{B,A}$ = B için seçicilik faktörü (A'ya göre), $k_{C,A}$ = C için seçicilik faktörü (A'ya göre)

$$S = m_A (C_A + k_{B,A} C_B + k_{C,A} C_C) + S_{\text{şahit}}$$

Seçicilik faktörleri 0 ile $\gg 1$ arasındadır; girişimler gözlenen sinyali azaltırsa negatif olabilir.

Algılama (Detection) Sınırları

Bilinen bir güvenilirlik seviyesinde saptanabilen minimum ağırlıktaki (veya konsantrasyondaki) analit miktarıdır.

$$S_m = S_{\text{şahit}} + k S_{\text{şahit}}$$

S_m = minimum ayırt edilebilen analitik sinyal,

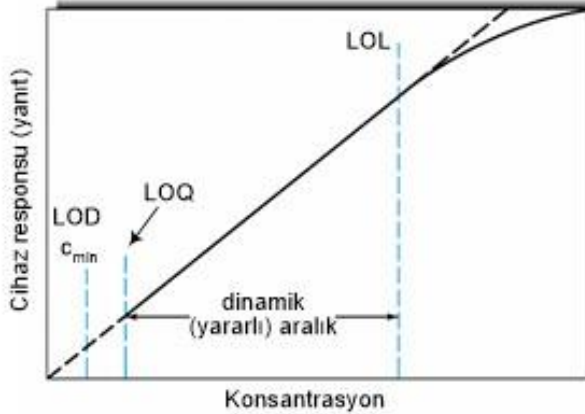
$S_{\text{şahit}}$ = şahit sinyali ortalaması, $k = \text{sabit} (\sim 3)$, $s_{\text{şahit}}$ = şahitin mutlak standart sapması.

$S_{\text{şahit}}$ ve $s_{\text{şahit}}$ değerlerinin bulunması için 20-30 ölçme gerekir.

$$\text{Algılama sınırı} = C_m = \frac{S_m - S_{\text{şahit}}}{m}$$

Uygulanabilir Konsantrasyon Aralığı

Bir kalibrasyon eğrisi grafiği; cihaz responsu-konsantrasyon değişimi.



Teorik olarak absorbansın konsantrasyonla orantılı olması gerektiği halde çoğu zaman doğrusallıktan sapmalar olur. Bu nedenle kalibrasyon eğrilerine gereksinim vardır. Ayrıca, analizin yapıldığı zaman en az bir standardın absorbansı tekrar ölçülerek atomik buhar elde edilirken kontrol dışı kalan değişkenlerin neden olduğu hatalar saptanır. Böylece standardın orijinal kalibrasyon eğrisinden gösterebileceği sapma, örnek için elde edilen sonuçların düzeltilmesinde kullanılır.

Dinamik Aralık: Eğrinin doğrusal olan kısmının kullanılması tercih edilir; bu bölümde analitik sinyal, analitin miktarıyla doğru orantılıdır. Dinamik aralığın üstündeki analit konsantrasyonlarında, respons değerinde yükselme görülmez.

Algılama Sınırı (Limit of Detection, LOD): Makul bir kararlılıkla ölçülebilen en düşük içeriktir. Tipik olarak S/N (sinyal/gürültü)nün 3 katıdır; gürültünün standart sapmasına dayanır.

$$\text{LOD} = \frac{k S_{\text{saht}}}{m (\text{eğrinin eğimi})} \quad (k = \sim 3)$$

Kantitatif Ölçme Sınırı (Limit of Quantitative Measurement, LOQ): Uygulanan test koşulları altında, kabul edilebilir hassasiyet (tekrarlanabilirlik) ve doğrulukla tayin edilebilen en düşük analit konsantrasyonudur. Tipik olarak S/N'nün 10 katıdır

$$\text{LOQ} = \frac{k S_{\text{saht}}}{m (\text{eğrinin eğimi})} \quad (k = \sim 10)$$

Doğrusal Respons Sınırı (Limit of Linear Response, LOL): Bir enstrüman dedektörünün doygunluk noktasıdır; bu noktadan sonra sinyalde doğrusal bir respons üretmez.

1.4. Deneysel Kısım

Kullanılacak Cihaz: Atomik absorpsiyon spektrofotometresi

Işık Kaynağı: Oyuk katot lamba

Dalga Boyu Seçicisi: Yansımali optik ağ

Dedektör: Yarı iletken dedektör

Kimyasal madde ve malzemeler: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ Katısı, Deiyonize Su, Hassas Terazı, 250 mL'lik balonjoje, Beher, 100 mL'lik balonjoje-5 adet

Cu(II) standart çözeltisi hazırlamak için 100 ppm 250 mL Cu(II) stoğu, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ katısı kullanılarak hazırlanır. Ardından 100 ppm stok çözeltiden 0.5, 1.0, 2.0, 4.0 ve 8.0 ppm 100 mL Cu(II) çözeltileri uygun seyreltmeler yapılarak kalibrasyon için gerekli olan standart çözeltiler hazırlanır. Bu çözeltilerin atomik absorpsiyon spektrometresinde absorbans değerleri okunur. Daha sonra örnek çözeltisinin absorbansı okunur ve kalibrasyon doğrusundan örnekteki bakır miktarı bulunur.

$$C_1 \times V_1 = C_2 \times V_2$$

C_1 : Derişik standardın derişimi

V_1 : Derişik çözeltiden alınması gereken miktar (mL)

C_2 : Hazırlanacak standart çözeltinin derişimi

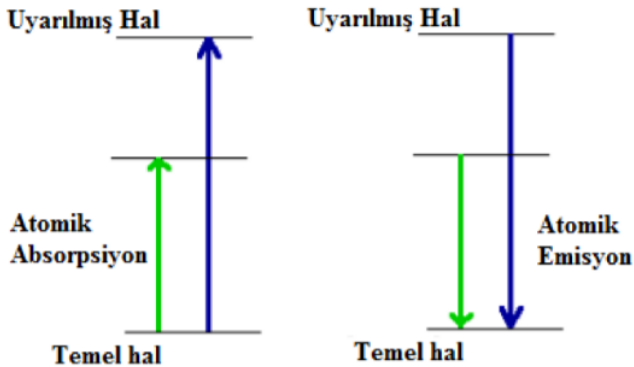
V_2 : Hazırlanacak standart çözeltinin hacmi (mL)

Veriler	
Derişim(ppm)	Absorbans
0.5	
1.0	
2.0	
4.0	
8.0	
bilinmeyen	

2. ALEV EMİSYON SPEKTROSKOPİSİ (AES)

2.1.Genel Bilgiler

Atomik emisyon spektrometri yöntemi uyarılmış enerji düzeyine çıkarılan atomların daha düşük enerjili düzeylere geçişlerinde yaydıkları UV-görünür bölge ışığının ölçülmesi esasına dayanır (Şekil 2.1).



Şekil 2.1. Atomik absorpsiyon ve emisyon

Yöntemin prensibinde analiz edilecek madde önce atomlaştırılır daha sonra uyarılır. Uyarılan atom, temel enerji düzeyine dönerken bir ışımaya yapar. Yayılan bu ışımaya analizi yapılacak elementin karakteristik dalga boyundadır. Yayılan ışınların şiddeti örnek içerisindeki analiz yapılan elementin konsantrasyonu ile doğru orantılıdır.

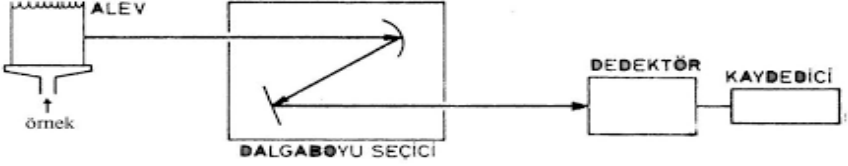
Atomik emisyon cihazları atomlaştırıcılara göre sınıflandırılır:

- 1- Alev emisyon spektrometresi: Analiz örneğini (analit) atomlaştırmak ve uyarılmak için alevin kullanıldığı yöntemle alev emisyon spektroskopisi (AES) veya Alev Fotometrisi denir. AES’de alevin görevi hem *atomlaştırma* hem de *uyarmadır*.
- 2- Plazma emisyon spektrometresi (ICP-ES),
- 3- Ark ve kıvılcım kaynaklı emisyon Spektroskopisi

Üçüncüsü yaygın olmayıp diğer ikisine göre olumsuzlukları vardır. ICP-ES emisyon spektrometresindeki plazma atomlaştırıcı 6000-8000 Kelvin gibi yüksek sıcaklık sağlar. Bu, uyarılma oranını artırdığından bu spektrometrenin duyarlılığı daha fazladır. Ayrıca alevde yeterince atomlaşmadığı için tayin edilemeyen yarı metal ve ametal elementler, bununla tayin edilebilirler; bu aygıttaki yüksek sıcaklık daha kolay atomlaşmayı sağlar.

En yaygını ICP-ES cihazlarıdır, günümüzde alev fotometreleri pek kullanılmaz, çünkü sadece IA ve IIA elementleri alevde uyarılabilir.

2.2. Alev Emisyon Spektroskopisi Bileşenleri



Alev emisyon spektrofotometresinin en önemli bileşenleri

Alev Kaynağı: Örnek çözeltisini atomik buhar haline getirir. Ayrıca, uyarılmayı sağlar.

Girişim filtresi: Çalışılan dalga boyunu diğer dalga boylarından ayırır.

Dedektör: Işık şiddetini ölçer.

Alev Emisyon Spektroskopisi Kullanım Alanları

Atomik emisyon spektroskopisi (aynı zamanda alev emisyon spektroskopisi veya alev fotometresi de denir) elemental analizlerde çok kullanılır. En yaygın kullanım yerleri, özellikle biyolojik sıvılar ve kültürlerde sodyum, potasyum, lityum ve kalsiyum analizleridir. Kolaylığı, sürati ve kısmen de olsa girişim etkilerinin azlığı nedeniyle alev emisyon yöntemi tercih edilir. Periyodik sistemdeki elementlerin yarıya yakını bu yöntemle (farklı hassasiyetlerde) analiz edilebilir. Bu da alev emisyon spektrofotometresinin analizlerde kullanılan en önemli cihazlardan biri olduğunu gösterir.

Hangi elementler analiz edilebilir?

- ✓ AES’de analiz edilebilecek elementi belirleyen unsur **elementin alev sıcaklığında uyarılabilmektedir.**
- ✓ **1A ve 2A grubu metalleri** analiz edilebilir. Çünkü **alev sıcaklığıyla uyarılabilmektedirler.**

2.3.Deneysel Kısım

Kullanılacak Cihaz: Alev fotometre

Uyarma Kaynağı: Alev

Dalga Boyu Seçicisi: Filtre

Dedektör: Foto tüp

Kimyasal madde ve malzemeler: KNO₃ katısı, Deiyonize Su, Hassas Terazi, 250 mL’lik balonjoje, Beher, 100 mL’lik balonjoje-5 adet

Kantitatif analiz yapılırken önce 2.5, 5.0 ve 10.0 ppm K⁺ standart çözeltileri hazırlamamız gerekir. Bunun için KNO₃ katısından 500 ppm 250 mL stok çözelti hazırlanır.

Standart çözeltiler, hazırlanan 500 ppm’lik stok çözeltilerden 100 mL’lik balonjojelerde seyreltme yapılarak hazırlanır.

$$C_1 \times V_1 = C_2 \times V_2$$

C₁: Derişik standardın derişimi

V₁: Derişik çözeltilerden alınması gereken miktar (mL)

C₂: Hazırlanacak standart çözeltinin derişimi

V₂: Hazırlanacak standart çözeltinin hacmi (mL)

Sonra cihaz açılır, hazırlanan standart çözeltiler analiz edilir ve her bir standart çözelti için emisyon şiddeti değeri kaydedilir. Kalibrasyon eğrisi, x eksenine standart çözeltinin derişimi ve y eksenine emisyon şiddeti değerlerinin grafiğe geçirilmesi ile elde edilir. Son aşamada ise numune okutulur ve emisyon şiddeti değeri kaydedilir. Kalibrasyon eğrisine ait denklem kullanılarak numunedeki K⁺ derişimi hesaplanır.

Derişim(ppm)	Emisyon
2.5	
5	
10	
bilinmeyen	

3. ULTRAVİOLE–GÖRÜNÜR BÖLGE MOLEKÜLER ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ

3.1. Genel Bilgiler

Spektrometrik yöntemler, atomik ve moleküler spektroskopiye dayanan geniş bir analitik yöntemler grubudur. Spektroskopi, çeşitli tipte ışınların madde ile etkileşimini inceleyen bilim dalı için genel bir terimdir.

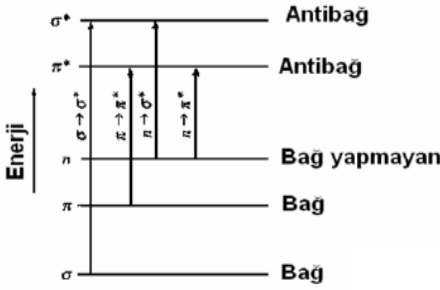
UV-GB spektroskopisi daha çok kantitatif amaçla kullanılan bir spektroskopik yöntemdir. UV ve görünür bölge ışınları ile moleküllerin

etkileşmesine dayandığından “moleküler spektroskopi” türlerinden biridir. Bu etkileşim sonucunda moleküllerin bağ elektronları uyarılır. Çünkü UV-GB ışınlarının enerjileri moleküllerin dış tabaka elektronlarının enerji seviyesindedir. Böylece uygun enerjiyi alan dış tabaka elektronları kısa bir süreliğine karşı bağ orbitallerine geçerler. Bu olaya “ışının absorplanması” denir. Işının absorplanması sonucunda molekülün enerjisi kısa süreliğine artmıştır. Ancak bu hal kararlı bir hal olmadığından molekül tekrar temel hal enerjisine döner. Molekül uygun ışını absorpladığında bir “elektronik geçiş” söz konusu olduğundan, bu spektroskopiye “**elektronik spektroskopi**” de denir. Molekülün yapısında π bağları veya ortaklanmamış elektron çiftleri bulunduğu zaman spektrumda bu elektronların geçişlerine karşılık bazı absorpsiyon bandları gözlenir. Bu nedenle UV-GB spektroskopisine “**çifte bağlar ve ortaklanmamış elektron çifti spektroskopisi**” de denir. UV/VGB bölgesindeki geçişler şunlardır:

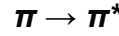
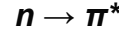
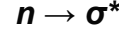
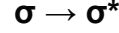
π , σ ve n orbitalleri arasındaki geçişler (organik moleküllerde)

d ve f orbitalleri arasındaki geçişler (komplekslerde)

Yük aktarım geçişleri (hem organik moleküller ve hem de komplekslerde)



Elektronik geçişler

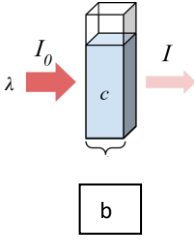


Molekülde çok sayıda elektronik enerji seviyesi ve onlara eşlik eden titreşimsel ve rotasyonel enerji seviyeleri bulunduğundan elde edilen spektrumlar bandlar şeklindedir. Özetle; yapılarında çifte bağlar ve ortaklanmamış elektron çiftleri bulunduran C=O, C=C, C=N, CHO, CN, NO₂ gibi kromofor grup taşıyan moleküllerin UV-GB spektrumları bir veya birden çok absorpsiyon bandı verir. Bu absorpsiyon bandlarındaki absorbanslar ölçülerek ilgili kromofor grubu taşıyan molekülün kantitatif tayini yapılabilir.

UV-Görünür Bölge Absorpsiyon Spektroskopisi Çalışma Prensipleri

Moleküler absorpsiyon spektroskopisi 160-800 nm dalga boyları arasındaki ışığın b ışın yoluna sahip bir hücredeki çözeltinin geçirgenliğinin (T) veya absorbansının (A) ölçümüne dayanır. Bu absorpsiyon daha çok moleküllerdeki bağ elektronlarının uyarılmasından kaynaklanır; sonuç olarak moleküler absorpsiyon spektroskopisi ile bir moleküldeki fonksiyonel grupların tanımlanmasında ve aynı zamanda fonksiyonel grupları taşıyan bileşiklerin nicel tayininde kullanılır.

UV-GB absorpsiyon spektrumunda x ekseninde genellikle dalga boyu (nm olarak), y ekseninde ise numuneye gönderilen ışının absorplanma miktarını temsil eden absorbans değeri bulunur. Işın kaynağından gelen ışının bir kısmı çözeltildeki moleküller tarafından absorplandığından çözeltilden geçen ışının şiddetinde azalma olur. Bu azalma Lambert-Beer Kanunu ile ifade edilir. Lambert-Beer Kanunu Eşitlik 3.1 ile gösterilmiştir.



$$A = \epsilon bc$$

$$(3.1)$$

Eşitlik 3.1’de A absorbans, ϵ absorptivite katsayısı, b ışın yolu ve c çözeltilinin konsantrasyonunu ifade eder. A birimsizdir, b cm olarak verilebilir, c molarite olarak verilmişse ϵ ’un birimi $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ olur.

Lambert- Beer Kanunu absorbansın ışın yolu ve çözeltilinin konsantrasyonu ile doğrusal ilişkili olduğunu gösterir. ϵ değeri bilindiğinde, molekülün belli konsantrasyonunun, belli ışın yolunda vereceği absorbans bulunabilir. Bunun tersi de doğrudur. Yani ϵ bilindiğinde absorbans ölçülerek konsantrasyon bulunabilir. Bununla birlikte ϵ değerinin, ölçümlerin yapıldığı anda belirlenmesi yani kalibrasyon grafiğinin numunenin ölçümüyle aynı anda hazırlanması gerekir. Çünkü okunan absorbans değerleri gün içinde değişebileceği gibi cihazdan cihaza da farklılıklar gösterebilir.

Lambert- Beer Yasasından Sapmalar

Gerçek sapmalar

Lambert-Beer yasası seyreltik çözeltilerde geçerlidir. Yüksek konsantrasyonlarda ($>0,01$ M) sapmalar gözlenir. Yüksek konsantrasyonlarda moleküller arası mesafe azalır ve moleküller, komşularının yük dağılımını etkiler. Bu etkileşim sonucu moleküllerin absorplama özelliği değişir.

Kimyasal sapmalar

Bir analit ayrıştığında, çeşitli türlerle birleştiğinde veya çözücüyle reaksiyon verdiğiğinde, Lambert-Beer yasasından belirgin sapmalar görülür. Kimyasal sapma genellikle asit/baz indikatörlerinin sulu çözeltilerinde gözlenir.

Polikromatik ışımdan kaynaklanan sapmalar

Lambert-Beer yasasına kesin uyum sadece monokromatik ışınlarla çalışıldığında gözlenir. Ne yazık ki, tek bir dalga boyuna sahip ışın kullanmak, nadiren mümkündür. Işın birden fazla dalga boyuna sahip ise, absorplayıcı molekül, farklı dalga boylarında farklı ϵ 'lere sahip olabilir. Öte yandan, absorplayıcı taneciğin absorpsiyonu dalga boyuna karşı büyük miktarda değişmediği sürece, polikromatik ışın kullanımından kaynaklanan Lambert-Beer yasasından önemli sapmalar olmadığı deneysel olarak görülmüştür.

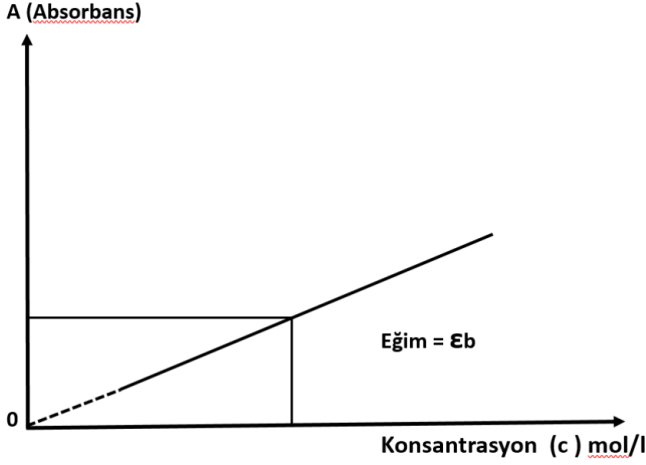
Analitik Uygulamalar

a. Kalitatif analiz

Bir organik bileşimin görünür ve ultraviyole bölgelerdeki bir absorpsiyon spektrumu kromofor olarak davranan belirli fonksiyonel grupların varlığını belirtmek için yararlıdır. Örneğin; artan çözücü polarlığıyla küçük dalga boylarına kayan, 280-290 nm arasındaki zayıf bir absorpsiyon bandı, oldukça belirgin biçimde bir karbonil grubunun varlığını gösterir. Titreşimsel ince yapının belirtilerini taşıyan 260 nm civarındaki zayıf bir absorpsiyon bandı, bir aromatik halkanın varlığına kanıt oluşturur. Bir aromatik amin veya bir fenolik yapının varlığının doğrulanması, numuneyi içeren çözeltilerin spektrumlarıyla çizelgelerdeki, fenol ve anilin piklerinin karşılaştırılması yoluyla sağlanabilir.

b. Kantitatif analiz

Absorpsiyon spektroskopisi, kantitatif analiz için elverişli olan en yararlı ve en yaygın kullanılan araçlardan biridir. Analizi yapılacak bileşenin veya ondan türetilen bileşimin maksimum absorpsiyon yaptığı λ seçilerek (ayrıca örnekte bulunan diğer bileşenlerin absorpsiyon yapmadığı λ), analizi yapılacak bileşenin farklı derişimlerdeki standart çözeltilerinin bu λ 'da absorbansları ölçülür. Bu şekilde çizilen konsantrasyon (C) - Absorbans (A) grafiğine **kalibrasyon grafiği** denir. Elde edilen doğruya da **kalibrasyon doğrusu** denir.



UV-GB spektrofotometresi ile çözeltilerdeki karışımların da analizi yapılabilir. Bunun için tek şart, karışımı oluşturan maddelerin birbirlerini etkilememesi ve farklı dalga boylarında absorpsiyon yapmalarıdır. Bir çözeltinin verilen bir dalga boyundaki absorbansı, çözeltide var olan bileşenlerin ayrı ayrı absorbansları toplamına eşittir. Söz konusu bileşenlerin spektrumları çakışsa bile, bu bağıntı yardımıyla karışımın bileşenlerinin her birinin kantitatif tayini mümkün olur. Örneğin, K ve L maddelerini içeren bir karışımda, K λ_1 de, L λ_2 de absorpsiyon yapıyorsa ve λ_2 de K hiç absorpsiyon yapmıyorsa, bu iki madde tek başına bulunuyorlarmış gibi analiz edilebilir. Ancak λ_1 de başlıca K fakat kısmen de L absorplanıyorsa ve λ_2 de başlıca L fakat kısmen de K absorplanıyorsa, herhangi bir dalga boyundaki absorbans iki maddenin absorbansları toplamıdır. Yani,

$$\lambda_1 \text{ de } A_1 = \epsilon_k b c_k + \epsilon_L b c_L$$

$$\lambda_2 \text{ de } A_2 = \epsilon_k' b c_k + \epsilon_L' b c_L$$

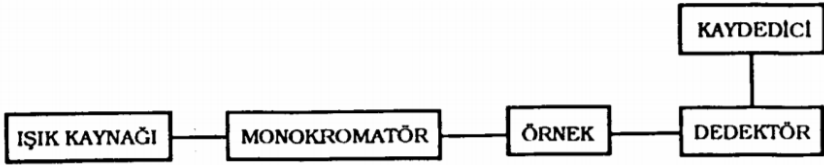
Burada ϵ_K ve ϵ_L , K ve L nin λ_1 deki; ϵ_K' ve ϵ_L' , K ve L nin λ_2 deki molar absorpsiyon katsayılarıdır.

3.2. UV-Görünür Bölge Absorpsiyon Spektrofotometresi

UV ve görünür bölgede kullanılan spektrofotometreler

- 1- Tek ışığa (ışın ya da ışık) yollu spektrofotometreler,
 - 2- Çift ışığa yollu spektrofotometreler,
- olarak ikiye ayrılır.

3.2.1. Tek ışığa yollu spektrofotometreler



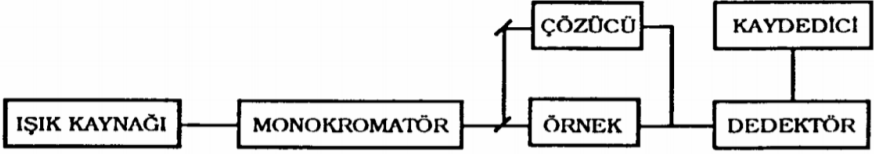
Tek ışık yollu spektrofotometrenin şematik yapısı

Tek ışığa yollu spektrofotometrede, bileşenlerin tümü aynı ışık yoluna yerleştirilmiştir. Kaynaktan çıkan ışık, mercekte toplanarak monokromatöre gider, oradan da örnekle etkileştikten sonra uygun bir dedektörle ölçülerek ve çoğaltılarak galvanometrede okunur.

Tek ışın yollu spektrofotometrelerde aynı dalga boyunda çözücüye karşı ışın yolu kapatılarak sıfır geçirgenlik ayarı ve ışın yolu açılarak %100 geçirgenlik ayarı yapılır veya bilgisayar kontrollü cihazlarda çözücünün spektrumu alınır ve analitin spektrumundan çıkarılarak,

çözücüden kaynaklanan absorbansın girişimi önlenir. Bu ayarlar her dalga boyunda yeniden yapılmalıdır.

3.2.2. Çift ışık yollu spektrofotometreler



Çift ışık yollu spektrofotometrenin şematik yapısı

Monokromatörden çıkan ışık, eşit şiddette iki demete bölünerek biri örneğe diğeri sadece çözücünün bulunduğu kaba gönderilir. İkiye ayrılan ışık, iki ayrı dedektörle algılanır ve dedektörlerde oluşan sinyallerin oranı ölçülür. Böylece örnekteki geçirgenlik değeri sürekli olarak çözücününkü ile karşılaştırılmış olur. Burada iki dedektörün tam uyumlu olması, yani eşit şiddetteki ışık ile aynı sinyali oluşturması gerekir.

Işık kaynakları: UV Bölgede Döteryum (D_2) lambalar 185-375 nm arasında ışık yapabilir. Tungsten flaman lambalar 350-3000 nm arasında ışık yapabilir.

Monokromatörler: Çeşitli dalga boylarından oluşan bir ışın demetini tek dalga boyulu demetler haline dönüştürmek için kullanılan düzeneklerdir.

Numune kapları: Cam ve plastik kaplar görünür alanda; silis kaplar UV-Vis ve IR alanda kullanılır.

Dedektörler: Maddenin ışığı absorplayıp absorplamadığını anlamak için ışık kaynağından gelen ışığın şiddetinin ölçülmesi amacıyla kullanılan düzendir. UV-Vis bölgede kullanılabilen üç tür dedektör vardır. Fotovoltaik dedektörler, Fototüp, Fotoçoğaltıcı tüp.

3.3. Deney Kısım

Kullanılacak cihaz: Tek ışın yollu UV-GB spektrofotometre

3.3.1. Tek bileşenli numune analizi

Kimyasal madde ve malzemeler: $\text{Cr}(\text{NO})_3$ katısı, 100 mL'lik 1 adet ve 25 mL'lik 5 adet balon joje, piset, saf su, beher.

100 mL, 0,05 M stok Cr^+ çözeltisi ve bu çözeltiden seyreltme ile 25 mL lik balonlara 0,01 M; 0,02 M; 0,03 M ve 0,04 M çözeltiler hazırlanır.

Absorpsiyon dalga boyunun belirlenmesi: Öncelikle uygun dalga boyunu belirlemek amacıyla 0,02 M Cr^+ çözeltisi yardımıyla absorpsiyon spektrumu çizilir. Bu amaçla dalga boyu 400 nm'ye ayarlanır. Işık geçmediği durum için %0 ayarı, çözücü ile de cihazın %100 ayarı yapılır. 0,02 M Cr^+ çözeltisi küvete konur ve 20 nm'lik artışlarla 700 nm'ye kadar tarama yapılarak maksimum absorbansın olduğu dalga boyu belirlenir.

Kalibrasyon grafiğinin oluşturulması ve bilinmeyen numune analizi:

Belirlenen dalga boyu için, 0,01 M; 0,03 M ve 0,04 M Cr^+ derişimi bilinmeyen çözeltilere absorbans değerleri okunur ve sonuçlar

yardımıyla kalibrasyon grafiği çizilir. Elde edilen grafik yardımıyla derişimi bilinmeyen Cr^+ numunesine ait derişim belirlenir.

Veriler	
Cr^+ çözeltileri derişim (mol/L)	Absorbans (dalğaboyu; nm)
0,01 M	
0,02 M	
0,03 M	
0,04 M	
0,05 M	
Bilinmeyen	

3.3.2 İki bileşenli bir karışımın analizi

Kimyasal madde ve malzemeler:

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ve KMnO_4 katısı, derişik H_2SO_4 , 100 mL'lik 2 adet ve 25 mL'lik 6 adet balon joje, piset, saf su, beher.

Standart 0,001M $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ hazırlanması: 0,03 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ katısı yaklaşık 50 mL saf suda çözülür. 1,4 mL derişik H_2SO_4 ilave edilir ve hacim 100 mL'ye tamamlanır.

Bu çözeltilerden seyreltme ile 25 mL'lik balonlara $2,5 \times 10^{-4}$ M; 5×10^{-4} M ve $7,5 \times 10^{-4}$ M $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ çözeltileri hazırlanır.

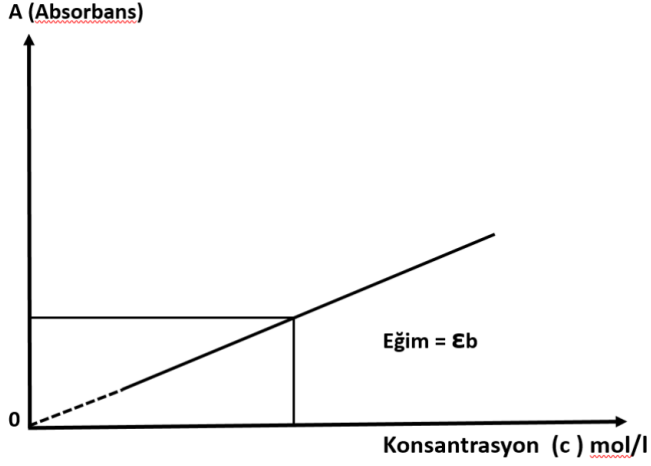
Standart 0,001M KMnO_4 hazırlanması: 0,0166 gram KMnO_4 katısı yaklaşık 50 mL saf suda çözülür. 1,4 mL derişik H_2SO_4 ilave edilir ve hacim 100 mL'ye tamamlanır.

Bu çözeltilerden seyreltme ile 25 mL'lik balonlara $2,5 \times 10^{-4}$ M; 5×10^{-4} M ve $7,5 \times 10^{-4}$ M MnO_4^- çözeltileri hazırlanır.

Düzeltilme çözeltisi: % 1,5 (m/m) lik H_2SO_4 çözeltisi.

Absorpsiyon dalga boylarının belirlenmesi: Öncelikle uygun dalga boyları tek bileşenli numune analizindekine benzer şekilde belirlenir. Bu amaçla 5×10^{-4} M $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ve MnO_4^- çözeltileri için 400-700 nm aralığında tarama yapılarak maksimum absorpsiyon olduğu dalga boyları belirlenir ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ için $\lambda=440$ nm; MnO_4^- için $\lambda=525$ nm)

Kalibrasyon grafiklerinin çizimi ve molar absorptivite katsayılarının tayini: H_2SO_4 ile fotometrenin 440 nm dalga boyunda kalibrasyonu yapıldıktan sonra $2,5 \times 10^{-4}$ M, 5×10^{-4} M, $7,5 \times 10^{-4}$ M MnO_4^- çözeltileri ve balonlara $2,5 \times 10^{-4}$ M, 5×10^{-4} M, $7,5 \times 10^{-4}$ M $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ çözeltileri için absorpsiyonlar alınır. İkinci ölçümün yapılacağı dalga boyu olan 525 nm de tekrar H_2SO_4 ile kalibrasyon yapıldıktan sonra yine örneklerin absorpsiyonları alınır. $2,5 \times 10^{-4}$ M, 5×10^{-4} M, $7,5 \times 10^{-4}$ M MnO_4^- çözeltileri ve balonlara $2,5 \times 10^{-4}$ M, 5×10^{-4} M, $7,5 \times 10^{-4}$ M $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ çözeltileri için absorpsiyonlar ölçülür. Her çözeltinin iki farklı dalga boyundaki kalibrasyon grafikleri çizilir. Kalibrasyon doğrularının eğiminden her iki dalga boyundaki E_b bulunur ($b=1$).



Derişimi bilinmeyen numune karışımı analizi: Bilinmeyen derişimlerde $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ve MnO_4^- içeren karışımının her iki dalga boyunda da absorbansları ölçülür. İki bilinmeyenli denklem oluşturularak derişimleri bulunur.

$$\lambda_1 \text{ de } A_1 = \epsilon_c b c_c + \epsilon_M b c_M$$

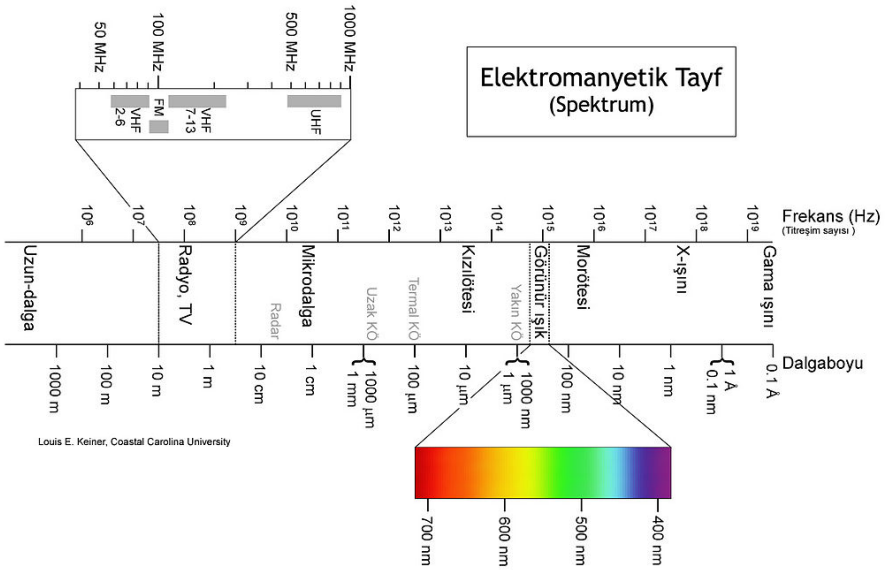
$$\lambda_2 \text{ de } A_2 = \epsilon_c' b c_c + \epsilon_M' b c_M$$

Veriler		
Derişim(mol/L)	Absorbans (440 nm için)	Absorbans (525 nm için)
$2,5 \times 10^{-4} \text{ M Cr}_2\text{O}_7^{2-}$		
$5 \times 10^{-4} \text{ M Cr}_2\text{O}_7^{2-}$		
$7,5 \times 10^{-4} \text{ M Cr}_2\text{O}_7^{2-}$		
$2,5 \times 10^{-4} \text{ M MnO}_4^-$		
$5 \times 10^{-4} \text{ M MnO}_4^-$		
$7,5 \times 10^{-4} \text{ M MnO}_4^-$		
Numune		

4. INFRARED (KIZILÖTESİ) SPEKTROSKOPİSİ

4.1.Genel Bilgiler

IR spektroskopisi, “moleküler spektroskopi” türlerinden biridir. Yani ışını absorplayan türler moleküllerdir. Moleküllerin absorpladığı ışınlar ise infrared (IR) ışınlarıdır. Bu ışınların enerjileri moleküldeki titreşimsel enerji seviyelerine karşılık gelir. Molekülde çok sayıda titreşim enerji seviyesi ve onlara eşlik eden rotasyonel enerji seviyeleri bulunduğu için IR spektroskopisinde elde edilen spektrumlar da UV-Vis spektroskopisinde olduğu gibi band şeklindedir. Elektromanyetik spektrumun 800 nm-1 mm arası infrared (kızılötesi) alanıdır ve yakın IR, orta IR ve uzak IR olmak üzere 3 bölüme ayrılır.

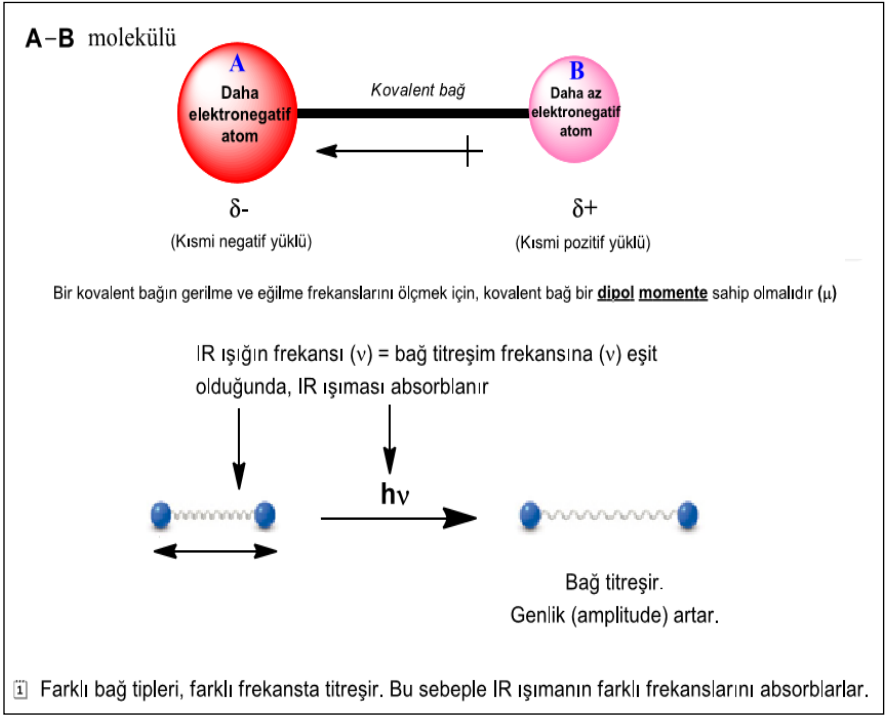


Infrared spektroskopisine titreşim spektroskopisi de diyebiliriz. Bunun sebebi kızılötesi ışınları molekülün titreşim hareketleri tarafından

absorblanmasıdır. Çünkü kızılötesi ışınması UV ve görünür bölge ışınması gibi elektronik geçişleri sağlayacak kadar yüksek enerjili değildir. Ancak moleküldeki dönme ve titreşim düzeyleri arasındaki geçişleri sağlayabilir.

Bandların çıktığı dalga boyu, atomların kütlelerine, bağ kuvveti ve atomların geometrisine bağlıdır.

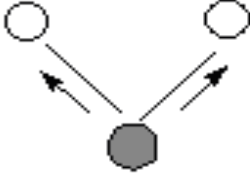
Bir molekülün IR ışığını absorplayabilmesi için dipol momentinde bir değişim olması gerekmektedir (Bu tür maddelere IR aktif maddeler de denilir). Molekül üzerine gönderilen kızılötesi ışınmasının frekansı, molekülün titreşim frekansına eşit olduğu zaman ancak bir absorpsiyon söz konusu olabilir. HCl üzerinde açıklamaya çalışırsak Cl elektronegatif bir element olduğu için H-Cl arasındaki bağ elektronları Cl atomu tarafından çekilecektir. Yani simetrik bir yük dağılımı olmayacak, elektronlar Cl atomu etrafında yoğunlaşacaktır. Bu nedenle HCl, polardır ve net bir dipol momentten bahsedebiliriz. O₂, N₂, Cl₂ gibi homonükleer moleküllerde titreşim ve dönme hareketleri sırasında net bir dipol moment değişimi olmadığı için kızılötesi ışınmasını absorplayamazlar.



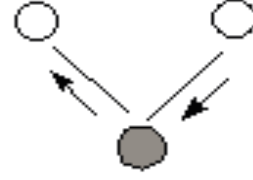
Molekülde Gözlenebilecek Titreşimler

IR spektrumlarındaki absorpsiyon bandlarını tanımak için, çeşitli titreşim şekillerine verilen isimleri bilmek gerekir (Ayrıca, IR alanda gönderilen ışınların absorplanmasına temel oluşturan ve enerji gereksinimini yaratan hareketler de bu titreşim hareketleridir). Bunlar gerilme titreşimleri ve eğilme titreşimleri olarak iki grupta toplanır.

Gerilme titreşimleri (Bağ eksenı boyunca uzaklığın değişmesi): İki atomun ortak eksenleri boyunca birbirine yaklaşma ve uzaklaşma hareketleridir.

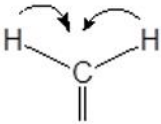


Simetrik Gerilme

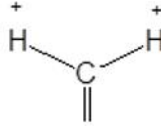


Asimetrik Gerilme

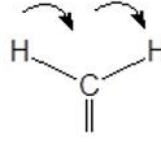
Eğilme titreşimleri (Bağ arası açılarının değişmesi): Atomlar arasındaki bağ açıları değişmelerinden ibarettir ve Makaslama, Sallanma (düzlem dışında), Sallanma (düzlem içinde) ve Burulma (düzlem dışında) olmak üzere dört tiptir.



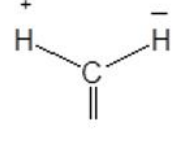
Makaslama (a)



Sallanma (b)



Sallanma (c)



Burulma (d)

Not: + ve -, sayfa düzlemine dik açıdaki hareketleri gösterir

Moleküllerin Titreşim Sayılarının Bulunması

Bir molekülün teorik titreşim sayısı kolaylıkla bulunabilir.

- N sayıda atom içeren ve doğrusal olmayan bir molekül için: $(3N-6)$,
- N sayıda atom içeren doğrusal bir molekül ise; $(3N-5)$

Bu bağıntılardan yararlanarak;

doğrusal olmayan

üç atomlu su molekülünün $3N-6 = 3 \times 3 - 6 = 3$ esas titreşimi;

doğrusal bir molekül olan

üç atomlu, HCN ya da CO₂ molekülünün $3 \times 3 - 5 = 4$,

iki atomlu HCl molekülünün $3 \times 2 - 5 = 1$ esas titreşimi vardır.

Spektrumda gözlenen absorpsiyon bandlarının sayısı her zaman beklenen sayıda olmaz. Bazen tahmin edilenden daha fazla, bazen de daha az sayıda absorpsiyon bandı bulunur.

Fazla olma nedenleri :

- ✓ combination tone (türkçede de aynı deyimler kullanılmaktadır): iki veya daha fazla sayıdaki farklı frekansın toplamıdır, yani bir moleküldeki 1 ve 2 titreşimleri absorbe edilen ışınla aynı anda uyarılır.
- ✓ Overtone: Bir overtone, belli bir frekansın (γ) katıdır.
- ✓ difference tone: çok sık rastlanmayan bir şekil olup, iki frekans arasındaki farktır.

Daha az sayıda olma nedenleri:

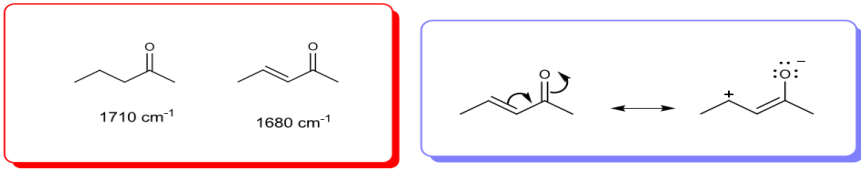
- ✓ Esas band, spektrumda görülmesine yeterli bir şiddete sahip değilse,
- ✓ İki esas titreşim birbirine çok yakın frekansta olup bandları birbiriyle birleşmiş ise,

- ✓ Simetrik moleküllerde, aynı frekanstaki absorpsiyonlara karşılık gelen bozulmuş bandlar ortaya çıkmış ise,
- ✓ Molekülün dipol momentinde gerekli değişikliğin sağlanamaması nedeniyle bazı esas titreşimler zayıflamış ise.

Bandların Frekanslarını ve Şekillerini Etkileyen Faktörler

a. Konjugasyon:

Bir konjugasyon sonucu C=C gerilme frekansları, izole çifte bağlardan 20-40 cm^{-1} kadar aşağı frekanslara, C-C gerilme frekansları ise daha yüksek frekanslara kayarlar. C=C ve C=O grupları arasında da konjugasyon olabilir ve bu durumda her iki band daha aşağı frekanslara kayar.



b. Hidrojen bağlarının varlığı: Fonksiyonel grupların hidrojen bağı yapmaları absorplama frekansını düşürür. Absorpsiyon bandı genişler ve belirginleşir.

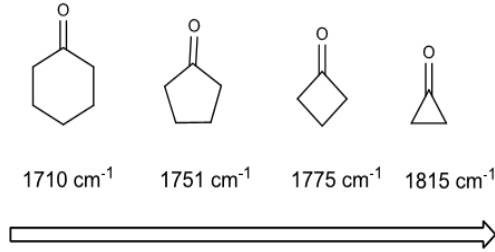
c. Elektronik Etkiler (İndüktif ve Mezomerik Etki)

İndüktif etki: Bağlı grup ya da atomların s-bağları aracılığı ile elektron itmesi veya çekmesi indüktif etkiyi (+I,-I) oluşturur.

Mezomerik etki: Bağlı grup ya da atomların n elektronları ya da π -bağlarının elektron vermesi veya alması mezomerik etkiyi (+M, -M)

oluşturur. Bağ kuvvetini azaltan etkiler bu bağa ait absorpsiyon frekanslarının küçülmesine sebep olurken, tersi bir etki absorpsiyonun daha büyük frekanslarda gözlenmesi sonucunu doğurur.

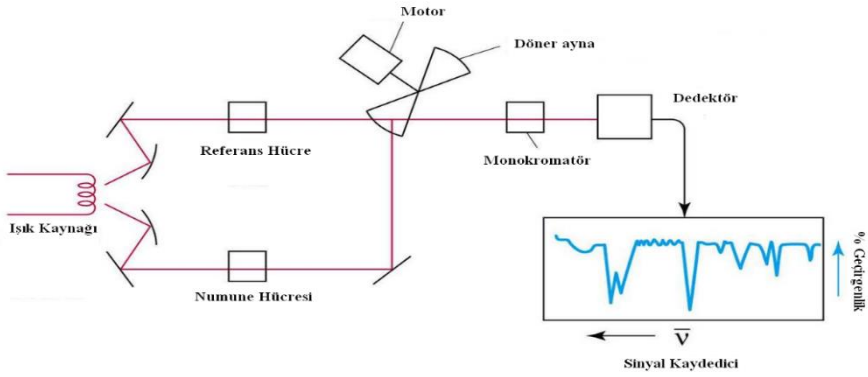
d. Halka Gerginliği:



Küçülen halkada artan halka gerginliğinin hibritleşmeyi sp^2 den sp ye zorlaması C=O bağına kuvvetlendirir.
Ve C=O absorpsiyonu yüksek frekansa kayar.

4.2. İnfrared Spektrofotometrelerinin Bölümleri ve Özellikleri

IR analizleri için kullanılan alet tek ya da çift ışınli olabilir. Bunlardan tek ışınli daha ziyade rutin analizlerde kullanılır. Modern aletler ise, çift ışınli olup bunlardan bazıları gereğinde tek ışınli alet olarak da kullanılabilir. Çift ışınli modern bir alet radyasyon (ışık) kaynağı, fotometre, monokromatör, detektör sistemi ve kaydedici olmak üzere başlıca 5 kısımdan oluşmaktadır.



Işık Kaynakları: İnfrared ışın kaynakları, elektrikle 1500 ile 2000 K'e kadar ısıtılabilen inert katılardır. Bir siyah cismininkine yakın sürekli bir ışımaya oluşur. Bu sıcaklıklardaki maksimum ışın şiddeti 5000 ile 5900 cm^{-1} (2 ile 1,7 μm) arasında olur. Uzun dalga boylarında şiddet, 670 cm^{-1} (15 μm)'de maksimum değerinin yaklaşık % 1 ine kadar düzenli olarak düşer. Kısa dalga boylu kısımda ise, düşüş daha hızlıdır ve şiddetteki benzer bir azalma 10000 cm^{-1} (1 μm) civarında gözlenir.

- ✓ Nernst Çubuğu
- ✓ Globalar Kaynağı
- ✓ Nikron Tel

Ayrıca cıva ark lambası (uzak IR, $\lambda > 50 \text{ mm}$) ve tungsten telli lamba da (yakın IR, 4000-12800 cm^{-1}) ışık kaynağı olarak kullanılır.

Fotometre: Referans ve örnekten geçen ışınlar fotometre alanına gelir ve burada düzenleyici ayna aracılığı ile referans ve örneğin ışınları, tek bir ışın şekline dönüştürülür. Bu da giriş yarığından geçerek monokromatöre ulaşır.

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.

Detektör Sistemi ve Kaydedici: IR’de genellikle zamana bağlı olarak, sıcaklıktaki değişimi tespit eden termal dedektör sistemleri (termoçiftler, bolometreler, piroelektrik transduserler) ve ayrıca fotoiletken dedektörler kullanılır.

- ✓ Termal dedektörler: Işının **ısıtma** etkisine bağlı olan bu dedektörler (en kısa

dalga boylu infrared dalga boyları hariç) infrared dalga boylarının hepsini tayin etmek için kullanılır.

- ✓ Fotoiletken dedektörler: Yakın IR bölgedeki (0.75-3 mm) ışınların taranmasında kullanılan en duyarlı dedektörler, bu bölgedeki ışınları absorpladığında direnci düşen **yariletkenler**dir.

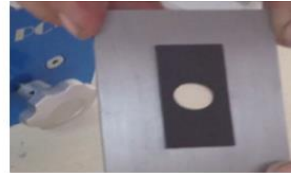
İncelenen örnek enerji absorpladığında, örnek ve referans ışınlarının ışık enerjilerinde değişiklik olur. Bunun üzerine detektör sistemi bir sinyal oluşturur. Bu sinyal kuvvetlenir ve hafifletici tarağını hareket ettiren kısma gelir. Hafifletici tarak, mekanik olarak kaydedicinin kalemine bağlıdır ve bu şekilde analizlenen örneğin geçirgenliği, dalga boyunun bir fonksiyonu olarak kaydedilmek suretiyle IR spektrumu alınır.

Analiz Örneğinin Hazırlanması

Her şeyden önce, IR spektrumu alınacak madde sulu çözelti halinde olamaz. Çünkü suyun bandları o kadar geniş ki diğer absorpsiyon bandlarını kapatır. Su molekülleri, 3700 ve 1596 cm^{-1} de IR ışığını absorplar (diğer bir söyleyişle, bu frekanslarda band verir).

Katı numunelerin hazırlanması: Katı maddelerin IR spektrumlarını almak için değişik yöntemler vardır. Bunlar:

- ✓ Disk yöntemi (KBr ya da NaCl içinde spektrum alınması): 50 - 100 mg kadar KBr ya da NaBr, 1 mg kadar numune ile agat havanda karıştırılır (Numune / KBr veya NaBr oranı genellikle 1 / 100 olarak ayarlanır) ve vakum altında sıkıştırılarak ince bir disk hazırlanır. Bu disk özel taşıyıcısına konulup alete yerleştirilir ve spektrumu alınır.



- ✓ Çözücü içinde spektrum alınması: %1.5 a/h konsantrasyonda çözelti hazırlanıp bir enjektör yardımıyla aletin sıvı numune ile çalışmak için hazırlanmış özel küvetlerine aktarılır ve spektrumu alınır. Bu özel küvetler NaCl veya KBr gibi alkali halojenürlerden imal edilmiştir.

Çözelti hazırlanacaksa, çözücü seçimi önemlidir. İnfrared bölgesinde ışığı absorplamayan çözücü olmadığı için çözücü seçiminde dikkatli olmak gerekir. Bu bölgede en uygun çözücüler, polar olmayan ve

hidrojen içermeyen CS_2 ve CCl_4 gibi çözücülerdir. CS_2 1350 cm^{-1} - 400 cm^{-1} arasında CCl_4 ise 4000 cm^{-1} ile 1335 cm^{-1} arasında geçirgendir. Su, infrared spektroskopisinde kullanılması uygun olmayan bir çözücüdür. Ayrıca dikkat edilmesi gereken nokta, çözücü ile çözülecek maddenin reaksiyona girmemesidir. Örneğin, karbon sülfür primer veya sekonder aminlerle reaksiyon verdiğinden, bunlar için çözücü olarak kullanılamaz.

✓ Nüjol İçinde spektrum alınması: Bazı katı maddelerin disk hazırlamadan spektrumları alınabilir. Bu amaçla 5 mg kadar ince toz edilmiş madde, 1 damla nüjol (*yüksek molekül ağırlıklı alkanlar karışımı olan ve akışkanlığı çok az yağimsı sıvı*) ile karıştırılır. Hazırlanan karışım alkali halojenürlerden yapılmış bir plağın üzerine yayılır. Üzeri ikinci bir plakla kapatılır ve taşıyıcıya yerleştirilerek spektrumu alınır. Nüjol, spektrumu alınacak maddeyi ışık yoluna elden geldiğince homojen dağıtabilmek için kullanılan bir yapıştırıcı olarak nitelendirilebilir.

Sıvı maddelerin IR spektrumlarının alınması: genellikle ya alkali halojenür plağı arasında (LiF , KBr , $NaCl$, CaF_2) ya da bir çözücü içinde katı maddeler için yapılan uygulamalara benzer biçimde alınır.

Gaz maddelerin IR spektrumlarının alınması: Gazların infrared ölçümleri ise, pencereleri uygun malzemedен yapılmış ve uzun silindir biçimindeki kaplarda gerçekleştirilir.

4.3. IR Spektroskopisinden Yararlanılan Alanlar

IR spektroskopisi günümüzde kantitatif amaçla da kullanılmasının yanında daha çok organik moleküllerin yapılarının aydınlatılmasında kullanılmaktadır. Organik moleküllerin karakterizasyonlarının yapılmasında, erime noktası veya kaynama noktasının tespit edilmesinden sonra yapılacak ikinci işlem molekülün IR spektrumunun alınmasıdır. Daha sonra sırasıyla ^1H NMR, ^{13}C -NMR ve kütle spektrumu alınmalıdır. Son olarak elemental analiz ölçümleri yapılmalıdır. Karakterizasyonda ikinci sırada IR spektrumunun alınmasının en önemli nedenlerinden biri cihazın NMR ve kütle cihazlarına göre daha ucuz olması ve spektrumun alınmasının daha basit olmasıdır. Çünkü maddenin katı, sıvı, çözelti veya gaz halinde IR spektrumunu alma şansı vardır.

a. Kalitatif analiz ve Yapı tayini:

IR spektrumu her bir madde için karakteristiktir ve şimdiye kadar binlerce maddenin IR spektrumu alınarak kataloglar hazırlanmıştır. Maddenin spektrumu bu kataloglardaki spektrumlarla karşılaştırarak teşhis yapılabilir. IR spektrumu pek çok grup için karakteristik pikler verir. Böylece spektrumunu aldığımız maddede hangi karakteristik gruplar olduğunu, dolayısıyla maddenin yapısını çözümlenmede katkısı vardır. Ayrıca molekül yapısının değişmesi ile karakteristik grup piklerinin de kayması bizim için önemlidir. Örneğin, C=O grubu IR de $1900\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ arasında pik verir, ancak pikin bu bölge içinde ne

tafta olacağı molekülün yapısına bağlıdır. Tablo 4.1. de bazı fonksiyonel gruplara ait gerilme ve eğilme titreşimleri verilmiştir.

b. Kantitatif analiz:

IR spektroskopisinden kantitatif analiz amacıyla da yararlanabiliriz. Analiz uygulaması iki şekilde yürütülebilir;

a) Lambert-Beer kanununa göre: Bu tür bir uygulamada hesap yapılabilmesi için hücre kalınlığının tam olarak bilinmesi gereklidir. Bunun ölçülmesi ise hem çok zor ve hem de çok duyarlı değildir. IR spektroskopisi ile **kantitatif analiz yapmak UV-Görünür bölgeye göre zordur**. Çünkü

- Oluşan bandların dar olması
- Spektrumların kompleks oluşu
- Düşük giriş sinyali
- Dedektörlerin hassasiyetinin düşük oluşu
- Çözücü absorpsiyonu

gibi etkenler Lambert-Beer kanunundan sapmalara sebep olur.

b) Kalibrasyon eğrisi çizmek yolu ile: Bu yöntem daha duyarlı olmakla beraber zaman alıcı bir yöntemdir. Bu yöntemde önce konsantrasyonu bulunacak maddeden birçok farklı konsantrasyonda çözeltiler hazırlanır (UV spektroskopisinde olduğu gibi) ve bu maddenin karakteristik bir pikinde her bir konsantrasyon için gözlenen absorpsiyon, konsantrasyona karşı grafiğe geçirilir. Konsantrasyonu bilmediğimiz çözeltinin de aynı

frekansta ve aynı koşullarda gösterdiği absorpsiyonun grafikteki karşılığı bize bu maddenin konsantrasyonunu verir.

IR spektroskopisi yardımı ile yapılan diğer analizler

Hidrojen bağının saptanması: Karakteristik grup pikleri, eğer molekülde hidrojen bağı mevcut ise daha yüksek dalga boylarına kayar. Örneğin, O-H grubu normal halde $3600-3650\text{ cm}^{-1}$ de absorpsiyon yaptığı halde, hidrojen bağı olunca bu absorpsiyon, 2600 cm^{-1} e kadar kayabilir. Bu da molekülde hidrojen bağının belirtilmesi için önemli bir özelliktir.

Safılık kontrolünde ve endüstride kullanılması: Maddede safsızlık bulunması halinde elde edilecek spektrum saf madde spektrumundan farklı olacaktır. Bazı piklerin sivriliği kaybolacak veya bazı yeni pikler gözlenecektir. Spektrumlardaki bu değişikliklerden maddenin saflık derecesini bilmemiz mümkün olacaktır. Bu şekilde yapılan safsızlık kontrolü de endüstrideki üretim kontrolünün temelidir. Endüstride gözlediğimiz safsızlık çoğunlukla reaksiyona girmemiş maddeler ile istenmeyen yan ürünlerdir. Bunların konsantrasyonlarının devamlı kontrolü ile optimum işletme koşulları saptanabilir.

Fonksiyonel grup değişikliği üzerinden yürüyen bazı reaksiyonların izlenmesinde: Örneğin; bir karbonil fonksiyonundan yükseltgenme reaksiyonu ile karboksilik asit fonksiyonuna ya da indirgenme reaksiyonu ile alkol fonksiyonuna geçişte, bu grupların her birinin IR'de farklı frekanslarda band vermesinden yararlanarak, reaksiyon sırasında belirli aralıklarla spektrum alınıp bandların yerleri ve

durumları izlenerek reaksiyonun yürüyüp, yürümediğine ve tamamlanıp, tamamlanmadığına karar verilebilir.

4.4. Deneysel kısım

Bu deneyde yapısı bilinmeyen organik bir saf maddenin IR spektrumu alınarak gözlenen piklerden molekülün yapısı hakkında yorumlar yapılacaktır. Elde edilen spektrumların yapıları korelasyon tablosu ve frekans tabloları kullanılarak molekülün yapısındaki fonksiyonel gruplar belirlenip, yorumlanır. Sonra IR spektrumu alınan maddelerin, deney sorumlusunun verdiği açık yapılardan hangisi olabileceği konusunda Tablo 4.1 yardımıyla bir deney raporu hazırlanır.

Tablo 4.1 Bazı fonksiyonel gruplara ait gerilme ve eğilme titreşimleri tablosu

4000-3000 cm⁻¹						
3700-3584	orta	keskin	O-H	gerilme	alkol	serbest
3550-3200	şiddetli	yayvan	O-H	gerilme	alkol	moleküller arası bağ
3500-3400	orta		N-H	gerilme	primer amin	
3400-3300	orta		N-H	gerilme	alfatik primer amin	
3330-3250						
3350-3310	orta		N-H	gerilme	sekonder amin	
3300-2500	şiddetli	yayvan	O-H	gerilme	karboksilik asit	genellikle 3000 cm ⁻¹ üzerine merkezleşmiş molekül içi bağ
3200-2700						
3200-2700	zayıf	yayvan	O-H	gerilme	alkol	
3000-2500 cm⁻¹						
3333-3267	şiddetli	keskin	C-H	gerilme	alkin	
3100-3000	orta		C-H	gerilme	alken	
3000-2840	orta		C-H	gerilme	alkan	
2830-2695	orta		C-H	gerilme	aldehit	
2600-2550	zayıf		S-H	gerilme	tiyol	dübet
2400-2000 cm⁻¹						
2349	şiddetli		O=C=O	gerilme	karbondioksit	
2275-2250	şiddetli	yavan	N=C=O	gerilme	izosiyanat	
2260-2222	zayıf		CEN	gerilme	nitril	
2200-2190	zayıf		CSC	gerilme	alkin	disubstitue
2175-2140	şiddetli		S-CEN	gerilme	tiyosiyanat	
2160-2120	şiddetli		N=N=N	gerilme	azid	
2150	şiddetli		C=C=O	gerilme	keten	
2145-2120	şiddetli		N=C=N	gerilme	karbodiimitt	
2140-2100	zayıf		C=C	gerilme	alken	monosubstitue
2140-1990	şiddetli		N=C-S	gerilme	izotiyosiyanat	
2000-1900	orta		C=C=C	gerilme	allen	
2000	şiddetli		C=C=N	gerilme	keteninmin	
2000-1650 cm⁻¹						
2000-1650	zayıf		C-H	eğilme	aromatik bileşik	overton
1870-1540 cm⁻¹						
1818	şiddetli		C=O	gerilme	anhidrit	
1750	şiddetli		C=O	gerilme	aset halojenür	
1815-1785	şiddetli		C=O	gerilme	konjuge asit halojenür	
1800-1770	şiddetli		C=O	gerilme	konjuge anhidrit	
1775	şiddetli		C=O	gerilme	konjuge anhidrit	
1720	şiddetli		C=O	gerilme	vinil / fenil ester	
1770-1780	şiddetli		C=O	gerilme	karboksilik asit ester	monomer
1760	şiddetli		C=O	gerilme	ester	6-üyelik lakton
1750-1735	şiddetli		C=O	gerilme	δ-lakton	γ: 1770
1750-1735	şiddetli		C=O	gerilme	siklopropanon	
1745	şiddetli		C=O	gerilme	aldehit	
1740-1720	şiddetli		C=O	gerilme	α,β-doymamış ester	yada formatlar
1730-1715	şiddetli		C=O	gerilme	ester	
1725-1705	şiddetli		C=O	gerilme	alfatik keton	yada siklohekzanon, sikloheptenone
1720-1706	şiddetli		C=O	gerilme	karboksilik asit	dimer
1710-1680	şiddetli		C=O	gerilme	konjugated acid	
1710-1685	şiddetli		C=O	gerilme	konjuge aldehit	
1690	şiddetli		C=O	gerilme	primer amit	serbest (burleşmiş: 1650)
1690-1640	orta		C=N	gerilme	imin / oksim	
1685-1666	şiddetli		C=O	gerilme	konjuge keton	serbest (burleşmiş: 1640)
1680	şiddetli		C=O	gerilme	sekonder amit	serbest (burleşmiş: 1630)
1680	şiddetli		C=O	gerilme	tersiyer amit	serbest (burleşmiş: 1640)
1650	şiddetli		C=O	gerilme	δ-laktam	serbest (burleşmiş: 1630) γ: 1750-1700 β: 1760-1730
1670-1600 cm⁻¹						
1678-1668	zayıf		C=C	gerilme	alken	disubstitue (trans)
1675-1665	zayıf		C=C	gerilme	alken	transubstitue
1675-1665	zayıf		C=C	gerilme	alken	tetrasubstitue
1662-1626	orta		C=C	gerilme	alken	disubstitue (cis)
1658-1648	orta		C=C	gerilme	alken	viniliden
1650-1600	orta		C=C	gerilme	konjuge alken	
1650-1580	orta		N-H	eğilme	amine	
1650-1566	orta		C=C	gerilme	siklik alken	
1648-1638	şiddetli		C=C	gerilme	alken	monosubstitue
1620-1610	şiddetli		C=C	gerilme	α,β-doymamış keton	
1600-1300 cm⁻¹						
1550	şiddetli		N-O	gerilme	nitro bileşiği	
1500	şiddetli					
1372-1290	şiddetli					
1465	orta		C-H	eğilme	alkan	metilen grubu
1450	orta					
1375	orta		C-H	eğilme	alkan	metil grubu
1390-1380	orta		C-H	eğilme	aldehit	
1385-1380	orta		C-H	eğilme	alkan	gem dimetil
1370-1365	şiddetli					
1400-1000 cm⁻¹						
1440-1395	orta		O-H	eğilme	karboksilik asit	
1420-1330	orta		O-H	eğilme	alkol	
1415-1380	şiddetli		S=O	gerilme	sulfat	
1200-1185	şiddetli					
1410-1380	şiddetli		S=O	gerilme	sulfonol klorür	
1204-1177	şiddetli					
1400-1000	şiddetli		C-F	gerilme	Florür bileşiği	
1390-1310	orta		O-H	eğilme	fenol	
1372-1335	şiddetli		S=O	gerilme	sulfonat	
1195-1168	şiddetli					
1370-1355	şiddetli		S=O	gerilme	sulfonamid	
1170-1155	şiddetli					
1350-1342	şiddetli		S=O	gerilme	sulfonik asit	susuz
1165-1150	şiddetli					
1350-1300	şiddetli		S=O	gerilme	sufon	
1160-1120	şiddetli					
1342-1266	şiddetli		C-N	gerilme	aromatik amin	
1310-1250	şiddetli		C-O	gerilme	aromatik ester	
1275-1260	şiddetli		C-O	gerilme	alkil aril ester	
1075-1020	şiddetli					
1250-1020	orta		C-N	gerilme	amin	
1225-1200	şiddetli		C-O	gerilme	vinil eter	
1075-1020	şiddetli					
1210-1163	şiddetli		C-O	gerilme	ester	
1205-1124	şiddetli		C-O	gerilme	tersiyer alkol	
1150-1085	şiddetli		C-O	gerilme	alfatik eter	
1124-1087	şiddetli		C-O	gerilme	sekonder alkol	
1085-1050	şiddetli		C-O	gerilme	primer alkol	
1070-1030	şiddetli		S=O	gerilme	sulfonik asit	
1050-1040	şiddetli		CO-O	gerilme	anhidrit	
1000-650 cm⁻¹						
995-985	şiddetli		C=C	eğilme	alken	monosubstitue
915-905	şiddetli					
980-960	şiddetli		C=C	eğilme	alken	disubstitue (trans)
895-885	şiddetli		C=C	eğilme	alken	viniliden
850-550	şiddetli		C-Cl	stretching	Halojen bileşiği	
840-790	orta		C=C	eğilme	alken	trisubstitue
730-665	şiddetli		C=C	eğilme	alken	disubstitue(cis)
690-515	şiddetli		C-Br	gerilme	halojen bileşiği	
600-500	şiddetli		C-I	gerilme	halojen bileşiği	

5. NÜKLEER MANYETİK REZONANS SPEKTROSKOPİSİ (NMR)

5.1. Genel Bilgiler

NMR Spektroskopisi, kuvvetli bir manyetik alan içerisine yerleştirilen bir molekülde bulunan bazı atom çekirdeklerinin radyo frekansı alanındaki elektromanyetik ışınları absorplaması temeline kurulmuş bir yapı aydınlatma yöntemidir. Kantitatif amaçlı kullanımdan daha çok kalitatif amaçlı ve yapı tayininde kullanılır. NMR Spektroskopisinde absorpsiyon bandları "pik", absorpsiyon sonucu oluşan piklere karşı frekansların işaretlenmesi ile elde edilen grafik "NMR spektrumu" olarak adlandırılır. Cihazın manyetik alanını sağlayan magnetin soğutulması için genellikle sıvı azot kullanılır. Sistemin verimli çalışabilmesi için bu bakımın rutin olarak yapılması gerekir. Bu nedenle zahmetli ve maliyeti yüksek bir spektroskopik yöntemdir. Ancak sağladığı bilgiler diğer tekniklerde mevcut olmadığından özellikle organik yapı tayinleri için çok önemlidir.

NMR spektrometrelerinde ışın olarak radyo dalgaları kullanılır. Bu nedenle UV-GB ve IR spektrometrelerine göre daha düşük enerjili ışınlara ihtiyaç duyar. Bunun sebebi NMR aktif çekirdeklerin manyetik alandaki presesyon hareketinin oluşturduğu frekansın ancak radyo dalgalarının enerji seviyelerine karşılık gelmesidir. Her element çekirdeği NMR spektrumu vermez. NMR spektrumu veren çekirdeklere NMR aktif çekirdekler denir.

Eğer bir çekirdekte proton ve nötron sayıları çift ise, bu parçacıkların dönüşümleri birleşir, yani bir nükleon bir yönde dönüyorsa diğer nükleon aksi yönde döner ve çekirdek toplam net dönüşüm göstermez. Bu durumda izotopların spin kuantum sayıları $I=0$ 'dır. Bu elementler NMR spektroskopisinde aktif değildirler. **Bir elementin NMR spektroskopisinde gözlenebilmesi için o elementin spin kuantum sayısının $I>0$ olması gerekir.**

Atom çekirdeğinin spin kuantum sayısı (I), çekirdekte bulunan proton ve nötronların sayısına göre değişmektedir. Spin sayısı çekirdekteki nötron ve protonlara bağlı olarak 0, 1/2, 1, 3/2, 2, 5/2 olabilir. $I=0$ ise spin yoktur. Bir çekirdekte proton ve nötronların kendi spinleri vardır ve çekirdeğin spin sayısı (I) bu spinlerin toplamıdır. Bir elementin izotopları farklı spin kuantum sayısına sahiptir. Proton sayısı (p) ve nötron sayısı (n) ile spin kuantum sayısı (I) arasında bazı kurallar vardır.

**Atomdaki nötron ve proton sayısı toplamı (kütle numarası) = $p + n$
= çift sayı ise;**

- a. atom numarası = p = tek sayı ve n = tek sayı olabilir. Bu durumda, $I=1,2,3$, gibi bir tam sayı olur. Bu tür çekirdekler küresel olmayan yük dağılımı gösterirler ve NMR aktiftirler. Örneğin, ^{14}N , ^2H (^2D) için $I=1$ dir.
- b. atom numarası = p = çift sayı ve n = çift sayı olabilir. Bu durumda, $I=0$ olur. Bu tür çekirdeklere tanecikler birbirinin aksi yönünde dönerler. Bu çekirdeklerin spin ve manyetik

özellikleri yoktur ve NMR spektroskopisinde aktif değildir.
 ^{12}C , ^{16}O gibi.

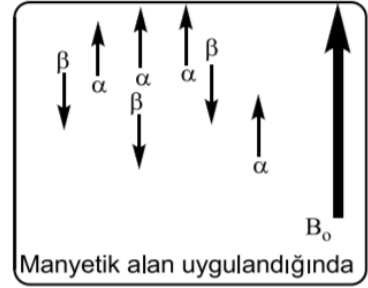
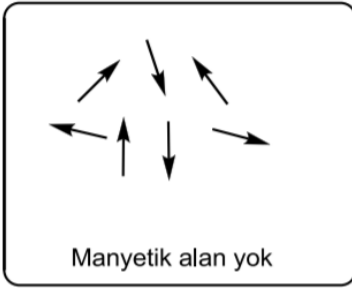
Atomdaki nötron ve proton sayısı toplamı (kütle numarası) = p + n = tek sayı ise; $I=1/2$ veya tek katları $3/2$, $5/2$, gibi bir sayı olur. Bu tür çekirdekler küresel bir yük dağılımı gösterirler ve manyetik özellikleri vardır. ^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{17}O , ^{19}F , ^{31}P gibi. $I=1/2$ olduğu için en çok ^1H ve ^{13}C atomlarının NMR ölçümleri yapılır.

NMR spektroskopisi absorpsiyon ölçülmesine dayalı bir yöntemdir. Numune çözeltisi özel bir ince cam tüp içinde manyetik alana bırakılır ve üzerine radyo frekansı gönderilir. Bu esnada numunenin manyetik alandan homojen etkilenmesi için numune tüpü sürekli döndürülür. Manyetik alanda farklı enerji seviyelerine ayrılan NMR aktif çekirdeklerden düşük enerjide olanlar, radyo frekansını absorplayarak üst enerji seviyesine geçer. Buna çekirdeğin “rezonansa gelmesi” denir. Bu haldeki çekirdek uygun relaksasyon süreçleri ile alt enerji seviyesine geçerken absorplanan enerji de geri verilir. Absorplanan ışın enerjisi dedektörde algılanarak NMR piki olarak kaydedilir.

Rezonans Olayı ve Rezonans Koşulu

Kısaca, spin yapan çekirdeğin enerjisi absorblayarak alt enerji seviyesinden üst enerji seviyesine geçmesi olayı rezonans olarak tanımlanır. NMR spektroskopisinde, sürekli bir magnet ya da elektromagnet bir dış manyetik alan oluşturur. Bu dış manyetik alan kuvveti B_0 ile gösterilir ve yönü bir okla betimlenir. Bir dış manyetik alan yokken, protonların manyetik momentleri düzensiz olarak

yönlenir. Protonlar bir dış manyetik alan uygulandığında, bazıları dış manyetik alanla aynı yönde paralel olarak (α -spin hali) bazıları da zıt yönde anti paralel (β -spin durumu) olacak şekilde dizilir. Manyetik alanla aynı yönelişe sahip protonların enerjisi, zıt yönelişe sahip olanlarınkinden küçüktür. Bir diğer ifade ile protonun paralel durumu anti paralel durumundan biraz daha kararlıdır.



Rezonans olayı için,

- ✓ Dışarıdan verilen enerji miktarı iki seviye arasındaki enerji kadar olmalıdır.
- ✓ Rezonans için gerekli olan enerjinin miktarı manyetik alanın (B_0) şiddetine göre değişmektedir.
- ✓ B_0 arttırılırsa, paralel ve anti paralel durumlar arasındaki enerji farkı artar.
- ✓ Büyük B_0 'larda, çekirdek dönmeye daha dirençlidir ve yüksek enerjili, yüksek frekanslı ışınım gereklidir.

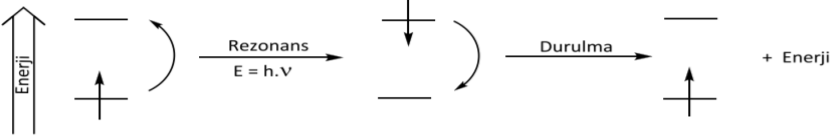
Durulma (Relaksasyon)

Uyarılmış haldeki zıt spinli çekirdeğin enerjisini vererek tekrar alt enerji seviyesine dönmesi olayına **durulma** denir. Durulma için geçen

zamana **durulma zamanı** denir. Durulma olayı temelde iki şekilde olur.

I) Işımalı Şekilde

II) Işımasız Şekilde



Kimyasal kayma

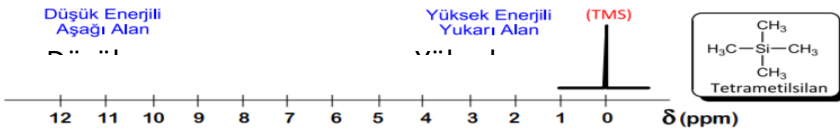
Belirli bir molekülde bir proton için gözlenen manyetik alan iki alanın bileşimidir;

- 1) Uygulanan dış manyetik alan (B_0)
- 2) İndüklenmiş moleküler manyetik alan (çekirdeklerin etrafında bulunan elektronların dış manyetik alan tarafından indüklenmesi ile oluşan sekonder manyetik alan).

Elektronlar oluşturdukları sekonder manyetik alanla, dış manyetik alanın etkisini azaltır veya artırır. Mesela metil asetat molekülünde iki metil gurubu vardır. Bunların biri karbon atomuna, diğeri ise daha elektronegatif olan oksijen atomuna bağlı olup, farklı yerde rezonansa gelirler.

Elektron sirkülasyonu ile oluşan manyetik alanın yönü dış manyetik alan ile zıt yönde olduğundan, dış manyetik alanın şiddeti B_0 , çekirdek etrafında azalır. Dış manyetik alanın etkisinin çekirdek etrafında azalmasına **perdeleme** denir.

Bazı durumlarda ise protonun konumuna göre, elektronlar etrafında oluşturulan sekonder manyetik alan, dış manyetik alan ile aynı yönde olabilir. Bu durumda çekirdek dış manyetik alandan daha kuvvetli bir manyetik alanın etkisi altında kalır. Sonuçta rezonans koşulunun sağlanabilmesi için manyetik alan şiddetinin azaltılması gerekir. Bu olaya da **antiperdeleme** denir. Sonuçta rezonans olayında, protonun çevresinde bulunan lokal manyetik alan önemlidir. Protonların farklı bölgelerde rezonansa gelmesi ve pik vermesine **kimyasal kayma** denir. Bir diğer ifade ile protonun rezonans frekansının bir standardın (TMS) rezonans frekansından farkı kimyasal kayma olarak tanımlanır. NMR ölçümlerinde standart olarak tetrametilsilan (TMS) kullanılır.



TMS'nin standart olarak kullanılması, bu bileşiğin birçok özelliğinden kaynaklanmaktadır.

- 1) Standardın en büyük özelliği organik bileşiklerin %99'undan fazlasının, standart sinyalinin solunda rezonans olmasıdır.
- 2) Silisyum atomu karbona göre daha elektropozitif olduğundan, silisyuma bağlı metil gurupları daha fazla perdelenir. Bu nedenle TMS sinyali oldukça yukarı alanda gözlenir.
- 3) TMS ucuz olup temin edilmesi kolaydır.
- 4) TMS, ölçülen bileşiklerle kesinlikle reaksiyon vermez.

- 5) TMS kaynama noktası çok küçük olduğundan (27 °C) spektrum kaydından sonra uzaklaştırılması kolaydır. Bu nedenle TMS herhangi bir safsızlık oluşturmaz.
- 6) TMS 12 tane eşdeğer protonu olduğundan konsantrasyonu düşük tutulsa bile şiddetli bir sinyal elde edilir.

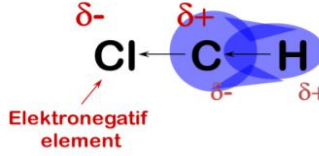
Kimyasal kaymayı etkileyen faktörler

Perdelenmenin derecesi, çekirdek etrafındaki elektron bulutunun yoğunluğuna bağlıdır. Yani, bir C atomuna bağlı H'nin perdelenme derecesi, aynı C atomuna bağlı komşu grupların indüktif (elektron çekme ya da verme) etkilerine bağlıdır. Buna göre, değişik elektronik çevrelere sahip olan H'ler, elektronlar tarafından farklı derecelerde gölgelenir ve bu durumda rezonansa gelecekleri alan ya da frekans değişmiş olur ve spektrumda değişik yerlerde pik verir. Her proton, kimyasal çevresine bağlı olarak pik verir. Bir proton, çevresinden gelen indüksiyon akımı ile ne kadar çok gölgelenirse, protonun rezonansa gelmesi için uygulanan manyetik alanın o kadar fazla olması gerekir. Perdeleyici etki ne kadar fazla ise, protonlar daha yüksek alanda absorpsiyon yapar ve pik verir.

Protonların farklı bölgelerde rezonansa gelmesi, üç önemli nedene dayanmaktadır.

a. Elektronegatif elementlerin perdelememe etkisi

Protonun bağlı olduğu karbona ya da komşu karbona elektronegatif sübstitüentler bağlandığında hidrojen üzerinden elektron çeker ve protonun sinyali düşük alana kayar.



CH₃X 'ün Üzerindeki X'e Bağlı Kimyasal Kayma Değerleri

Bileşik CH ₃ X	CH ₃ F	CH ₃ OH	CH ₃ Cl	CH ₃ Br	CH ₃ I	CH ₄	(CH ₃) ₄ Si
Element X	F	O	Cl	Br	I	H	Si
Elektronegativite X	4.0	3.5	3.1	2.8	2.5	2.1	1.8
Kimyasal kayma δ	4.26	3.40	3.05	2.68	2.16	0.23	0

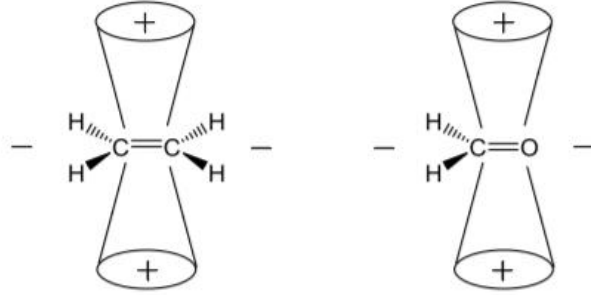
b. Genellikle moleküldeki pi-bağlı elektronlar tarafından oluşturulan anizotropik alanlar

İkili ve üçlü bağ içeren bazı bileşiklerde ve aromatik yapılarda, NMR piklerinin beklenenden daha düşük alana kaymasıdır.

Delokalize olmuş π -elektronlarının dolanımlarından kaynaklanan ikincil manyetik alan, protonun indüklenmiş alandaki yerine bağlı olarak yakın protonlarda perdeleme ya da perdelememe etkisi yaratabilir.

Etilenik protonlar ve aldehit protonu, ikili bağ etrafında dış manyetik alana (H_o) dik bir düzlemde dönen p-elektronlarını perdeleme bölgesi dışında, yani molekülün gölgelenmeyen kısmında yer alır. Bu hidrojenlerin bulunduğu yerdeki manyetik alan, H_o ile aynı yöndedir.

Bu nedenle, bu hidrojenleri rezonansa getirmek için $H\alpha$ 'dan daha az bir manyetik alan (yüksek ppm) uygulanması gerekir ve beklenenden daha düşük alanda gözlenir. Etilenik hidrojenler 4.5-6.5 ppm arasında, aldehit hidrojeni 9.0-10.0 ppm arasında pik verir.



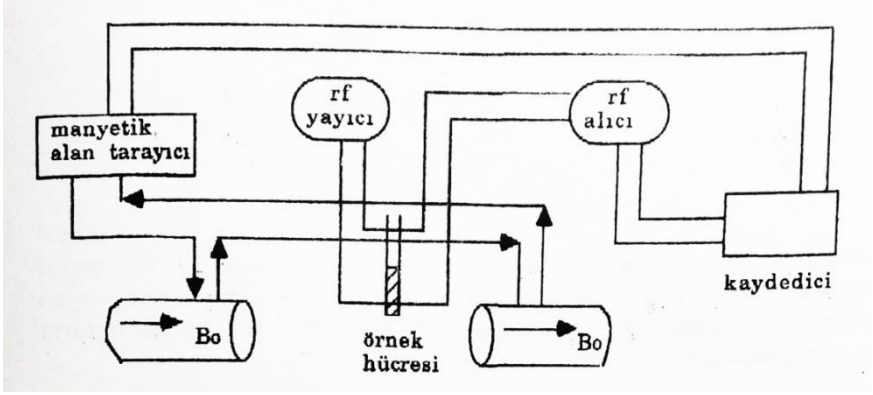
. Karbon-karbon ve karbon-oksijen çift bağları etrafında oluşan manyetik anizotropinin gösterilmesi. ("+" gölgeleme, "-" gölgelememe bölgesini ifade etmektedir.)

c. Hidrojen bağları sebebiyle oluşan perdelememe etkisi

Kimyasal kayma değerleri molekülün yapısında ne kadar H-bağı olduğuna da bağlıdır. Hidrojen bağı oluşumu O-H bağının uzamasına ve proton etrafındaki valans bağ elektronlarının yoğunluğunun azalmasına neden olur. Sonuç olarak NMR spektrumunda perdelememe ve daha aşağı alana kayma gözlenir.

5.2. 1H NMR Spektrometresi

NMR spektrometreleri temelde dört bölümden oluşur: homojen ve sürekli dış manyetik alanı oluşturan bir mıknatıs, radyo frekans vericisi, radyo frekans alıcısı, dedektör, integratör ve kaydediciden oluşur.



Bir NMR spektrometresinin temel bileşenleri

Analizi yapılacak olan numune NMR tüpü içine konularak güçlü manyetik alan içine yerleştirilir. Manyetik alan şiddeti düşük (1-2 Tesla) olan cihazlarda doğal mıknatıs veya elektromıknatıs kullanılır. Manyetik alan şiddeti 20 Tesla'ya kadar çıkabilen cihazlarda süper iletken elektromıknatıs kullanılır. Bu cihazlar sürekli olarak sıvı helyum ve dıştan sıvı azot ile soğutulur. Cihazın kullanım ömrü doluncaya kadar, süper iletkenliğin korunabilmesi için mıknatısın sürekli olarak sıvı helyum sıcaklığında (4 K=-269 °C) tutulması gerekir. Sıcaklık bu değerin üzerine çıkarsa, bobin sarmalını oluşturan tellerde direnç ortaya çıkar, teller ısınır, helyum hızla buharlaşır ve manyetik alan yok olur. Cihaza her 6 ayda bir sıvı helyum yüklenir. Sıvı helyumun uzun süre korunabilmesi için, her hafta cihaza sıvı azot (-196 °C) yüklemek gerekmektedir.

Analiz Örneğinin Hazırlanması

Bir maddenin NMR spektrumunun alınması için, uygun bir çözücüde çözülerek çözeltilsinin hazırlanması gerekir. Madde sıvı ise 0.4 mL'si,

katı ise 10-50 mg'ı uygun bir çözücüde çözülerek, dış çapı 5 mm olan ince ve uzun cam tüpe (NMR tüpü) yerleştirilerek analizi yapılır.

Kullanılan çözücüler;

- ✓ İnert olmalı, analizi yapılacak madde ile reaksiyona girmemelidir.
- ✓ Düşük kaynama derecesine sahip olmalıdır.
- ✓ Hiç proton içermemelidir. Çözücü proton içerirse, analizi yapılan maddenin protonları

ile birlikte pik verecektir. Proton içermeyen CCl_4 ve CS_2 çözücü olarak kullanılsa da toksisitesi nedeniyle tercih edilmez. Proton içermeyen çözücü sağlamak amacıyla yapısındaki protonları döteryum (2D) ile değiştirilmiş (döterolanmış) çözücüler kullanılır. Dötero çözücüler %98-99.8 döteryum içerir. Bu nedenle az da olsa proton içerir ve bu dötero olamamış protonları belli bir NMR sinyali verir. Bu sinyallerin yerleri bilinir ve spektrumda karışıklığa yol açmaz.

5.3. 1H NMR Spektroskopisinden Yararlanılan Alanlar

NMR Spektroskopisi, kimya alanında moleküllerin yapı tayininde kullanılan önemli bir tekniktir. Bu yöntemle, bir molekülde hidrojen içeren grupların sayıları yanında, bu gruba komşu olan gruplar da tespit edilebilmektedir. Diğer spektroskopik yöntemlerle elde edilen bulgular ile birlikte değerlendirilirse, aydınlatılması istenen yapıya daha kolay ulaşılabilir.

NMR Spektroskopisi, diğerk spektroskopik yöntemlerden farklıdır. UV ve IR Spektroskopilerinde organik molekülün fonksiyonel grupları, elemental analizde moleküldeki C, H, O, N, S atomlarının yüzdeleri belirlenir. NMR Spektroskopisi, atom çekirdeğinin manyetik karakterine bağılı olarak, molekülün iskeleti hakkında bilgi verir. Diğerk spektroskopik yöntemler elektronlarla, NMR Spektroskopisi ise çekirdekle ilgilidir. NMR için, kuvvetli bir manyetik alan ve elektromanyetik spektrumun çok uzun dalga boylu ışınları olan radyo dalgaları gerekmektedir. NMR Spektroskopisi molekülü parçalamaya yönelik bir yöntem olmadığı için, analiz örnekleri UV ve IR spektroskopilerinde olduğu gibi tekrar kullanılabilir

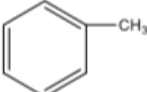
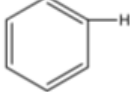
Her NMR spektrumu bir karmaşık bilgiler topluluğudur. Spektrumu kolaylıkla çözebilecek tek bir yol yoktur; pek çok verinin düşünülmesi ve bunların bir araya getirilmesiyle elde edilen spektrum arasında bağlantı kurulması gereklidir. ^1H -NMR üç temel bilgi verir; bunların her birinin ayrı ayrı değerlendirilmesi gerekir.

- Kimyasal kayma (shift) verileri: Protonun çevresini tanımlar, örnekte ne tip protonlar olduğunu gösterir (protonun veya eşdeğer protonların çevresindeki elektronegatif unsurları gösterir).
- $1\text{H}-1\text{H}$ kapling (spin-spin splitting veya J-kapling de denilmektedir): Birbirine yakın protonlarla ilgili bilgi verir, protonların sayısı ve geometrisini tanımlar.
- İntegraller: Örnekteki protonların oranları hakkında bilgi verir. Yükseklikleri, sinyalin şiddetiyle orantılıdır. Her kimyasal çevredeki absorplayan çekirdeklerin relatif sayısı pik

alanlarından tahmin edilebilir. Bu, kimyasal yapının çıkarılmasında ve kantitatif analitik çalışmalarda önemlidir.

Tablo 5.1. de bazı proton türlerinin kimyasal kayma değerleri verilmiştir.

Tablo 5.1. Bazı proton türlerinin kimyasal kayma değerleri

Proton türü	Yaklaşık kimyasal kayma (ppm)	Proton türü	Yaklaşık kimyasal kayma (ppm)
$(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ (TMS)	0	$\text{Cl}-\text{CH}-$	3-4
$-\text{CH}_3$	0,9	$\text{F}-\text{CH}-$	4-4,5
$-\text{CH}_2-$	1,3	$\text{R}-\text{NH}_2$	1,5-4 (değişken)
$-\text{CH}-$	1,4	$\text{R}-\text{OH}$	2-5 (değişken)
$-\text{C}=\text{C}-\text{CH}_3$	1,7	$\text{Ar}-\text{OH}$	4-7 (değişken)
$-\text{C}-\text{CH}_3$	2,1	$\text{R}-\text{C}=\text{CH}_2$	4,7
O		$\text{R}-\text{C}=\text{CH}$	5,3
	2,3	$\text{R}-\text{C}=\text{CH}$	
$-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	2,4		6,5-8
$\text{I}-\text{CH}-$	2,5-4	$-\text{C}-\text{H}$	9,0-10
$\text{Br}-\text{CH}-$	2,5-4	O	
$\text{R}-\text{O}-\text{CH}_3$	3,3	$-\text{C}-\text{OH}$	10-12 (değişken)
		O	

5.4. ^{13}C NMR

^{13}C spektroskopisini anlamada ^1H -NMR ile karşılaştırmak oldukça anlamlıdır.

^1H NMR'de 0-12 ppm olan kimyasal kayma değeri normalde ^{13}C NMR için 0 - 220 ppm aralığındadır (yaklaşık 20 katı).

Kimyasal kayma değerleri için referans ya da sıfır noktası, TMS'dir.

^1H NMR'de kimyasal kayma değerlerini etkileyen, elektron yoğunluğu ve perdeleme etkileri, ^{13}C NMR için de geçerlidir. Ek olarak karbon atomunun hibrit yapısına da dikkat edilmelidir.

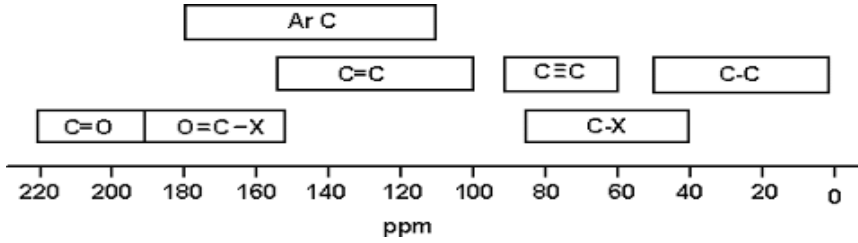
Uzun zamanda uyarılma ve durulma gerekliliği dolayısıyla integrasyon yapma (Pik yükseklik ya da alt alandan yararlanma) ve sayısal değer bulma imkânı yoktur. Genellikle proton eşleşmesi engellendiğinden "proton decoupled", ^{13}C spektrumunda her bir çizgi bir tür karbon atomunu ifade eder.

Eş değer karbon atomları aynı yerde çıkacağından, toplam çizgi sayısı toplam karbon atomu türünü gösterir.

^1H NMR de gözlenen komşu hidrojen etkileşmesi karbon atomlarında da vardır yalnız kendi üzerinde bulunan hidrojen atomlarının etkileşmesi temeline dayanır. Proton eşleşmeli (coupled) spektrumlarda karbon atomu yine kendi üzerinde bulunan hidrojen atomundan bir fazla olacak şekilde yarıdır.

^{13}C NMR ölçümü, yukarıdaki özelliklere bağlı olarak, daha uzun zamanda alınabilmekte ve ^{13}C izotopları ölçüldüğünden, daha fazla numune gerektirmektedir. ^1H NMR yanında kaç tür karbon atomunun bulunduğu bilinmesi, yapı aydınlatmasına çok kolaylık sağlamaktadır.

Tablo 5.2. Değişik kimyasal çevrelerdeki karbonların NMR kimyasal kayma aralıkları



5.5. Deneysel Kısım

Kullanılacak cihaz: NMR spektrofotometresi

Kimyasal maddeler ve malzemeler: Yapısı bilinmeyen organik katı numune, TMS içeren dötoro kloroform ($d_1\text{-CHCl}_3$) veya dötoro DMSO ($d_6\text{-CH}_3\text{SOCH}_3$).

Numune çözeltisi: $^1\text{H-NMR}$ spektrumunu almak için yapısı bilinmeyen katı maddeden 10 mg tartılarak 2-3 mL TMS içeren dötoro kloroformda çözülür. Çözücünün fazlası harcanmamalıdır. Bir cam pamuğundan süzülerek katı partikül kalmışsa uzaklaştırılarak berrak çözelti hazırlanır. Aynı numunenin daha derişik çözeltisi (yaklaşık 30 mg/mL) hazırlanarak $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunun alınmasında kullanılır.

Deneğin yapılışı: Bir pastör pipet aracılığıyla uygun hacimde (1-2 mL) numune çözeltisi NMR tüpü içerisine alınır. Tüpün kapağı kapatılarak proba yerleştirilir ve cihaz içerisine bırakılır. Bilgisayar aracılığı ile yazılım kullanılarak $^1\text{H-NMR}$ spektrumu kaydedilir.

Spektrumun değerlendirilmesi

Elde edilen spektrumların yapıları kimyasal kayma değerleri, pik gruplarındaki yarılmalar ve piklerin altındaki integral değerleri dikkate alınarak yorumlanacaktır. Böylece molekülün yapısındaki fonksiyonel gruplar tahmin edilerek, bir açık yapı önerisi yapılacaktır. Sonra deney sorumlusunun vereceği açık yapılardan hangisi olabileceği konusunda her bir öğrenciden rapor hazırlanması istenecektir. ¹H-NMR spektrumunun yorumlanmasında, bazı proton türlerinin kimyasal kayma değerlerinin özetlendiği Tablo 5.1. ve 5.2.den yararlanılacaktır. Yorumlanan spektrum raporda sunulacaktır.

6. KÜTLE SPEKTROMETRİSİ

6.1. Genel Bilgiler

Kütle spektrometrisi en eski enstrümental yöntemlerden biri olmakla birlikte günümüzde uygulama alanı çok güncel olan bir spektroskopik yöntemdir. Özellikle kromatografik sistemlerle birleştirilmiş olarak kullanılır. Böylece bu sistemlerde ayrılan bileşenlerin teşhis edilmesinde dedektör olarak kullanılır.

Kütle spektroskopisi ile hem atomik türlerin hem de moleküler türlerin kütlelerinin belirlenmesi mümkündür. Analizi yapılan türler atomlarsa “Atomik Kütle Spektroskopisi”, moleküllerse “Moleküler Kütle Spektroskopisi” olarak adlandırılır. Sonuç olarak bu tip ikili sistemler dedektör kısmında önce kullanılan sistemin ismine göre İndüktif Eşleşmiş Plazma- Kütle Spektrometrisi (ICP-MS) veya Sıvı

Kromatografi-Kütle Spektrometrisi (LC-MS) gibi isimler alır. Bu laboratuvarında kullanılacak cihaz bir moleküler kütle spektroskopisi cihazı olup LC-MS cihazıdır.

Moleküler kütle spektrometrisinde, cihazın içindeki tüm hava, pompalar yardımıyla dışarı atılır. Sonrasında buhar haline getirilen numune cihazdaki iyonlaşma odasına gönderilir. İyonlaşma odasında gaz halindeki molekülden farklı teknikler uygulanarak çok sayıda iyon oluşturulur. Oluşan bu iyonlar analizör denem kısmında kütle/yük (m/z) oranlarına göre ayrılır. Burada m yüklü taneciğin kütleini, z taneciğin yükünü temsil eder. Bundan yararlanılarak numune teşhis ve tayin edilir. Manyetik alanda m/z oranına göre ayrılan tanecikler dedektör vasıtasıyla teşhis edilir. Spektrumda moleküler iyon pikleri ve temel pikler önemli piklerdir. Bu pikler teşhiste kullanılırlar.

Uygulanan iyonlaştırma tekniklerine göre farklı kütle spektroskopisi metotları vardır. Örneğin, gaz halindeki atom veya moleküller hızlandırılmış elektronlarla çarpıştırılarak atom veya molekülden elektron uzaklaşması sonucunda pozitif yüklü iyonlar oluşur. Bu yöntemle iyon oluşturulması “elektron impakt yöntemi” (EI) olarak adlandırılır. Ancak bu teknik, “sert” bir tekniktir. Oluşan moleküler iyon piki çok yüksek enerjili olduğundan parçalanır ve spektrumda çok düşük şiddetli görülür. Bazen de hiç görülmez. Bu molekülün karakterize edilmesi açısından dezavantajlı bir durumdur. Bu nedenle daha “yumuşak” iyonlaştırma teknikleri geliştirilmiştir.

Yumuşak tekniklerden biri “elektro sprej” tekniği (ES) ile iyonlaştırmadır. Bu yöntem birçok organik bileşik ve ilaç molekülleri için moleküler iyon pikini belirlemede oldukça uygun bir yöntemdir. ES tekniği ile iyonlaştırma, atmosfer basıncında ve oda sıcaklığında gerçekleşmektedir. Bu yöntemin avantajı büyük ve ısı ile kolayca parçalanan maddelerin mol kütlelerinin belirlenebilmesidir. ES iyonlaştırma yöntemi özellikle LC/MS cihazında kullanılmaktadır.

Moleküler iyon piki M^+ ile gösterilir. Kütlesi molekülün kütlesine eşittir. Ömrü uzun ise şiddeti fazla olur. Herhangi bir pik görölmesi için 10-15 saniye zamana ihtiyaç vardır. Moleküler iyon pikinin spektrumda gözlenmesi molekülün yapısının doğrulanması açısından yararlıdır. Bazı maddelerin M^+ iyonları çok az ömürlü olduğundan şiddetleri düşüktür. Şiddeti en yüksek olan pike “**temel pik**” denir.

Kütle spektrumlarında sinyal ekseninde gösterilen iyon piklerinin şiddeti iki şekilde verilir.

1. Pikin şiddeti / en şiddetli pik şeklinde yani “iyonun bağıl bolluğu” olarak.
2. Pikin şiddeti / bütün piklerin toplam şiddeti yani “toplam iyonlaşma yüzdesi” olarak. Bu gösterim madde hakkında daha çok bilgi verir.

MS cihazının hassaslığı M^+ pik şiddetlerinin toplam pik şiddetine oranıdır. Bazı cihazlar 1/1000 hassasiyete sahiptir.

Element izotoplarının bulunması sebebiyle spektrumlarında $M+1$ ve $M+2$ piklerine de rastlanır. Bazı $M+1$ pikleri çarpışma sonucu hidrojen

atomunun bir molekülden diğerine aktarılması sonucu oluşur. Ancak bu durum madde konsantrasyonunun artması ile arttığından izotop kaynaklı M+1 piklerinden ayırt edilebilir.

6.2. Kütle Spektrometresi

Kütle Spektrometresi aşağıdaki bölümlerden oluşur:



Numunenin cihaza verildiği bölme: Çalışılacak numune cinsine göre bu bölme çeşitli şekillerde meselâ birkaç çeşit numuneyi (katı veya gaz gibi) cihaza verebilecek şekilde yapılabilir.

İyonizasyon bölmesi: İyonların ayrıldığı bölme. Bu bölmede iyonizasyon bölgesinden çıkan iyonlar, her biri belli bir kütlede iyonlar ihtiva eden muhtelif iyon demetlerine ayrılırlar.

Kütle Analizörü: Hızlandırma potansiyeli veya alan kuvveti değiştirilerek kütleleri farklı taneciklerin çıkış slitine odaklanması sağlanır.

Dedektör: Çıkış slitinden geçen iyonlar toplayıcı bir elektrot üzerine düşer ve iyon akımı oluşur. İyon akımı yükseltilir.

Data Sistemi ve Kayıt: Yükseltelen iyon akım alan kuvveti veya hızlandırma potansiyelinin fonksiyonu olarak kaydedilir.

6.3.Deneysel Kısım

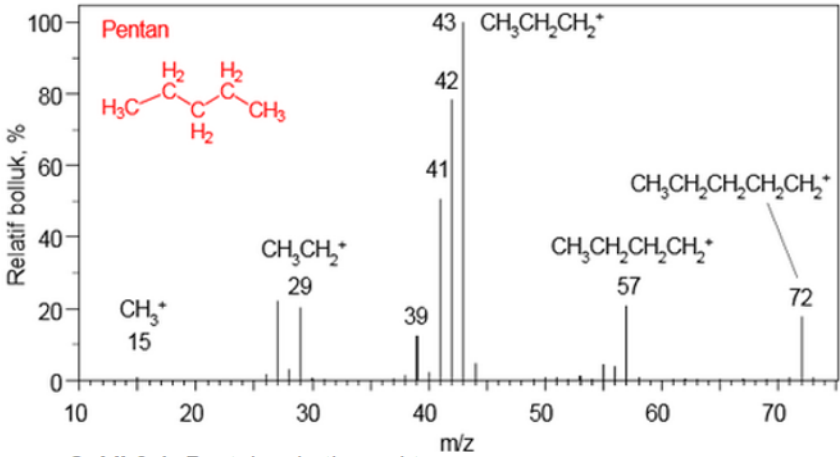
Organik bir molekülün kütle spektrumunun alınması

Organik yapı karakterizasyonunda molekülün sırasıyla IR, ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumlarının alınmasının ardından kütle spektrumu kaydedilir. Kütle spektrumunun alınmasından önce maddenin saflığından emin olmak için bu sıra takip edilir. Madde saf değilse doğası gereği çok hassas olan kütle spektroskopisi yöntemi ile alınan kütle spektrumunda gözlenecek piklerin safsızlıklardan mı yoksa maddenin parçalanma ürünlerine ait pikler mi olduğunu ayırt etmek zorlaşır. Bu nedenle maddenin saf olduğundan emin olmak gerekir. Daha sonra kütle spektrumundaki sinyaller yorumlanarak karakterizasyon yapılır. Bunun için spektrumda moleküler iyon pikinin (M^+) gözlenmesi yapının doğrulanmasında en önemli faktördür.

Numune çözeltisi: Spektrumu alınacak organik maddeden uygun miktarda tartılarak yaklaşık 1 $\mu\text{g/L}$ (ppb) çözeltisi hazırlanır.

Deneyin yapılışı

Numune çözeltisinin içerisinde çok ince de olsa katı partiküllerin kalmış olması sistemde tıkanmaya sebep olabileceğinden cihaza enjekte edilmeden önce uygun bir membran yardımıyla süzülmesi gerekir. Süzme işleminin ardından gerekirse çözücüyle seyreltilerek hazırlanan numune çözeltisi sisteme enjekte edilir. Sonra uygun voltaj uygulanarak spektrum kaydedilir. Daha sonra spektrumdaki pikler yorumlanarak yapı hakkında fikir yürütülerek rapor yazılır. Örnek bir kütle spektrumu pentan molekülü için Şekil 6.1’de verilmiştir. Pentan’ın mol kütlesi 72 g/mol olup, moleküler iyon pikinin 72’de gözlendiği, spektrumdan görülmektedir. İyonlaşma ve parçalanma sonucu oluşan diğer fragmentlere ait sinyaller ve ilgili pikler de spektrumdan görülmektedir.



Şekil 6.1. Penta'nın kütle spektrumu

7. KROMATOGRFİK YÖNTEMLER

7.1.Genel Bilgiler

Kromatografi, Yunanca chroma (renk) ve graphein (yazmak) sözcüklerinin birleşimidir. İlk olarak 1901 yılında Rus botanikçi Mikhail Tswett tarafından renkli bitki pigmentlerini ayırmak için kullanılmıştır. 1905 yılında ise kromatografi ile ilgili ilk bilimsel yayın yapılmıştır.

Günümüzde kromatografik analiz yöntemleri, bir karışımı oluşturan türlerin ayrı ayrı belirlenmesi ve karışımı oluşturan bileşenlerin miktar tayini işlemlerini hayata geçiren ve en çok kullanılan aletli analiz yöntemlerinden biri olmuştur. Bu yöntem yardımıyla başka metotlarla birbirinden ayrılmaları çok zor ve hatta imkânsız olan maddeleri saf olarak ayırmak mümkün hale gelmiştir.

Kromatografi tekniğinin temelinde üç ana unsur yer alır.

1.Durgun faz: Kromatografide, bir kolon içerisine veya düz bir yüzeye tutturulmuş faza, **sabit faz** da denir. Bu faz daima bir katı veya bir katı destek üzerine emdirilmiş bir sıvı tabakasından oluşur.

2.Hareketli faz: Sabit fazın üzerinden veya arasından geçen faza ise hareketli faz (sürükleyici faz, taşıyıcı faz, mobil faz) denir. Sıvı, gaz veya süperkritik akışkan olabilir.

3.Sabit faz, hareketli faz ve karışımında yer alan maddeler arasındaki etkileşimin türü: Kromatografi de “yüzey tutunması veya

adsorpsiyon” ile “çözünürlük” olguları temel etkileşim türlerini oluştururlar.

Kromatografi yöntemi ile numunenin, hareketli faz yardımıyla durgun faz içinden geçerek bileşenlerine ayrılması sağlanır.

Kromatografik Yöntemlerin Sınıflandırılması

1- Hareketli ve durgun fazların fiziksel temasına göre;

- *Kolon kromatografisi*
- *Düzlem kromatografisi*

2- Durgun ve hareketli fazların tipleri ve fazlar arasında madde aktarımını sağlayan dengeleme türlerine göre;

- *Sıvı kromatografisi*
- *Gaz kromatografisi*
- *Superkritik akışkan kromatografisi*

3- Uygulama biçimine göre kromatografik yöntemler,

- *Kâğıt kromatografisi*
- *İnce tabaka kromatografisi (İTK veya TLC)*
- *Kolon kromatografisi*
- *Gaz kromatografisi (GC)*
- *Yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC)*

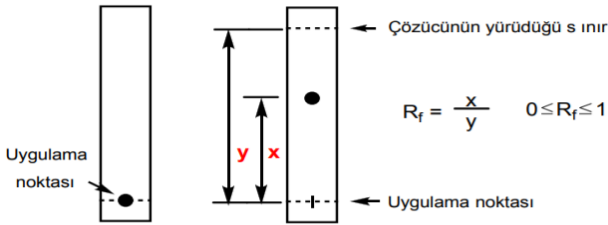
7.1.1. İnce tabaka kromatografisi (İTK veya TLC)

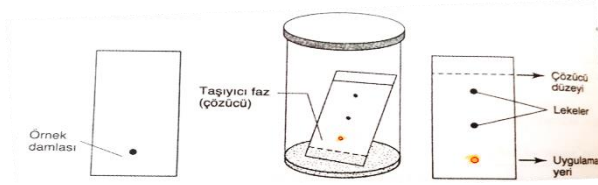
İnce tabaka kromatografisi, adsorpsiyon esasına dayanır, bir adsorpsiyon kromatografisi tekniğidir.

Sabit faz; katı destek materyali (cam, alüminyum plak) üzerine ince bir katman olarak yüklenmiş katı adsorbandır. Hareketli faz ise sıvıdır.

Sabit faz olan adsorban, cam veya alüminyum plakaların üzerine 0.1-5 mm kalınlığında kaplanarak kullanılır. Hareketli faz çözücü veya çözücü karışımlarıdır. Az miktardaki madde karışımı adsorbanın üzerine kapiler tüp yardımıyla damlatılır. Plaka içinde hareketli faz olan tankın içine daldırılır ve kapiler etkisiyle hareketli fazın tabakanın yukarısına kadar ilerlemesi beklenir ve sonrasında “zon”lar görünür hale getirilerek değerlendirilir.

İnce tabaka kromatografisinde madde belirli koşullar altında çözücünün yürüdüğü uzaklığa göre ancak belirli bir uzaklığa ilerleyebilir. Bu uzaklık oranına R_f değeri adı verilir.





İnce Tabaka Kromatografisi

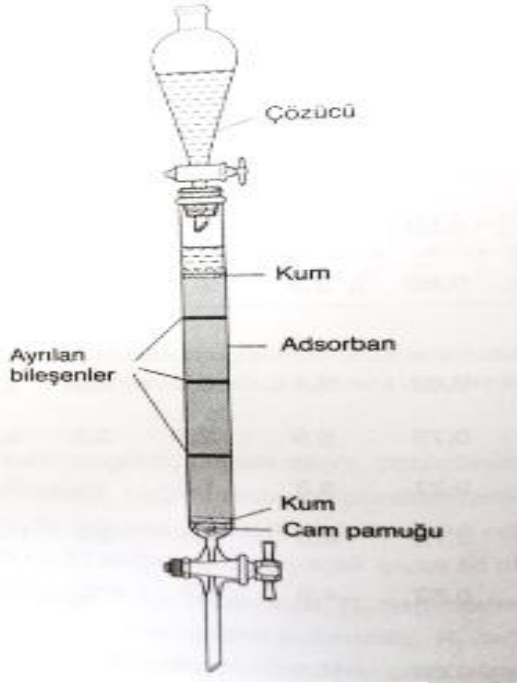
İnce tabaka kromatografisi basit, ucuz, hassas, hızlı ve miligram düzeyinde madde gerektirmesi açısından çok kullanılan bir yöntemdir.

İnce tabaka kromatografisi;

- ✓ Karışımdaki bileşenlerin sayısını belirlemek
- ✓ Belli bir maddenin karışımda olup olmadığını anlamak
- ✓ Reaksiyonun yürüyüşünün kontrol edilmesi
- ✓ Kolon kromatografisi için uygun koşulun belirlenmesi
- ✓ Kolon kromatografisi ile ayırmanın gözlenmesi
- ✓ Ürün saflığının kontrol edilmesi gibi amaçlar için kullanılır.

7.1.2. Kolon kromatografisi

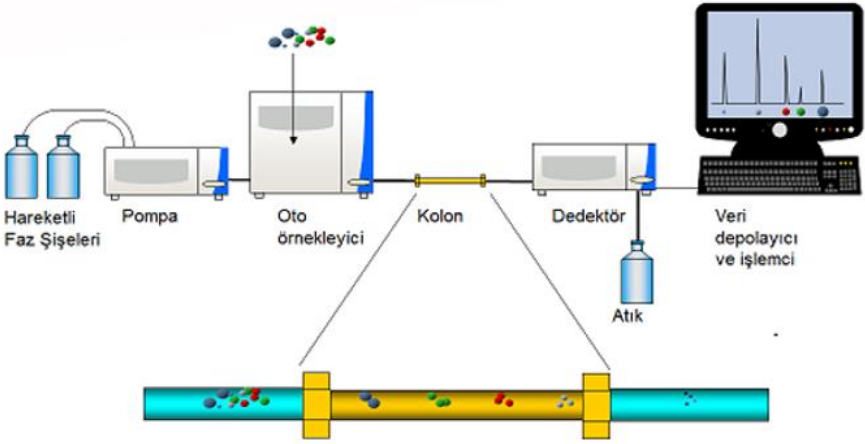
Kolon kromatografisi bir karışımdaki maddeleri ayrı ayrı elde etmek için kullanılan yöntemlerden birisidir. Ayrılacak olan karışım, kolon içine doldurulmuş sabit bir faz (adsorban) üzerinden hareketli faz (elüent) aracılığıyla geçirilerek ayrılmaya çalışılır. Sabit faz olarak silikajel, alümina, kiselgur, florisil, aktif kömür, kil, komposit gibi adsorban malzemeler kullanılabilir. Hareketli faz olarak ise uygun bir çözücü ya da çözücü karışımı kullanılabilir.



Kolon Kromatografisi

7.1.3. Yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC)

HPLC Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC) bir sıvıda çözülmüş bileşenlerin, bir kolon içerisinde bulunan genellikle katı bir destek üzerindeki sabit faz ile değişik etkileşimlere girmesi, kolon içinde değişik hızlarla hareket etmeleri sonucu, farklı zamanlarda bileşenlerin kolonu terk ederek birbirlerinden ayrılması temeline dayanır.



Şekil 7.1. HPLC sisteminin bileşenleri

HPLC pompası, sıvı kromatografi sisteminin en önemli kısımlarından bir tanesidir. Sistemde; çözücünün enjektör, kolon ve dedektör boyunca sürekli sabit akışını sağlar. HPLC analizlerinde kullanılan pompalar; emme basma piston pompalar, şırınga pompalar, şırınga tipi pompalar ve sabit basınç pompalarıdır.

HPLC için ideal bir dedektör; geniş konsantrasyon aralığında, yüksek duyarlılığa, düşük gürültü seviyesine, bilinen seçiciliğe sahip olmalı ve kromatografik çözünürlüğe (rezolüsyona) kötü etki yapmaksızın, kolon akıntısındaki bileşiklere duyarlı olmalıdır. Böyle bir dedektör sıcaklık ve basınçtaki değişmelere de duyarsız olmalıdır. Kullanılacak dedektör sistemi, analizi yapılacak numunenin cinsine uygun olmalıdır. En çok kullanılan dedektörler, UV veya görünür ışığın absorpsiyonuna dayanır. Ayrıca kırılma indisi (RID), floresans (FD) ve kütle spektrometre dedektörleri de kullanılır.

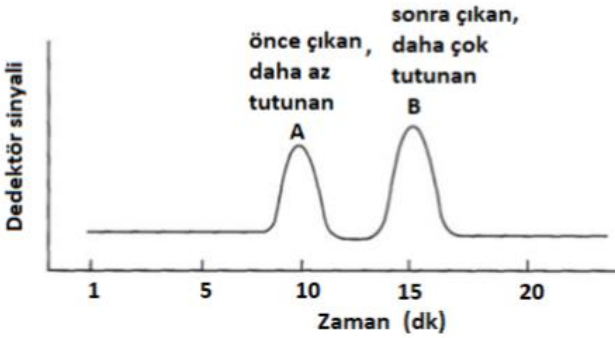
HPLC de kullanılan kolonlar genellikle paslanmaz çelik olup yüksek basınçlara dayanıklıdır. Genel olarak kullanılan kolonlar 4.5-5.0 mm iç çaplı ve 10-30 cm uzunluğundaki kolonlardır. Kolon dolgu materyalleri genellikle silika ve alümina esaslıdır.

HPLC’de kullanılan çözücüler yüksek saflıkta olmalıdır. Sulu tamponlardan hidrokarbonlara kadar farklı polaritede çözücüler ya da çözücü karışımları kullanılabilir. Kullanımdan önce tüm çözücülerin gazı sistemdeki pompalar yardımıyla alınmalıdır. Aksi takdirde pompa ve kolanda problemler oluşabilir. Piklerin şekillerinde düzensizlikler görülür.

HPLC hem kalitatif hem de kantitatif analiz yapılabilen ve günümüzde çok yaygın kullanılan bir kromatografik sistemdir. Eczacılık, adli tıp, çevre kimyacıları, ziraatçıların, jeologların, biyokimyacıların, botanikçilerin ve daha birçok disiplinin yararlandığı bir yöntemdir. Bu kadar yağın kullanılmasının bir nedeni de hem inorganik hem de organik türlerin analizinin yapılabilmesine imkân sağlamasıdır.

Kolondaki bileşenlerin enjeksiyonu ile detektöre ulaşması arasında geçen süreye “alıkonma süresi” denir. Her maddenin alıkonma süresi kromatografik şartlara bağlı olarak farklıdır. Bu sürelerle göre kalitatif tayin yapma imkanı vardır. “Kromatogram”, alıkonma süresine karşı dedektör sinyalinin çizilmesi ile oluşan bir grafikdir. Bu grafikte her bir bileşen Gauss eğrisi şeklinde gözlenir. Bu eğrinin altındaki alan yani integral değeri konsantrasyonla ilişkilidir. Bu ilişki kullanılarak maddenin miktarı hesaplanır. Yani kantitatif tayin yapılabilir. Bunun

için diğer spektroskopik yöntemlerde olduğu gibi konsantrasyona karşı integral değeri grafiği çizilerek bir kalibrasyon grafiği hazırlanır. Sonra konsantrasyonu bilinmeyen madde için aynı kromatografik şartlar altında ölçüm yapılarak bulunan integral değerinden kalibrasyon denklemi kullanılarak konsantrasyon hesaplanır.



Şekil 7.2. Kolonda ayrılan A ve B gibi iki maddenin kromatogramı

HPLC ile iki çeşit çalışma şekli vardır. Bunlar normal faz ve ters faz ile çalışmadır. Normal fazda durgun faz polar, hareketli faz apolar iken; ters fazda durum bunun tam tersidir. Günümüzde yapılan HPLC çalışmaları daha çok ters fazla yapılmaktadır. Yani hareketli faz olarak, su, etanol, metanol, THF, asetonitril gibi polar çözücüler kullanılmaktadır. Benzer özelliklere sahip maddelerin birbiri içinde dağılma özelliği yüksek olduğu için normal fazla yapılan çalışmalarda düşük polariteye sahip analit hareketli fazda çok iyi çözünür ve kolondan ilk önce çıkar. Yani böyle bileşenler polar sabit fazla az etkileştiği için sabit fazda kısa süre tutulur ve hareketli fazla sürüklenmeyi tercih eder. Polar analitler için ise durum tam tersidir.

Ters faz kromatografisinde ise durgun faz apolar ve hareketli faz polar niteliktedir. Ters fazlı HPLC’de en yaygın kullanılan apolar durgun faz organoklorosilan grubunda oktil (C8) veya oktadesil (C18) hidrokarbon zincirinin yer aldığı fazlardır. Destek malzemesi olan slika jel (durgun faz) bazik ortamda hidrolize uğradığından, hareketli fazın pH’ı 7.5 değerini aşmamalıdır. Bu sistemde yüksek polariteye sahip analit kolondan ilk önce çıkar. Yani polar analit, apolar durgun fazla az etkileştiği için kolonda kısa süre tutunur.

HPLC günümüzde birçok alanda vazgeçilmez bir araç olarak kabul edilmekte ve çeşitli organik, inorganik ve biyolojik numunelerdeki türleri ayırmak ve tayin etmek için kullanılmaktadır. Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografi’nin başlıca kullanıldığı alanlar;

1. İlaçlar (Antibiyotikler, sedatifler, steroidler, analjezikler),
2. Biyokimyasallar (Amino asitler, proteinler, karbonhidratlar, lipidler),
3. Gıda maddeleri (Suni tatlandırıcılar, antioksidanlar, aflatoksinler, katkı maddeleri),
4. Endüstriyel kimyasallar (Çok halkalı aromatikler, yüzey aktif maddeleri, iticiler, boyalar),
5. Kirlenmeler (Pestisitler, herbisitler, fenoller, PCB’ler),
6. Klinik tıp (Safralar, ilaç metabolitleri, üre özetleri, östrojenler),
7. Uyuşturucular (Uyuşturucu ilaçlar, zehirler, kan alkolü, narkotikler)’dir.

7.1.4. Gaz kromatografisi (GC)

Termal kararlılığı yüksek, kaynama noktası düşük kimyasal bileşenlerin ayrılması ve tayininde kullanılan bir ayırma yöntemidir. Kromatografik sistemlerde bileşenler, durgun fazla, hareketli faz arasında dağılıma uğrar. Gaz kromatografisinde hareketli faz, taşıyıcı bir gaz olup sistem boyunca sürekli akış devam eder. Gaz ya da sıvı örnek bileşenleri bir şırınga yardımıyla cihazın enjeksiyon bloğuna aktarılır. Burada örnek bileşenlerinin kimyasal değişikliğe uğramadığı, termal kararlılıklarını korudukları bir sıcaklıkta buharlaştırılır ve taşıyıcı gaz tarafından kolona taşınır. Kolonda örnek bileşenleri durgun ve hareketli faz arasında, belirli sıcaklıktaki çözünürlüğüne göre dağılıma uğrar. Dağılıma uğrayan örnek bileşenleri, kaynama noktaları ve durgun faz etkileşim düzeyine göre dedektöre farklı zamanlarda ulaşır ve kromatogramda ayrı pikler biçiminde gözlenir. Kaynama noktası düşük yani bağıl buhar basıncı yüksek olan bileşen kromatogramda ilk gözlenen piktir. Her bir maddenin alıkonma süresi iki faz arasındaki maddenin dağılım dengesine göre belirlendiğinden, bir karışımdaki bileşenlerin kromatogramda ayrı ayrı pik şeklinde görülebilmesi için, farklı dağılım dengelerine sahip olmaları gerekir.

Gaz kromatografisinde analizi yapılabilen örnek bileşenleri sıvı ya da gaz olabilir. Bununla birlikte, bazı katı örneklere de ön bir tepkime uygulanarak türevleri oluşturulur. Türevlendirme ile bileşenlerin bir ya da daha fazla fonksiyonel grubu değiştirilerek benzer bir kimyasal yapı elde edilir. Türevlendirmenin amacı bileşenlerin kaynama noktası düşürülerek, uçucu hale getirmek ve daha yüksek termal kararlılık

sağlamaktır. Genelde yüksek kaynama noktasından sorumlu olan hidrojen bağlarını bir alkil veya silil grubu ile değiştirmek kaynama noktası düşürebilir. Gaz kromatografisinde eğer örnek gaz değilse gaz fazına geçirilir. Hareketli faz bir gazdır. Durgun faz genellikle tepkime vermeyen, katı üzerine tutturulmuş buharlaşmayan bir sıvıdır.

Bir maddenin bu yöntem ile analizlenebilmesi için;

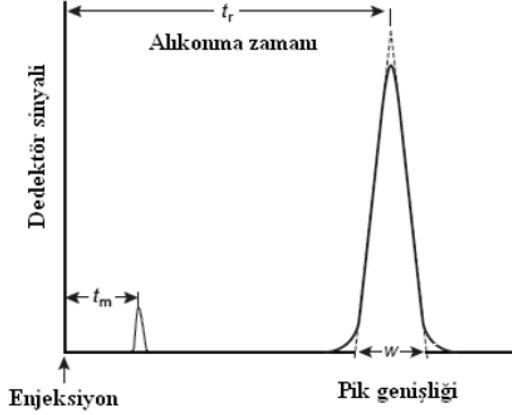
1. Bağlı buhar basıncı yüksek yani buharlaşabilir olmalıdır.
2. Sıcaklık ile bozunmayıp, termal kararlılığı yüksek olmalıdır.
3. Molekül ağırlığı < 400 akb olmalıdır.
4. Gaz fazda stabil (istikrarlı) olmalıdır ve taşıyıcı gazlar ile reaksiyona girmemelidir.
5. Analiz edilen diğer malzemeler ile reaksiyona girmemelidir.

Gaz kromatografisinde analiz edilemeyen maddeler

1. Buhar basıncı 1-2 mmHg (1mmHg=1torr) daha az ya da kolon sıcaklığında bozunan maddeler (polimer ve proteinler gibi)
2. Analiz için yeterli uçuculuğa sahip olmayan, yüksek kaynama noktasına sahip, iyonik ve polar bileşikler gibi (şekerler, tuzlar ve aminoasitler gibi)

Bileşenin saf haldeki standardının kolona enjekte edildiği zaman ile dedektöre ulaştığı zaman arasındaki fark, alıkonma süresi, t_R (Şekil 7.3) dir. Aynı deney ve cihaz koşulları altında alıkonma süresi bileşenin kendisine özgüdür. Örnek içerisindeki bileşenin analizi ile saf haldeki standardının analizinden elde edilen alıkonma süresi karşılaştırılarak,

herhangi bir örneğin nitel ve nicel analizini yapmak olasıdır. Fakat alıkonma süreleri deney koşulları değiştiğinde farklanacağı için, tek başlarına nitel analiz için gerekli koşulları sağlamazlar. Örneğin alıkonma süreleri aynı olan iki farklı örnekle karşılaşmak olasıdır.



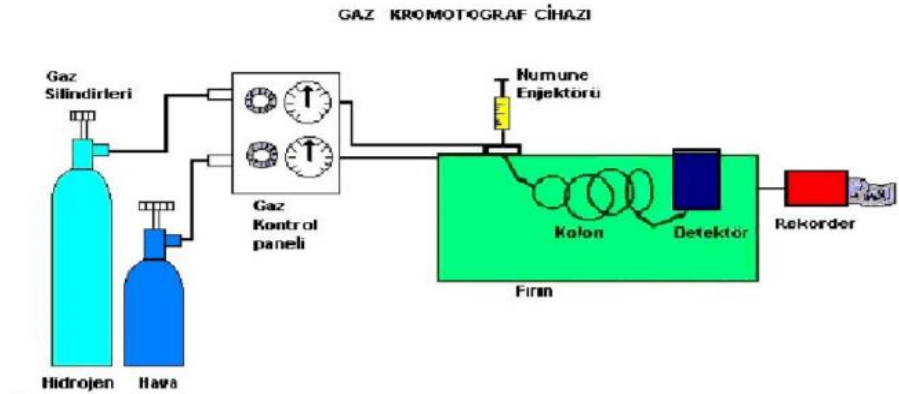
Şekil 7.3. Bir gaz kromatogramı örneği

Pik alanları örneğin derişimi ile orantılıdır. Pik alanlarını cihazın yazılımı kullanılarak belirlenir. Konsantrasyon ile pik alanı arasındaki ilişkiden madde miktarı hesaplanır. Ölü zaman t_m örneğin kolona yüklenmesinden hemen sonra gözlenen en küçük pik olup kolonda alıkonmadan hareketli fazla birlikte hızla ilerleyen türlere ilişkin bir sinyaldir.

Nicel ve nitel analizlerin doğru ve güvenilir olabilmesi için, kullanılan cihazın koşullarının iyi optimize edilmesi gereklidir. Bu nedenle, kromatografik analizi yapılacak örneğin fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlı olarak, uygun kolon, dedektör, fırın sıcaklık aralıkları ve örnek miktarı, başlıca optimize edilmesi gereken

parametreleri oluştururlar. Kolon seçiminde genelde, örneğin polaritesine yakın kolon seçilerek, “benzer sistem benzer sistemde çözünür” ilkesinden hareketle bu koşul sağlanmaya çalışılır veya özelliği hiç bilinmeyen örnekler için apolar kolonlardan başlanarak polar yapı kolonlara doğru deneme yanılma suretiyle uygun kolon saptanmaya çalışılır.

Bir gaz kromatografisi sistemi 6 kısımdan oluşur: 1- Sürükleyici gaz, basınç ve akışı ayarlayan kısım 2- Numune enjekte etme kısmı 3- Kolon kısmı 4- Isıtma kısmı 5- Detektör kısmı 6- Kaydetme kısmı.



Sürükleyici ya da taşıyıcı gaz (hareketli faz), analiz edilecek buharlaşmış maddeleri kolona taşır.

Kolonlar sistemin en önemli kısmıdır. Ayırma işlemi burada gerçekleşir. Ayırma işleminin başarılı olması, büyük ölçüde uygun kolon seçimine bağlıdır. Kolonlar, bakırdan, alüminyumdan, paslanmaz çelikten, camdan veya teflondan olabilir. Cam kolon en çok istenen kolondur ama kullanımı zordur. En çok kullanılan paslanmaz çelikten

olan kolonlardır. Kolonların şekli, U-şeklinde veya spiral şeklinde olabilir. GC’de kullanılan kolonlar iki ana sınıfa ayrılırlar. Birinci tür kolonlar 2-10 mm iç çapında ve 1-5 m boyundadır,1960’lı yıllarda ilk GC cihazlarında kullanılan bu kolonlar dolgulu kolonlar olarak adlandırılırlar, günümüzde üretilen cihazlarda çok fazla tercih edilmezler. İkinci tür kolonlar 1980 yılından sonra ortaya çıkmış kolonlardır, bu kolonlar 0,25-0,36 mm çapında son derece ince fakat 15-30 m uzunluğunda kolonlardır, bu kolonlar kapiler kolonlar olarak adlandırılır ve günümüzde kullanılan kolonların çok büyük bir kısmı kapiler kolonlardır. Kolon içinde kullanılan sabit faz (absorbe edici madde), silikajel, Si atomlarına metil, fenil gibi organik gruplar bağlanmış silikajel veya alumina gibi katı bir maddedir.

Bir GC detektör, kolondan gelen taşıyıcı gaz içinde bulunan binde birkaç oranındaki yabancı bir gazı (yani numuneyi) tespit eden araçtır. Bir gazın pikinin detektörden geçme zamanı en fazla bir saniye kadardır. Detektörde algılanan akımın elektriksiz sinyale çevrildikten sonra hesaplamaların rahatlıkla yapılabilmesi için bir ölçekli şeritli kâğıdına kaydedilir. Pik çıkışları kaydediciden alınır ve integratör denilen hem kaydedici hem de alan ve boylar ile faktörlere göre hesabı kendi yapan daha karmaşık kaydediciye gönderilir. Burada veriler bir spektruma (grafiğe) dönüştürülür. Günümüzde integratörlerin yerini bilgisayarlar almıştır. Birçok üretici firma kromatogramların değerlendirilebilmesi için yazılım geliştirmiştir.

7.2.Deneysel Kısım

Kullanılacak Cihaz: Gaz kromatografisi cihazı (GC)

Kolon: Kapiler Kolon

Hareketli Faz: Helyum

Dedektör: Alev iyonlaşma dedektörü (FID)

Çalışma Prensibi:

Gaz fazındaki örnek bileşenleri, enjektör yardımı ile enjeksiyon bloğuna yüklenir. Hareketli faz olarak, inert gazlar kullanılır (Bunların başlıcaları argon, helyum, azot ve karbondioksittir). Örnek bileşenleri hareketli faz tarafından kolona taşınır. Kolonda örnek bileşenleri durgun ve hareketli faz arasında, belirli sıcaklıktaki çözünürlüğüne göre dağılıma uğrar. Dağılıma uğrayan örnek bileşenleri, kaynama noktaları ve durgun faz etkileşim düzeyine göre dedektöre farklı zamanlarda ulaşır ve kromatogramda ayrı pikler biçiminde gözlenir.

Deney: Gaz kromatografi yöntemi ile biyodizelde (yağ asidi metil esteri, YAME) metanol tayini

Biyodizel, fosil yakıtlarına alternatif bir yenilenebilir enerji kaynağıdır. Hayvansal, bitkisel ya da atık yağların potasyum hidroksit ya da sodyum hidroksit varlığında küçük molekül ağırlığına sahip metanol veya etanol gibi alkoller ile transesterifikasyon reaksiyonu sonucunda elde edilir. Uzun zincirli yağ asitlerinin metil esteri olarak da tanımlanır. Biyodizel üretiminde alkol, katalizör olarak kullanılır ve hayvansal veya bitkisel yağların kendi esterlerine tamamen dönüştürülmesinden emin olmak için normal olarak fazla miktarda

kullanılır. Üretim sonunda biyodizelin yanında kalıntı olarak bulunan alkolün, ortamdan uzaklaştırılması gerekmektedir. Biyodizelden uzaklaştırılmayan alkol alevlenme noktasının düşmesine neden olmaktadır. Ayrıca, kalite standartları gereği biyodizelin, %99 değeri üzerinde saf üretilmesi istenir. Biyodizel kalitesinin belirlenmesinden birçok parametre vardır. Yağ asidi metil esterinde metanol içeriğinin belirlenmesi de bu parametrelerden biridir.

Kimyasal Madde ve Malzemeler: Saflığı en az %99.5 (m/m) olan metanol ve 2-propanol (iç standart olarak kullanılmak üzere), metanol içeriği %0.001 (m/m)'den az olan referans YAME, saflığı en az %99 (m/m) olan azot, helyum veya hidrojen gazı (taşıyıcı gaz olarak) 0,1mg yaklaşımla tartım yapılabilen analitik terazi, 20 mL'lik septumlu şişe, inert septumlu metal kapak, 10 µL'lik, 0,1 µL doğrulukla ölçme yapabilen şırınga, kapağın yerleştirilmesi için pense, 1 mL, 2 mL ve 5 mL'lik pipet, 10 mL ve 25 mL'lik ölçülü balon.

Kalibrasyon Çözeltileri: Referans YAME içerisinde farklı metanol derişimlerine (kütlece %0,5 ; %0,1 ve %0,01) sahip 25'er mL kalibrasyon çözeltileri hazırlanır.

Deneyin Yapılışı Kalibrasyon ve İşlemi: Her bir kalibrasyon çözeltisi için tekrarlanmak üzere, herhangi bir kalibrasyon çözeltisinden 5 g ± 0,01 g alınarak 20 mL'lik septumlu şişeye aktarılır ve şırınga yardımı ile 2-propanol (izopropil alkol, IPA)'den 5 µL alınarak doğrudan sıvı faz içerisine enjekte edilir. Enjeksiyon tamamlanır tamamlanmaz, pense yardımıyla septumlu metal kapak şişelerin ağzı kapatılır ve

karışmanın tam olması için iyice çalkalanır. Hazırlanan çözeltiler gaz kromatografi cihazına enjeksiyondan önce $60 \pm 1^\circ\text{C}$ 'da 45 dk. süre ile tutulur. En son aynı sıcaklıkta aynı sürede tutulmuş şırınga ile septumlu şişenin üs kısmındaki gaz fazından 500 μL çekilir ve gaz kromatografi cihazına enjeksiyon yapılır. İşlem üç farklı kalibrasyon çözeltisi için tekrarlanır ve aşağıdaki

Eşitlik 7.1'den kalibrasyon faktörü (F: yaklaşık 0,7) hesaplanır.

$$F=(C_m \times S_i) / (C_i \times S_m) \quad (7.1)$$

Burada; F: Belirlenen kalibrasyon faktörü, C_i : Numuneye ilave edilen 2-propanol miktarı, % (m/m), 5.0 g numune içerisine 5 μL 2- propanol ilave edildiyse $C_i= \%0.0785$ (m/m) olur. (dipa= 0,786 g/mol) C_m : Kalibrasyon çözeltisinin metanol içeriği % (m/m) S_i : 2-propanol'e ait pikin alanı S_m : Metanol'e ait pikin alanıdır.

Hesaplama

Üç referans çözelti için ayrı ayrı elde edilen F faktörünün varyasyon katsayısı en fazla %15 olmalıdır. Faktör hesaplandıktan sonra gerçek numunelere de aynı işlemler uygulanarak, numunedeki metanol içeriği C_m olarak Eşitlik 7.2'den hesaplanır.

$$C_m= (F \times C_i \times S_m) / S_i \quad (7.2)$$

Numunedeki metanol miktarı, kalibrasyon çözeltilerindeki metanol miktarı ile karşılaştırılıp elde edilen kalibrasyon faktörlerinden en uygunu kullanılarak da numunedeki metanol miktarı hesaplanabilir.

Yani üç ayrı faktörün ortalaması yerine numunedeki metanol içeriği hangi kalibrasyon çözeltisindeki metanol içeriğine yakın ise onun faktörü kullanılarak Eşitlik 7.2'den C_m hesaplanır.

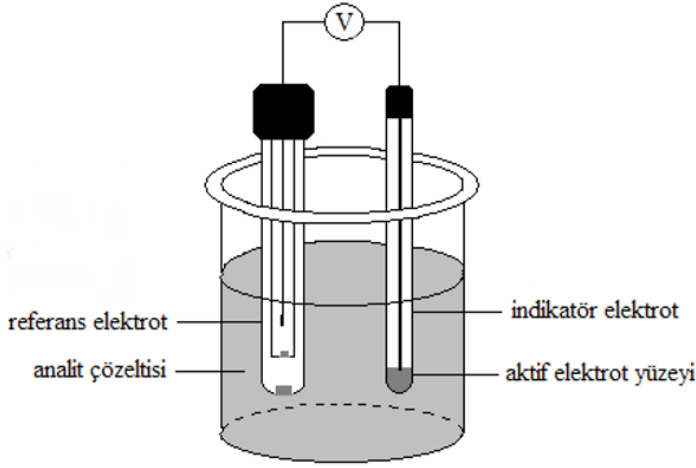
8. POTANSİYOMETRİ

8.1.Genel Bilgiler

Elektrokimyasal hücreler; redoks reaksiyonlarının oluştuğu hücrelerdir. Bu hücrelerde potansiyel oluşması için redoks reaksiyonlarına yani elektron aktarımına gereksinim vardır. Potansiyel ölçümlerinin temel alındığı bir yöntemdir. Bir karşılaştırma (referans) elektrodu ve uygun bir çalışma (indikatör) elektrodu ile oluşturulan elektrokimyasal hücrede ölçülen potansiyel değerleri kullanılarak hücrenin çözeltisindeki iyonların nicel analizine potansiyometri denir. *Potansiyometrik yöntemler bir çözeltiye daldırılan iki elektrot arasındaki pratikçe geçen akım sıfır olduğunda oluşan gerilim farkının ölçülmesi ilkesine dayanır.*

Potansiyometri, uygun bir renkli indikatörün mümkün olmadığı hallerde (Örneğin, koyu renkli veya çok seyreltik çözeltiler) de uygulanabilen elektrokimyasal bir analiz yöntemidir. Bu yöntem aynı zamanda iki veya daha farklı bileşenlerin analizinde de kullanılabilir

Potansiyometrik sistem, bir test hücresi (elektrolitik çözelti), buna bağlantılı olan indikatör elektrot (değişken potansiyel) ve referans elektrot (sabit potansiyel) ile kararlı bir potansiyometreden oluşur. Bunlara “potansiyometrik hücre elemanları” da denir. Aşağıdaki şekilde basit bir potansiyometrik sistem görülmektedir.



Basit bir potansiyometrik sistem

Elektrot potansiyelleri mutlak olarak ölçülemez ancak referans elektrodun potansiyeli ile karşılaştırılarak bulunabilir. Potansiyometrik ölçümlerde mutlaka bir referans ve bir indikatör elektrot bir araya getirilerek bir hücre oluşturulur ve aradaki potansiyel fark ölçülür. Elektrokimyasal Hücreler;

1. Galvanik Hücreler: İçerisinde kimyasal reaksiyonlar sonucunda elektrik akımı meydana gelen hücreler
2. Elektrolitik Hücreler (Elektroliz Hücreleri): Dışarıdan elektrik akımı uygulanması sonucunda içerisinde kimyasal reaksiyonların meydana geldiği hücrelerdir.

Her hücre, indirgenmenin ve yükseltgenmenin olduğu iki *yarı hücre*den meydana gelir. Yarı hücrelerin her birine elektrot adı verilir. İndirgenmenin olduğu elektrot **katot**, yükseltgenmenin olduğu elektrot ise **anot** olarak adlandırılır. Bir anot ve bir katot reaksiyonu hiçbir

zaman tek başına yürümez; bir indirgenme varsa karşılığında bir yükseltgenme veya bir yükseltgenme varsa karşılığında bir indirgenme vardır. Ancak bu şekilde bir elektron akımı doğabilir. Bir hücreden akım geçebilmesi için elektrotların dışarıdan bir metalik iletken ile birbirine bağlanmaları ve iki hücrenin içerisindeki çözeltilerin de temasta olmaları gerekir ki bunu tuz köprüsü ile sağlanır

Tuz köprüsü genellikle anyon ve kasyonu birbirine yakın hareketliliğe sahip bir elektrolitin (örneğin KCl) agar içerisine emdirilmesi ile hazırlanabilir. Uçlarından birisi bir elektrottaki diğeri ise diğeri elektrottaki çözeltiye daldırılmış olarak yerleştirilir.

Karşılaştırma (Referans) elektrotları

Potansiyometride, potansiyel ölçümleri esas olduğu için elektrotlar önemlidir. Bir potansiyel ölçümünde iki elektrot gerekir.

1.Referans elektrot: Potansiyeli analiz sırasındaki bileşim değişimlerine bağlı olmayan elektrot

2.İndikatör elektrot: Potansiyeli çözelti bileşim değişimlerine bağlı olarak değişen elektrot

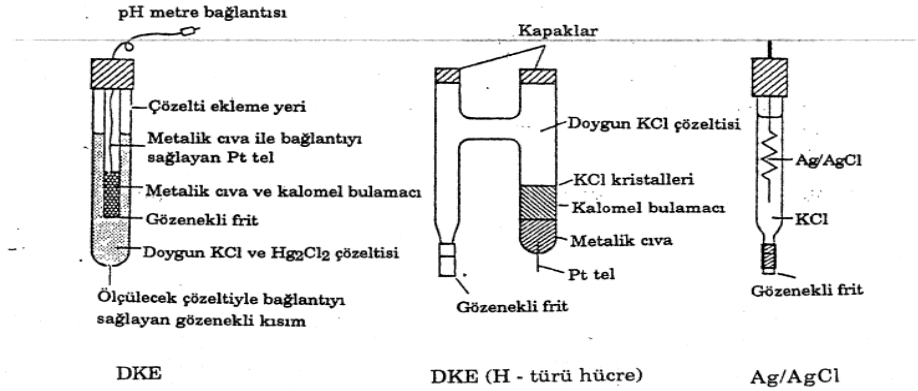
Akım okumalarında yalnızca çalışma ve referans elektrodundan oluşan sistemler özellikle yüksek dirençli çözeltilerde ohmik direnç nedeniyle sağlıklı cevap vermediğinden, akım geçişi sırasında daha güvenilir olması için üçüncü bir elektroda gereksinim vardır. Bu amaçla karşıt elektrot kullanılır. Elektrokimyasal hücrede 3 elektrot bulunması

durumunda, referans elektrot çalışma elektroduna yakın tutulur; böylece çözelti direnci azaltılmış olur.

1.Referans Elektrotlar: Birçok elektroanalitik uygulamada elektrotlardan birinin yarı hücre potansiyelinin sabit, çalışılan çözeltinin bileşiminden bağımsız olması ve değerinin bilinmesi istenir. İdeal bir referans elektrot;

- Tersinirdir ve Nerst eşitliğine uyar
- Zamanla değişmeyen bir potansiyeli vardır.
- Ufak bir akıma maruz kaldıktan sonra orijinal potansiyeline döner.
- Sıcaklık değişimi ile ufak değişim gösterir.

Kalomel ve Ag/AgCl gibi elektrotlar bu gruba örnektir



2. İndikatör elektrotlar iki grupta toplanır:

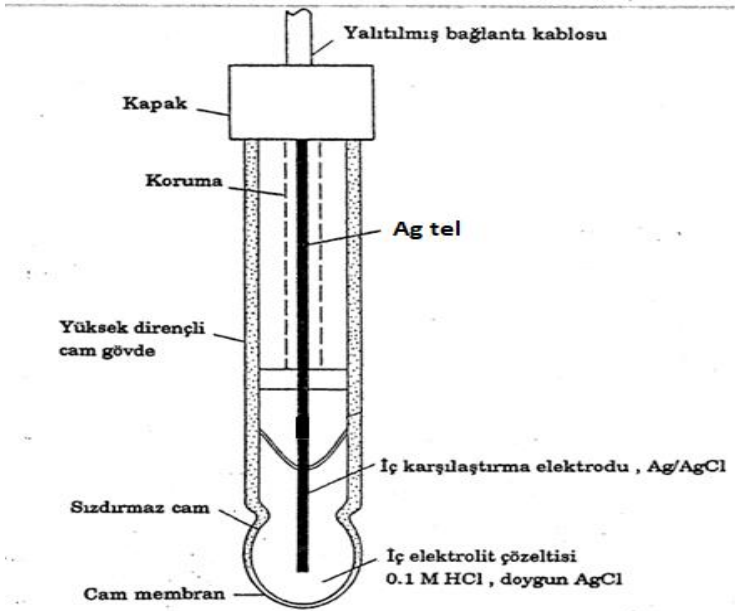
a. Metalik elektrotlar:

- ✓ Birinci dereceden elektrotlar (Gümüş-gümüş iyodür elektrodu (AgI), Gümüş-gümüş klorür elektrodu (AgCl), Cıva Elektrodu)

- ✓ İkinci dereceden elektrotlar
- ✓ İnert redoks elektrotlar

b. Membran elektrotlar; bu tipteki elektrotlara "özel" veya "iyon seçici" elektrotlar da denir.

- ✓ Sıvı-membran elektrotlar
- ✓ Cam membran pH elektrotlar
- ✓ Katı-hal veya çökelti elektrotlar
- ✓ Gaz-duyar membran elektrotlar

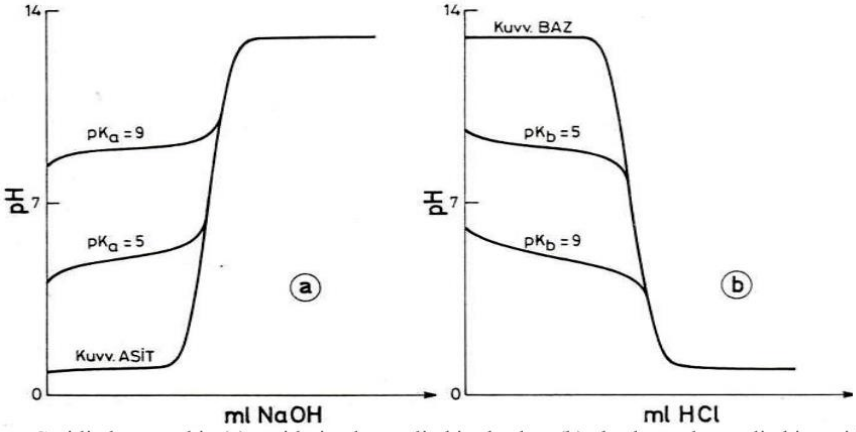


Potansiyometrik Asit-Baz Titrasyonları

Potansiyometrik asit-baz titrasyonlarında her titrant eklenmesinden sonra ölçülen potansiyel veya pH değeri eklenen titrant hacmine karşı grafiğe geçirilerek potansiyometrik titrasyon eğrisi oluşturulur. Şeklinde olan potansiyometrik titrasyon eğrisinde dönüm noktası eğrinin eğiminin en büyük olduğu noktadır. Dönüm noktasının hatasız

bir biçimde elde edilebilmesi için eşdeğerlik noktası civarındaki titrant eklenmesi çok özenli olarak yapılmalıdır. Potansiyometrik titrasyon ile doğru ve kesin sonuçlar elde edilir ve sürekli olarak bir potansiyel değişmesi ölçüldüğünden sıvı temas potansiyelinin ve aktiflik katsayısının ölçümlere etkisinin dikkate alınması gerekmez. Potansiyometrik nötralleşme titrasyonları her tip çözeltilere; asidik ve bazik renkli çözeltilere, asidik ve bazik bulanık çözeltilere (jeller dahil), asit ve baz karışımları, poliasitler ve polibazlara uygulanır. Bu metodun en büyük dezavantajı, diğer indikatörlü metotlara göre daha çok zaman almasıdır. Potansiyometrik titrasyon sudan başka çözücülerde de uygulanabilir. Sudan daha asidik olan asetik asit ve formik asit gibi çözücülerde çok zayıf bir baz olmaları nedeniyle sulu ortamda titre edilemeyen bazlar titre edilebilir. Örneğin, asetik asitte çözünen aminler yine asetik asitte hazırlanmış perklorik asit gibi kuvvetli bir asit çözeltisi ile titre edildiğinde belirgin bir titrasyon eğrisi elde edilir. Sudan daha bazik olan etilendiamin ve piridin gibi çözücülerde ise çok zayıf bir asit olmaları nedeniyle sulu ortamda titre edilemeyen asitler titre edilebilir. Örneğin, etilendiaminde çözülmüş naftol gibi bir zayıf asit yine aynı çözücüde hazırlanmış sodyum metoksit gibi kuvvetli bir baz çözeltisi ile titre edildiğinde belirgin bir dönüm noktası elde edilir. Asit-baz titrasyonlarında yaygın olarak kullanılan iyon seçici elektrot cam elektrottur. Bu titrasyonlarda eşdeğerlik noktasında pH değerinde birdenbire büyük bir değişme olur. Asidin veya bazın kuvveti azaldıkça yani pK_a veya pK_b değerleri arttıkça dönüm noktasında gözlenen pH değişmesinin büyüklüğü ve keskinliği azalır. Aynı durum kullanılan titrant derişiminin azaldığı zaman ve zayıf bir asidin kuvvetli bir baz

yerine zayıf bir bazla titre edildiğinde de gözlenir. Aşağıdaki şekilde çeşitli kuvvetteki asitlerin bir kuvvetli bazla ve çeşitli kuvvetteki bazların bir kuvvetli asitle titre edildiklerinde elde edilen titrasyon eğrileri görülmektedir. Potansiyometrik olarak bulunan dönüm noktaları, indikatör kullanılan titrasyonlardan daha doğru sonuç verir.



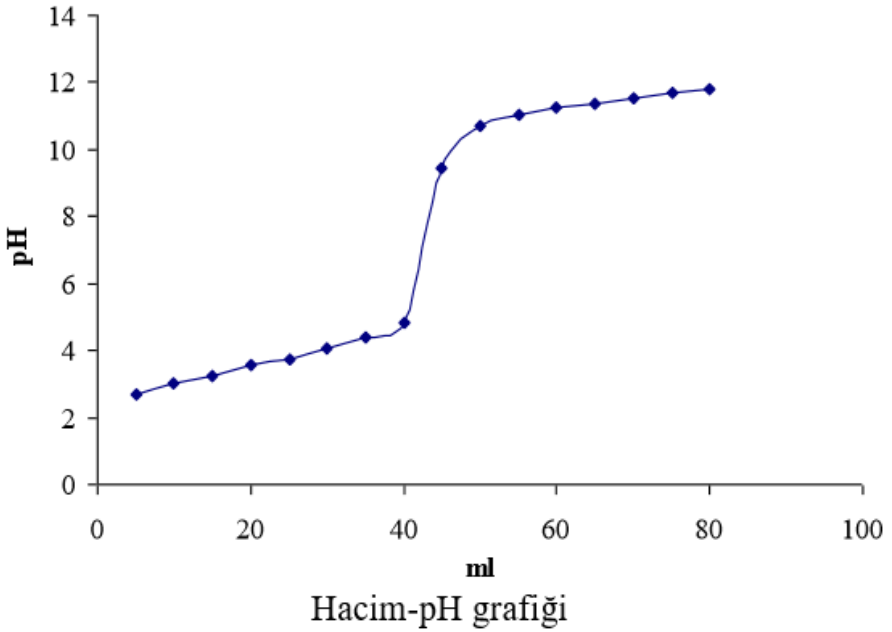
Çeşitli kuvvetteki (a) asitlerin kuvvetli bir bazla, (b) bazların kuvvetli bir asitle titrasyonunda elde edilen potansiyometrik titrasyon eğrileri

Nötralleşme titrasyonlarında kuvvetli asitler için derişim 3×10^{-4} ve daha büyük, zayıf asitler için ise derişim ile asitlik sabiti çarpımı 10^{-7} ve daha büyük olduğu zaman analiz yapılabilir. Titrasyon eğrilerinden görüldüğü gibi, kuvvetli asit veya bazların titrasyon eğrilerinin dönüm noktası pH değeri yaklaşık 7'dir. Zayıf asitlerin titrasyonunda elde edilecek dönüm noktası pH değeri 7'den büyük, zayıf bazların titrasyonunda elde edilecek dönüm noktası pH değeri ise 7'den küçüktür. Potansiyometrik titrasyon ayıracın her ilâvesinden sonra potansiyel ölçülmesi üzerine kurulmuştur. Mekanik bir karıştırıcı ile karıştırılan çözeltiliye ayraç başlangıçta fazla eklenir. Dönüm noktasına doğru azaltılır. Dönüm noktasına yaklaşıldığı, ölçülen potansiyelin

değişme miktarında anlaşılır. Dönüm noktasını kesin olarak bulabilmek için titrasyona dönüm noktasının ötesinde de daha bir süre devam edilir. Titrasyonun dönüm noktası aşağıda gösterilen üç tür grafik çizilerek belirlenir:

- 1) Titrant hacmine karşı pH grafiği,
- 2) Titrant hacmine karşı $d(\text{pH})/dV$ grafiği,
- 3) Titrant hacmine karşı $d_2(\text{pH})/dV_2$ grafiği.

İlk metotta, harcanan titrantın mL hacmine karşılık okunan potansiyel farkı veya pH grafiği (mL-E veya mL-pH) çizilir. Eğrinin dik olarak yükseldiği kısmın tam ortası bulunur. Buradan mL eksenine indirilen dikmenin bu eksenini kestiği nokta titrasyon için harcanan titrantın hacmini verir.



8.2.Deneysel Kısım

Kullanılan Çözeltiler

0,1 M HCl

0,1 M NaOH (titrant)

0,1 M CH₃COOH

Analizlenecek Örnek (Bilinmeyen derişimlerde HCl ve CH₃COOH karışımı)

Deneğin yapılışı: 20 mL 0,1 M HCl çözeltisini 0,1 M NaOH çözeltisiyle titre edilir. Titrasyon sırasında her 2 mL NaOH ilâvesinden sonra çözeltiyi iyice karıştırılır ve pH'ı ölçülür. Dönüm noktası yakınlarında her 0,5 mL NaOH ilâvesinden sonra ölçüm alınarak verilerdeki tablo tamamlanır. Aynı işlem 20 mL 0,1 M CH₃COOH için tekrar edilir. Daha sonra derişimi bilinmeyen HCl ve CH₃COOH içeren örneği 1'er mL NaOH çözeltisi ilâve edilerek titre edilir ve pH'ları ölçülür.

Sonuçların Hesaplanması Tablodaki verilerden HCl, CH₃COOH ve HCl + CH₃COOH için; V_{NaOH} - pH grafiğini çiziniz. Her grafikten titrasyon dönüm noktalarını ve karışımdaki asitlerin derişimlerini M olarak bulunuz.

9. İLETKENLİK ÖLÇÜMÜYLE NÖTRALLEŞME TİTRASYONLARI

9.1. Genel Bilgiler

İletkenlik (L) Isı, elektrik ve buna benzer enerji türlerinin bir yerden başka yere taşınabilme yeteneği olarak tanımlanır. Elektriksel iletkenlik iki kısımda incelenebilir.

1. Metalik İletkenlik: Elektronların metal içerisindeki hareketlerinden ileri gelen iletkenliktir. Bu tür iletkenlerde iletim sırasında ve sonunda iletkenin kimyasal özelliğinde bir değişme olmaz.

2. Elektrolitik İletkenlik: İyonik yapıdaki maddelerin polar bir çözücüde çözünmesiyle oluşan iyonlar vasıtasıyla elektrik akımının iletilmesine denir. Bu tür iletimde elektrotlarda bazı reaksiyonlar meydana gelir ve iletim sonunda elektrotlar arasında bir madde taşınması olduğu gözlenir. Bu tür iletkenlerde sıcaklıkla iletkenlik artar.

Elektrolit: suda çözüldüğü zaman iyonlarına ayrılan ve elektriği ileten maddelere elektrolit denir.

Kuvvetli elektrolit: Suda tamamen iyonlaşan bileşikler

Zayıf Elektrolit: Suda iyonlarına kısmen ayrılan bileşikler.

Elektrolit olmayan çözeltiler: Suda çözüldüğü zaman iyonlarına ayrılamayıp sadece moleküllerine ayrılan kovalent yapıli bileşiklerin suda çözünmeleri ile oluşan çözeltiler denir.



Elektrolitik iletkenlik (Çözeltilerin elektriksel iletkenliği):

- ✓ çözeltideki iyonların sayısına,
- ✓ büyüklüğüne,
- ✓ yüküne,
- ✓ İyonun taşıma katsayısına,
- ✓ çözücü viskozitesine
- ✓ ortamın dielektrik sabitine bağlıdır.

Öz İletkenlik (L_s): 1 cm³ (1 cm uzunluk ve 1 cm² kesitinde) maddenin karşılıklı yüzeyleri arasındaki iletkenliğe o maddenin öz iletkenliği denir. Bir çözeltinin herhangi bir sıcaklıktaki öz iletkenliği, sadece o çözeltideki iyonların sayısına bağlıdır. Elektrolitik çözelti seyreltilecek olursa her mL çözeltideki iyonların sayısı azalacağından öz iletkenliğin azalması beklenir. Fakat bazı durumlarda seyrelme ile iletkenliğin arttığı görülebilir. Bu durum kuvvetli elektrolitlerde iyonlar arası etkileşiminin azalması, zayıf elektrolitlerde ise seyrelmeyle iyonlaşmanın artması şeklinde açıklanabilir.

Eşdeğer İletkenlik (Le): Birbirlerinden 1 cm uzaklıkta olan iki elektrot arasında bir eşdeğer gram maddenin çözünmesiyle oluşan çözeltinin gösterdiği iletkenliğe o maddenin eşdeğer iletkenliği denir. Kuvvetli elektrolitlerde seyrelme arttıkça eşdeğer iletkenlik artar. Bu artış belli bir seyrelmeden sonra bir sınır değerine erişir. Bu sınır değere sonsuz seyrelmedeki eşdeğer iletkenlik denir.

Kesiti A, uzunluğu l olan bir maddenin iletkenliği;

$L = L_s \cdot A/l$ eşitliği ile verilir.

İletkenlik direncin tersi olduğu için birimi ohm^{-1} dir.

İletkenlik ölçümleri Wheatstone köprüsü temeline dayanan kondüktometre ile yapılır. Wheatstone köprüsünde bilinmeyen direnç yerine bir iletkenlik hücresi bağlanır ve hücre elektrolit ile doldurularak çözelti direnci ölçülür. Sonra bunun tersi alınarak iletkenlik bulunur. Bu metot geliştirilerek kondüktometreler yapılmıştır. Bu kondüktometrelerin skalasından doğrudan iletkenlik okunur.

OHM YASASI

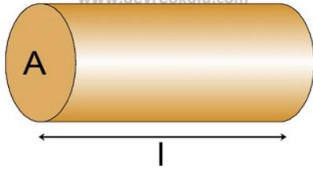
Elektrolitik çözeltide akım(I)-gerilim –(v) ilişkisi Ohm kanunu ile verilir. Geçen akımı ile uygulanan potansiyel arasında

$$V = I.R$$

bağıntısı vardır. Bu bağıntı ohm yasasının matematiksel ifadesidir. Bağıntıdaki R katsayısına direnç denir ve birimi ohm (Ω) dur. R direncinin tersine elektrik iletimi adı verilmektedir. Buna göre direnç

azaldıkça elektrik iletimi artmaktadır. Elektrik iletimi birimi **siemens** olarak adlandırılmış olup $S=\Omega^{-1}$ olarak yazılır.

Şekildeki gibi A kesit alanına, l uzunluğuna ve ρ öz direncine sahip bir maddenin direnci,



$$R=\rho(l/A)$$

formülüyle bulunur. Direnç yalnızca iletkenin türüne, uzunluğuna ve kesitine bağlı olarak değişir.

Özdirenç(ρ) : 1,00 cm³ iletkenin direncidir. Birimi: $\Omega.m$ dir.

Öziletkenlik (κ): Özdirencin çarpmaya göre tersidir. **K** ile gösterilir ve birimi Siemens/metre (S/m)'dir. Öziletkenliğin yüksek olması, maddenin elektrik akımına düşük miktarda direnç gösterdiği anlamına gelir. İyi bir iletken olan bakırın öziletkenliği yüksek, yalıtkan bir madde olan camın öziletkenliği düşüktür.

Molar iletkenlik (Λ): Aralarındaki uzaklık 1 m olan iki elektrot arasında bulunan ve hacmi ne olursa olsun 1 mol elektrolit içeren çözeltinin toplam iletkenliğidir. Birimi: $S m^{-1}mol^{-1}$ dir.

$$\Lambda = K/c$$

Eşdeğer iletkenlik (Λ_e): Birbirinden 1 cm uzaklıktaki iki elektrot arasında bulunan 1 eşdeğer gram maddenin iletkenliği olarak tarif edilir.

$$\Lambda_e = 1000 / c \cdot \kappa \quad (\text{C: çözeltilinin normalitesi})$$

Eşdeğer iletkenlik seyrelme ile artar. Bu artış belirli bir seyrelmeden sonra bir sınır değere ulaşır. Bu değere sonsuz seyrelmede eşdeğer iletkenlik denir ve Λ_∞ veya Λ_0 ile gösterilir. Kuvvetli elektrolitlerde Λ_0 değeri ekstropolasyon ile bulunur. Zayıf elektrolitlerde ise iyonların sonsuz seyrelmedeki eşdeğer iletkenliklerinden hesaplanır.

$$\Lambda_0 = \Lambda_0^+ + \Lambda_0^-$$

Λ_0^+ sonsuz seyrelmede katyonun iletkenliği; Λ_0^- sonsuz seyrelmede anyonun iletkenliği

Çeşitli iyonların 25°C da sudaki sonsuz seyrelmedeki eşdeğer iletkenlikleri Tablo 9.1. de verilmiştir.

Tablo 9.1. Bazı iyonların 25°C da sudaki sonsuz seyrelmedeki eşdeğer iletkenlikleri

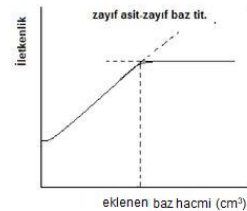
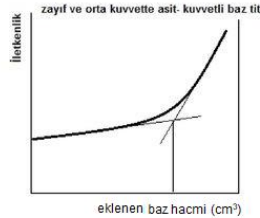
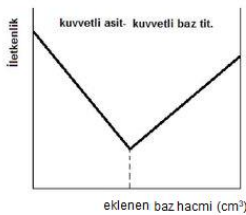
Katyon	λ_0^+	Anyon	λ_0^-
H ₃ O ⁺	349.8	OH ⁻	198
Li ⁺	38.7	Cl ⁻	76.3
Na ⁺	50.1	Br ⁻	78.4
K ⁺	73.5	I ⁻	76.8
NH ₄ ⁺	73.4	NO ₃ ⁻	71.4
Ag ⁺	61.9	ClO ₄ ⁻	68.0
(1/2)Mg ²⁺	53.1	C ₂ H ₃ O ₂ ⁻	40.9
(1/2)Ca ²⁺	59.5	(1/2)SO ₄ ²⁻	79.8
(1/2)Ba ²⁺	63.6	(1/2)CO ₃ ²⁻	70
(1/2)Pb ²⁺	73	(1/2)C ₂ O ₄ ²⁻	24
(1/3)Fe ³⁺	68	(1/4)Fe(CN) ₆ ⁴⁻	110.5
(1/3)La ³⁺	69.6		

İletkenlik ölçümlerinin kimyada çok geniş uygulama alanları vardır. Bunlardan bazıları şunlardır:

1. Güç çözünen tuzların çözünürlüklerinin saptanması
2. Asitlerin ayrışma sabitlerinin bulunması
3. Çökeltme ve yer değiştirme reaksiyonlarının izlenmesi
4. Reaksiyon hızlarının incelenmesi
5. Nötralleşme titrasyonları

İletkenlik ölçümüyle nötralleşme titrasyonları

Tüm nötralleşme titrasyonları iletkenlik ölçümüyle izlenebilmektedir. İletkenlik titrasyonlarının dayandığı ilke titrasyon süresince ortamdaki iyonik hareketliliğin değişimidir. Örneğin kuvvetli bir asidin bir bazla titrasyonunu ele alalım. Başlangıçta ortamdaki proton nedeni ile çözeltinin iletkenliği fazladır. Eklenen titranttan gelen OH^- iyonları ortamdaki protonu bağlayarak su oluşturur. Bu nedenle iletkenlik dönüm noktasına kadar azalır. Dönüm noktasından sonra ortamda bulunan OH^- nedeniyle iletkenlik tekrar artar. Bu iki doğrunun kesiştiği nokta dönüm noktasını gösterir.



9.2.Deneysel kısım

Kullanılan Çözeltiler:

0.02 M HCl

0.02 M CH₃COOH

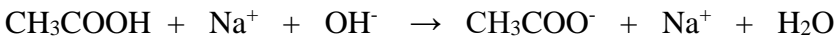
0,2 M NaOH

HCl'in NaOH ile Titrasyonu



250 mL'lik bir beher alınır ve içine 50 mL 0,02 M HCl çözeltisini konur. Bürete 0,02M NaOH çözeltisini doldurulur ve beherin üzerine yerleştirilir. Bazı ilâve etmeden önce iletkenlik ölçüm probu dikkatlice çözeltiliye daldırarak başlangıç iletkenliği not edilir. Daha sonra damla damla baz ilâve ederek iletkenlik değerlerini her 1 mL ilâvesi sonrasında not edilir.

CH₃COOH'in NaOH ile Titrasyonu



250 mL'lik bir beher alın ve içine 50 mL 0,02 M CH₃COOH çözeltisini eklenir. Bürete 0,02 M NaOH çözeltisini doldurulur ve beherin üzerine yerleştirilir. Bazı ilâve etmeden önce iletkenlik ölçüm probunu dikkatlice çözeltiliye daldırarak başlangıç iletkenliği not edilir. Daha sonra damla damla baz ilâve ederek iletkenlik değerlerini her 1 mL ilâvesi sonrasında not edilir.

Sonuçların Hesaplanması

1. Veriler tablosunu doldurarak HCl ve CH₃COOH için V_{NaOH}-L grafiklerini çiziniz.
2. Her grafikten titrasyonun dönüm noktasını bulun.

Veriler			
HCl titrasyonu		CH ₃ COOH titrasyonu	
V _{NaOH} (mL)	İletkenlik	V _{NaOH} (mL)	İletkenlik

10. TERMAL ANALİZ YÖNTEMLERİ

10.1. Genel Bilgiler

Termal Analiz (Prensip): Maddeye kontrollü sıcaklık uygulandığında, maddenin ve/veya reaksiyon ürünlerinin fiziksel özelliklerinin (kütle, iletkenlik, manyetik özellikler gibi) sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçüldüğü yöntemlerdir.

Bu yöntemler genel olarak polimer, ilaç, kil ve mineraller, metaller ve alaşımlar gibi çok çeşitli endüstri ürünlerinin hem kalite kontrol hem de araştırma çalışmalarında kullanılmaktadır.

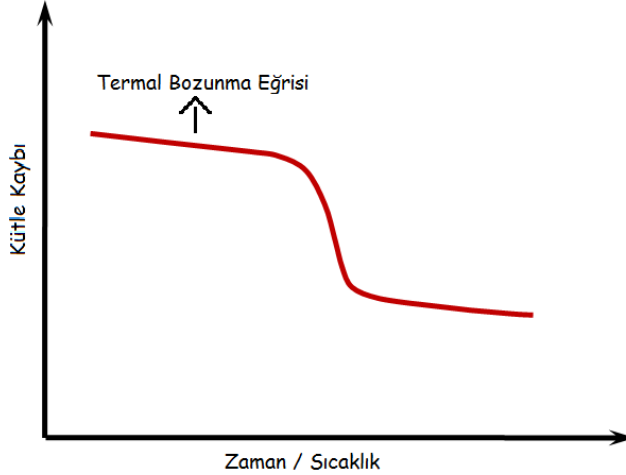
Termal analiz yöntemleri içinden, numune hakkında fiziksel bilgiden ziyade kimyasal bilgi veren üç yöntem üzerinde durulacaktır. Bu yöntemler;

1. Termogravimetri (TG), ölçülen büyüklük: kütle
2. Diferansiyel Termal Analiz (DTA), ölçülen büyüklük: sıcaklık
3. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC), ölçülen büyüklük: ısı

10.1.1. Termogravimetrik analiz (TGA)

Kontrollü bir atmosferde (programlı olarak sıcaklığın artırıldığı bir ortamda) numune kütleindeki değişikliğin, sıcaklığın veya zamanın bir fonksiyonu olarak incelendiği yöntemdir.

Termal Bozunma Eğrisi (Termogram): Değişen sıcaklığa veya zamana karşı, kütle veya kütle yüzdesinin grafiğe geçirilmesiyle elde edilen eğridir.



Bu yöntemde, çalışılan maddenin, *ısıl olarak kütle değişimine* uğraması gerekir. Bu değişiklik kütle kaybı (örneğin suyun uzaklaşması) olabileceği gibi kütle artışı da (örneğin metalden → metal oksit oluşumu, O₂'li ortam) olabilir.

Yapılan ısı işlem sonucunda yapısında değişiklik olan her maddenin tayinini yapmak mümkün olmayabilir. Maddenin ısı etkisi ile parçalanma ihtimali vardır.

Cihazın Parçaları

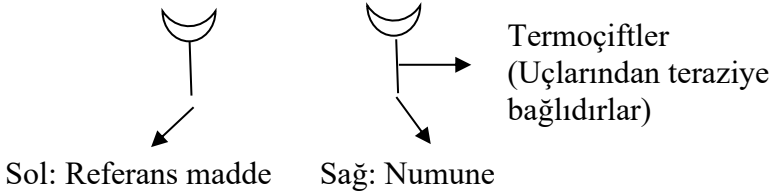
1. Duyarlı bir analitik terazi

Fırından izole edilmiş duyarlı bir analitik terazi söz konusudur. Terazi sığağa maruz kalırsa kalibrasyonu bozulabilir.

Numune miktarı 1-50 mg aralığında olabilir.

Fırın üst kısmında, terazi ise altta yani cihazın iç kısmında yer alır.

Cihaz açıldığında termoçiftler görülür.



2. Fırın

Numune, panların (terazi kefi gibi düşünülebilir) içine yerleştirilir (numune miktarı 5 mg'ı geçmemelidir). Çoğunlukla fırınların sıcaklık aralığı; oda sıcaklığı ile 1500 °C arasındadır.

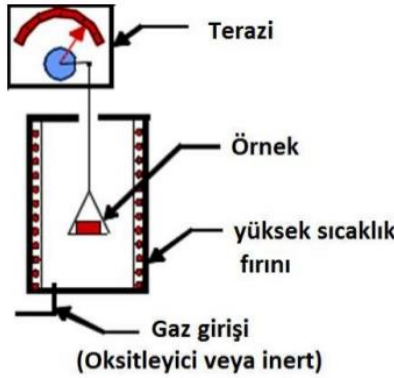
Alüminyum panlar 600 °C'ye kadar dayanıklıdır. Daha yüksek sıcaklıklarda çalışılacaksa platin panlar kullanılmalıdır.

Panın içine numune yerleştirildikten sonra cihaz kapatılır ve bilgisayar yardımı ile bir metot tanımlanır. Panların alt kısmındaki sıcaklık ölçülür yani numunenin tam içindeki sıcaklık alınamaz. Cihaz ile bilgisayar arasındaki parça bu düzeltmeyi yapar ve bilgisayara aktarır.

3. İnerit Gaz Atmosferi Temin Etme Sistemi

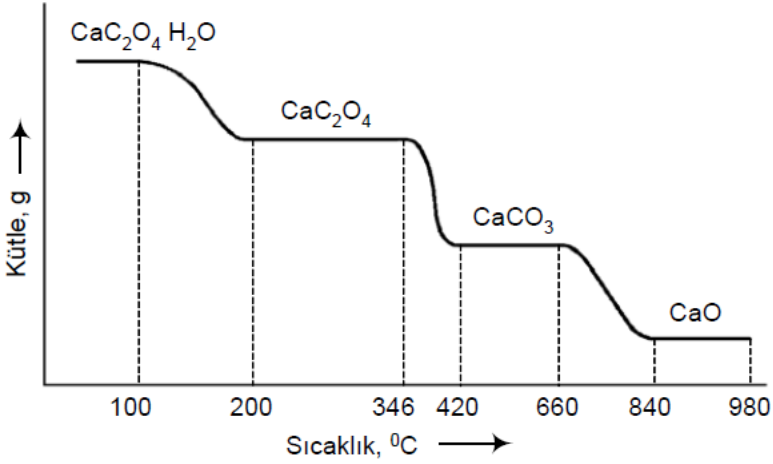
4. Cihaz Kontrolü ve Veri Değerlendirmesi için Mikroişlemci

Termogravimetrik Analiz (TGA)



* Termogravimetrik yöntemden elde edilen bilgiler, DTA ve DSC'den elde edilenlere oranla daha sınırlı olup, bunun başlıca nedeni sıcaklık değişiminin, analitin kütleinde bir değişim oluşturması gerektirmesidir. Bu nedenle termogravimetrik yöntemler büyük ölçüde *bozunma ve yükseltgenme reaksiyonları, buharlaşma, süblimleşme ve desorpsiyon* gibi fiziksel işlemlerle sınırlandırılır.

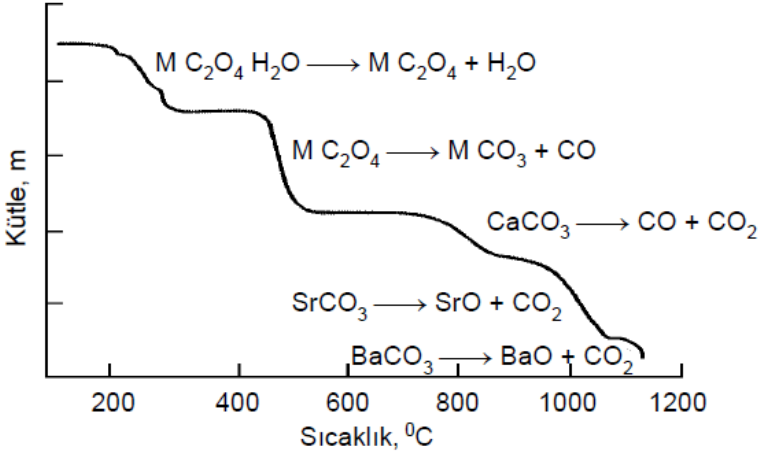
* Şekil 10.1’de saf $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ’nun, $5,0 \text{ }^\circ\text{C}/\text{dak.}$ hızla ısıtılması sonucunda elde edilen termogramı verilmiştir. Yatay bölgeler, üzerlerinde belirtilen kalsiyum bileşiklerinin kararlı olduğu sıcaklık aralıklarını gösterir. Görüldüğü gibi, bir maddenin gravimetrik tayininde tartılan saf ağırlığın maddenin hangi yapısı olduğunun tanımlanması termogravimetrik yöntemle saptanabilir.



Şekil 10.1 $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ’nun bozunma termogramı

Termogravimetrenin kantitatif analizlere uygulanmasına bir örnek olarak, Ca(II) , Sr(II) ve Ba(II) iyon karışımının analizi verilebilir (Şekil 10.2). Başlangıçta üç iyon da monohidrat okzalatlari halinde çöktürülür. $250\text{-}260 \text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıklara gelindiğinde, susuz CaC_2O_4 , SrC_2O_4 ve BaC_2O_4 bileşikleri oluşur, $560\text{-}520 \text{ }^\circ\text{C}$ ’lere ulaşıldığında ise bu bileşikler CO vererek karbonatlarına dönüşür. Bundan sonra önce CaCO_3 dan, daha sonra da SrCO_3 dan CO_2 çıkışıyla CaO ve SrO

meydana gelir. Termogramdan, örnekteki Ca, Sr ve Ba elementlerinin miktarları hesaplanabilir.

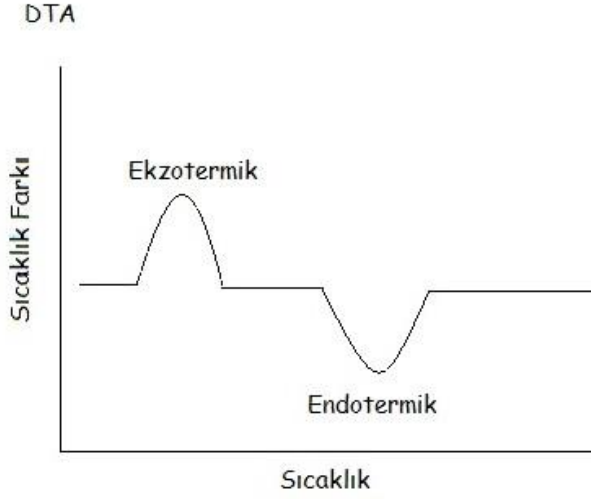


Şekil 10.2 $CaC_2O_4 \cdot H_2O$, $SrC_2O_4 \cdot H_2O$ ve $BaC_2O_4 \cdot H_2O$ 'nun bozunmaları

10.1.2. Diferansiyel Termal Analiz (DTA)

Numune ve referans madde arasındaki sıcaklık farkı, uygulanan sıcaklığın fonksiyonu olarak incelenir.

Numunenin sıcaklığı referansın sıcaklığından çıkartılır ve bu fark artan sıcaklığa karşı grafiğe geçirilir. Burada görülen pikler endotermik ya da ekzotermik olabilir.



Düz giden bir pik birden düşüğe geçebilir ve bu orada endotermik bir değişiklik olduğunu gösterir. Düz giden bir pik birden yükselişe de geçebilir ve bu da orada ekzotermik bir değişiklik olduğunu gösterir.

Endotermik (ısı alan) → Su kaybetme (dehidratasyon), faz değişimi, gaz atmosferinde indirgenme ve bozunma,

Ekzotermik (ısı veren) → Polimerleşme (genellikle ekzotermiktir), faz değişimi, katalitik reaksiyonlar, hava veya O₂ atmosferinde yükseltgenme

10.1.3. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)

Numune ve referansa ait ısı akışı arasındaki farkı (kontrollü bir sıcaklık programı uygulayarak) sıcaklığın fonksiyonu olarak inceleyen termal yöntemdir.

□ DTA sıcaklık farkını, DSC ise ısı (enerji) farkını ölçer

□ Referans madde ve numunenin her ikisi de ısıtırken sıcaklık farkı nasıl ölçülür?

Isınma sırasında bir noktaya kadar sıcaklık artar. Daha sonra bir noktada numune erimeye başlar. Erime sırasında numunenin sıcaklığı değişmeyip sabit kalırken, referansın sıcaklığı artar.

DSC cihazlarının DTA cihazlarından farkı; cihazın örnek ve standart maddenin konulduğu bölmelerinin hemen altında, hem sıcaklık farkını ölçen birer termoçift hem de birer tane elektrikli mikro ısıtıcı bulunur. Bu elektrikli ısıtıcı, sıcaklığı düşük olan bölmede, sıcaklık düştüğü andan itibaren çalışmaya başlar ve iki bölme arasında sıcaklık farkı kalmayınca ısıtmaya son verir. Bu esnada geçen akım şiddeti ve gerilim belli olduğundan, bölmeye akan ısı bellidir ve bunu cihaz sinyal olarak kaydeder. Bu şekilde fark ölçülür.

10.2. Deneysel Kısım

Kullanılacak Cihaz: TGA

Kimyasal madde ve malzemeler: $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$ (5 mg)

Deney numunesi, sabit ısıtma hızında ısıtılır ve kütle değişimi sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçülüp kaydedilir. Alternatif olarak, numunenin, uygun bir sabit sıcaklıkta, belli bir zaman aralığında kütle değişimi zamanın bir fonksiyonu şeklinde ölçülüp kaydedilir.

$\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$ 'ın TGA termogramı üzerinde kütle kayıplarını teorik ve deneysel olarak gösteriniz.

Veriler

<u>Sıcaklık (°C)</u>	<u>Kütle (mg)</u>

KAYNAKLAR

Ankara Üniversitesi Açık Ders Malzemeleri, Ders Notları.

Bauer, H.H., Christian, G.D., O'Reilly, J.E., "Instrumental Analysis"
Allyn and Bacon Inc., Boston, 1978.

Ewing, G.E., "Instrumental Methods of Chemical Analysis", McGraw-Hill Book Comp., N.Y., 1975

Gazi Üniversitesi, Fen Fakültesi Kimya Bölümü, Analitik Kimya
Anabilim Dalı, Enstrümantal Analiz Laboratuvarı Deney Föyü,
2002, Ankara(2.Baskı).

Gündüz, T., "İnstrümantal Analiz", Gazi Kitabevi, Ankara, 2004.

Hacettepe Üniversitesi, Fen Fakültesi Kimya Bölümü, Analitik Kimya
Anabilim Dalı, Enstrümantal Analiz Laboratuvarı Deney Föyü,
Ankara.

Hitit Üniversitesi, Eğitim Uygulama ve Araştırma Merkezi Ders Notları

<http://akimya.pharmacy.ankara.edu.tr>

http://besergil.cbu.edu.tr/3_nmr_yapi_analizi_2.pdf

http://besergil.cbu.edu.tr/eak_2_2_indikator.pdf

<http://bilsenbesergil.blogspot.com/>

<http://w3.balikesir.edu.tr/~hnamli/oya/nmr/c13/cnmr1.php>

<http://www.kimyaders.com/>

https://abs.mehmetakif.edu.tr/upload/1127_904_dosya.pdf

<https://kontrolotomasyon.wordpress.com/>

[https://sedatture.files.wordpress.com/2014/03/organik-kromatog-
deney-3.pdf](https://sedatture.files.wordpress.com/2014/03/organik-kromatog-deney-3.pdf)

<https://slideplayer.biz.tr/slide/13508724/>

<https://slideplayer.biz.tr/slide/1911396/>

<https://slideplayer.biz.tr/slide/9316372/>

<https://www.slideshare.net/iuslu/termik-analiz-yntemleri-62142161>

Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Fakültesi Kimya Bölümü, Analitik Kimya Anabilim Dalı, Enstrümantal Analiz Laboratuvarı Deney Föyü,2019.

Karadeniz Teknik Üniversitesi,Fen Fakültesi, Kimya Bölümü,Analitik Kimya Anabilim Dalı, Nitel ve Nicel Analiz Laboratuvar Uygulamaları, 2017,Trabzon.

NY. Yıldız, A. ve Genç, Ö. Enstrümantal Analiz, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, A- 64, 1993.

Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Akademik Veri Yönetim Sistemi, Ders Notları

Principles of Instrumental Analysis, D.A.Skoog, F.J. Holler, S.R. Crouch, sixth Ed. Thomson Brooks/Cole 2007.

Silverstein, R.M., Bassler, G.C., Morrill, T.C.,”Spectrometric Identification of Organic Compounds”, John Wiley and Sons, New York (5.baskı) , 1991

Skoog, D.A. ve Leary, J.J., “Principles of Instrumental Analysis”,4th edition, Saunders College Publishing , 1992.

Şener B., Orbey, M.T., Temizer A.”Modern Analiz Yöntemleri”, Ankara, 1986,

T.C. Millî Eğitim Bakanlığı, Kimya Teknolojisi, Eğitim Modülü, Potansiyometre, 524k10327, Ankara, 2012

Willard, H. H., Merritt, L. L., Jr., Dean, J.A., Setle, F. A., Jr.” Instrumental Methods of Analysis”, Wadsworth, (7.baskı) , 1988.

Yıldız, A. ve Genç, Ö., 'Enstrümental Analiz', Hacettepe Üniversitesi
Yayımları, A-64, 1993.



ISBN: 978-625-7897-97-6