

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
ECZACILIK FAKÜLTESİ
ANALİTİK KİMYA ANABİLİM DALI

ANALİTİK KİMYA PRATİKLERİ

M.Tevfik ORBEY
Nilgün GÜNDEN GÖĞER
Nusret ERTAŞ
Şebnem YILMAZ
Aysel BERKKAN
Hasan BASAN
Eda ŞATANA
Orkun ALP

İÇİNDEKİLER

GİRİŞ	1
TERİMLER – İŞLEMLER	1
Analitik Reaksiyon	1
Çözelti	2
Derişim ifadeleri	2
Yüzde Derişim	2
Molar Derişim	2
Molal Derişim	2
Normal Derişim	2
Çökelek	2
Çöktürme	2
Isıtma	4
Buharlaştırma	5
Distile Su	5
İYONLAŞMA OLAYI VE SONUÇLARI	5
Kuvvetli ve Zayıf Elektrolitler	7
Kütleler Etkisi Yasası	7
Suyun İyonlaşması	8
Asit ve Baz	9
pH Kavramı	9
Le Chatelier İlkesi	10
Tampon Kavramı	10
LABORATUVARDA UYULMASI GEREKEN KURALLAR	11
GÜVENLİK ÖNLEMLERİ	12
KALİTATİF ANALİTİK KİMYA PRATİKLERİ	13
İLK ANYONLAR	13
Cl ⁻ (KLORÜR İYONU)	13
PO ₄ ⁻³ (FOSFAT İYONU)	14
CO ₃ ⁻² (KARBONAT İYONU)	14
NO ₃ ⁻ (NİTRAT İYONU)	15
SO ₄ ⁻² (ŞÜLFAT İYONU)	15
GRUP 5 KATYONLARI	15
NH ₄ ⁺ (AMONYUM İYONU)	16
Mg ⁺² (MAGNEZYUM İYONU)	16
Na ⁺ (SODYUM İYONU)	17
K ⁺ (POTASYUM İYONU)	17
GRUP 4 KATYONLARI	18
Ba ⁺² (BARYUM İYONU)	18
Ca ⁺² (KALSİYUM İYONU)	19
Sr ⁺² (STRONSIYUM İYONU)	20
Soda Ekstraktı	21
Grup 4 katyonları Şematik Analizi	22
Grup 4 Analizinin Dayandığı Temeller	23
GRUP 3 KATYONLARI	25
Al ⁺³ (ALÜMİNYUM İYONU)	25
Fe ⁺² (DEMİR II İYONU)	26
Fe ⁺³ (DEMİR III İYONU)	27
Mn ⁺² (MANGAN İYONU)	27
Co ⁺² (KOBALT İYONU)	28
Ni ⁺² (NİKEL İYONU)	29
Zn ⁺² (ÇİNKO İYONU)	30
Cr ⁺³ (KROM İYONU)	31
Grup 3 Katyonları Şematik Analizi	31
Grup 3 Analizinin Dayandığı Temeller	35
GRUP 2 KATYONLARI	36

Cu ⁺² (BAKIR İYONU)	36
Cd ⁺² (KADMIYUM İYONU)	37
Hg ⁺² (CIVA II İYONU)	38
Bi ⁺³ (BİZMUT İYONU)	39
Sn ⁺² (KALAY II İYONU)	40
Sn ⁺⁴ (KALAY IV İYONU)	40
As ⁺³ (ARSENİK III İYONU, ARSENİT)	41
As ⁺⁵ (ARSENİK V İYONU, ARSENAT)	41
Sb ⁺³ (ANTİMON III İYONU)	42
Sb ⁺⁵ (ANTİMON V İYONU)	42
Grup 2 Katyonlarının Alt Graplara Ayrılması	43
Grup 2A Katyonları Şematik Analizi	45
Grup 2B Katyonları Şematik Analizi	47
Grup 2 Analizinin Dayandığı Temeller	48
GRUP 1 KATYONLARI	49
Ag ⁺ (GÜMÜŞ İYONU)	49
Pb ⁺² (KURŞUN II İYONU)	50
Hg ₂ ⁺² (CIVA I İYONU)	51
Grup 1 Katyonları Şematik Analizi	52
KANTİTATİF ANALİTİK KİMYA PRATİKLERİ	55
TİTRİMETRİK ANALİZ YÖNTEMLERİ	55
Kantitatif Reaksiyonun Özellikleri	58
NÖTRALİZASYON TİTRASYONLARI	59
Standart Çözelti	59
Primer Standart Madde	59
Sekonder Standart	59
Nötralizasyon Titrasyonlarında Kullanılan İndikatörler	60
Volumetrik Kapların Ayarlanması	60
Cam Malzemenin Temizlenmesi	61
Yıkama Çözeltisinin Hazırlanması	61
SONUÇLARIN İSTATİSTİKSEL DEĞERLENDİRİLMESİ	63
Standart Çözeltilerin Hazırlanması ve Ayarlanması	65
Sıvı Stok Çözeltiden Hareketle Standart Çözelti Hazırlanması	65
Katı Maddeden Hareketle Standart Çözelti Hazırlanması	67
ASİRİN MİKTAR TAYİNİ	69
BORİK ASİT (H ₃ BO ₃) MİKTAR TAYİNİ	70
KALSİYUM KARBONAT (CaCO ₃) MİKTAR TAYİNİ	71
ASETİK ASİT (CH ₃ COOH) MİKTAR TAYİNİ	72
ARJANTİMETRİ	73
Mohr Yöntemi	73
Volhard Yöntemi	75
Charpentier-Volhard Yöntemi	75
Fajans Yöntemi	76
0,1 M Gümüş Nitrat Çözeltisinin Hazırlanması	77
0,1 M Amonyum Tiyosiyanat (NH ₄ SCN) Çözeltisinin Hazırlanması	77
ARJANTİMETRİ UYGULAMALARI	78
Mohr Yöntemi	78
Fajans Yöntemi	79
Charpentier-Volhard Yöntemi	80
KOMPLEKSOMETRİK TİTRASYONLAR	81
EDTA Kompleks Oluşumu Reaksiyonları	81
Kompleksometrik Titrasyonlarda İndikatörler	82
0,01 M EDTA Disodyum Tuzu Çözeltisinin Hazırlanması	82
KALSİYUM TAYİNİ	83
MAGNEZYUM TAYİNİ	84
PERMANGANOMETRİ	85
0,02 M Potasyum Permanganat (KMnO ₄) Çözeltisinin Hazırlanması	86
HİDROJEN PEROKSİT (H ₂ O ₂) MİKTAR TAYİNİ	87

DEMİR SÜLFAT (FeSO_4) MİKTAR TAYİNİ	88
ARSEN TRİOKSİT (As_2O_3) MİKTAR TAYİNİ	89
İYODOMETRİ	90
0,05 M İyot Çözeltisinin Hazırlanması	90
0.1M Sodyum Tiyosülfat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) Çözeltisinin Hazırlanması	92
ASKORBİK ASİT (C VİTAMİNİ) MİKTAR TAYİNİ	93
NİTRİTOMETRİ	94
0,1 M Sodyum Nitrit (NaNO_2) Çözeltisinin Hazırlanması	95
SULFAGUANİDİN MİKTAR TAYİNİ	96
POTANSİYOMETRİ	97
Direkt Potansiyometri	97
DİREKT POTANSİYOMETRİK YÖNTEMLE DİŞ MACUNLARINDA FLORÜR ANALİZİ	99
Potansiyometrik Titrasyonlar	100
POTANSİYOMETRİK TİTRASYONLA ASİDİK VEYA BAZİK ÇÖZELTİLERİN TAYİNİ	101
Türev Yöntemi	101
Gran Eğrisi Yöntemi	104
KONDÜKTOMETRİ	106
Kondüktometrik Titrasyonlar	108
KONDÜKTOMETRİK TİTRASYONLA ASİDİK VEYA BAZİK ÇÖZELTİLERİN TAYİNİ	109
SUSUZ ORTAMDA PERKLORİK ASİTLE YAPILAN TİTRASYONLAR	110
0.1 M Perklorik Asit Çözeltisinin Hazırlanması	111
KİNİN HİDROKLORÜR MİKTAR TAYİNİ	111
GRAVİMETRİ	112
GRAVİMETRİK SÜLFAT (SO_4^{2-}) TAYİNİ	115
SPEKTROSKOPİ	117
ULTRA VİOLET-VİSİBLE SPEKTROSKOPİ	120
UV SPEKTROSKOPİ YÖNTEMİ İLE PARASETAMOL MİKTAR TAYİNİ	121
UV -VISIBLE TÜREV SPEKTROSKOPİ	123
TÜREV SPEKTROSKOPİ YÖNTEMİ İLE KOBALT KLORÜR (CoCl_3) MİKTAR TAYİNİ	123
TÜREV SPEKTROSKOPİ YÖNTEMİ İLE PARASETAMOL-ASİRİN KARIŞIMLARINDA PARASETAMOL MİKTAR TAYİNİ	124
INFRARED SPEKTROSKOPİ	125
İnfrared Spektroskopide Numune Hazırlama Teknikleri	126
MOLEKÜLER LÜMİNESANS SPEKTROSKOPİSİ	129
SPEKTROFLORİMETRİK YÖNTEMLE ASİRİN MİKTAR TAYİNİ	135
ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİ	136
ALEV FOTOMETRİ	138
ALEV FOTOMETRİ İLE SODYUM(Na^+) TAYİNİ	141
AYIRMA YÖNTEMLERİ	142
EKSTRAKSİYON	142
SULU ÇÖZELTİDEKİ İYODUN ORGANİK FAZA ÇEKİLMESİ	143
KROMATOĞRAFI	144
KAĞIT KROMATOĞRAFİSİ	145
KAĞIT KROMATOĞRAFİSİ İLE KATYON ANALİZİ	146
İNCE TABAKA KROMATOĞRAFİSİ	147
İNCE TABAKA KROMATOĞRAFİSİ İLE BOYA BİLEŞENLERİNİN ANALİZİ	147
İNCE TABAKA KROMATOĞRAFİSİ İLE TABLETLERDEN KAFEİN ANALİZİ	147
KOLON KROMATOĞRAFİSİ	148
KOLON KROMATOĞRAFİSİ İLE KMnO_4 ve $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ KARIŞIMLARININ ANALİZİ	149
KOLON KROMATOĞRAFİSİ İLE BOYAR MADDE KARIŞIMLARININ ANALİZİ	150
HPLC(YÜKSEK PERFORMANSLI SIVI KROMATOĞRAFİSİ)	151
HPLC'nin Dayandığı Teorik Esaslar	152
HPLC'de Ayırma Teknikleri	153
HPLC'de Kullanılan Özel Teknikler	154
HPLC'de Çalışma Koşullarının Saptanması	153
HPLC İle Kantitatif Analiz	155
ANLAMLI SAYILAR	159
KAYNAKLAR	163

GİRİŞ

Analitik kimya, maddenin kimyasal yapısını aydınlatmak amacıyla uygulanan işlemlerin teorik ve pratik yönlerini inceleyen bir bilimdir. Analiz işlemi ile maddeleri oluşturan bileşenlerin neler olduğu ve miktarları belirlenir.

Maddeler iki büyük grupta toplanabilir:

a)Anorganik Maddeler

b)Organik Maddeler

Bu sınıflamaya göre analitik kimya da iki büyük grupta incelenebilir:

a)Anorganik Analitik Kimya

b)Organik Analitik Kimya

Analitik Kimya:

a)Kalitatif Analitik Kimya

b)Kantitatif Analitik Kimya olarak da sınıflandırılır.

Kalitatif analitik kimyanın konusu maddeyi oluşturan bileşenlerin niteliklerinin (kimliklerinin) saptanmasıdır (Nitel Analiz). Kantitatif analitik kimyanın konusu ise maddeyi oluşturan bileşenlerin niceliklerinin (miktarlarının) saptanmasıdır (Nicel Analiz).

TERİMLER – İŞLEMLER

Kalitatif analizde en çok kullanılan terimler ve işlemler aşağıda tanımlanmıştır:

Analitik Reaksiyon:Bir maddeyi oluşturan bileşenleri saptayabilmemize yarayan kimyasal reaksiyonlar analitik reaksiyonlardır. Bu reaksiyonlar, kalitatif ve kantitatif amaçlı olabilirler. Kalitatif amaçlı bir analitik reaksiyonun sağlanması gereken başlıca koşullar şunlardır:

1)Reaksiyon gözlenebilir olmalıdır. Reaksiyon sonucunda bir çökelek oluşmalı veya kaybolmalı, bir renk meydana gelmeli veya kaybolmalı veya bir gaz çıkışı veya ısı alışverişi gözlenebilmelidir.

2)Reaksiyon duyarlı olmalıdır. Aranılan maddenin çok az bir miktarı bile kuşkuyla yer bırakmaksızın belirtilmelidir.

3)Reaksiyon yalnız aranılan maddeye özgü olmalıdır. Ortamda bulunabilecek başka maddeler aynı reaksiyonu vermemelidir.

Analitik reaksiyonlar çoğu kez çözelti ortamlarında (laboratuvarımızda genellikle sulu çözelti ortamlarında) ve tüpte gerçekleştirilir. Aradığımız madde çözeltisi üzerine bu madde ile analitik reaksiyon veren maddenin çözeltisi (reaktif) ilave edilir ve sonuç gözlenir.

Analitik reaksiyonlardan yukarıda verilen koşullardan üçüncüsünü sağlayanlar azdır. Bu problemin çözümü için analizlenen kimyasal maddeler uygun grup ayıraçları (grup reaktifleri) ilavesiyle önce küçük gruplar halinde çöktürülür, sonra her grup ayrılıp kendi içinde analiz edilir. Böylece analiz edilecek madde yanında diğer maddelerden daha az sayıda kalması sağlanır ve o grup içinde aranan maddeye özel bir ayıraç bulunması kolaylaşmış olur.

Analitik amaçla kullanılan başlıca dört tip kimyasal reaksiyon söz konusudur:

- 1)Çökelek oluşumu reaksiyonları
- 2)Proton aktarılması(nötralizasyon) reaksiyonları
- 3)Kompleks oluşumu reaksiyonları
- 4)Elektron aktarılması(redoks) reaksiyonları

Çözelti:Bileşiminde birden çok madde içeren homojen karışımlardır. Bir çözeltide miktarca fazla olan bileşene çözücü, miktarca daha az olan bileşene (veya bileşenlere) çözünmüş madde denir. Çözeltideki çözücü ile çözünmüş madde arasındaki sayısal ilişki derişim olarak ifade edilir. Analitik işlemlerde çözelti denildiğinde çoğu kez çözücüsü su olan çözeltiler (sulu çözeltiler) belirtilmiş olur.

Derişim İfadeleri:

Yüzde Derişim: Çözünmüş maddenin çözeltideki miktarı, çözeltinin yüz biriminde ne kadar birim çözünmüş madde olduğu belirtilerek ifade edilebilir. Yüzde hacim veya yüzde ağırlık olarak özel bir saptama yapılmamışsa yüzdeli çözeltilerde ağırlık cinsinden yüzde anlaşılır.

Molar Derişim: Molarite sözcüğü ile belirtilir. Molarite çözeltinin bir litresinde çözünmüş maddenin mol gram sayısıdır.

İyonlu çözelti veren maddelerin çözeltileri için formal derişim veya formalite ifadelerinin kullanılması daha uygun olur.

Molal Derişim: Çözücünün 1000 gramında çözünmüş maddenin mol gram sayısına molal derişim veya molalite denir.

Normal Derişim: Normalite sözcüğü ile belirtilir. Normalite çözeltinin bir litresinde çözünmüş maddenin eşdeğer (ekivalent) gram sayısıdır.

Çökelek: Sıvı fazdan ayrılabilen bir katı faz oluşması olayına çökelek oluşumu ve oluşan katı faza çökelek denir.

Çöktürme: Reaksiyonların gözlenebilir olması koşullarından biri çökelek oluşumudur. Ayrıca birçok analizlenen maddenin yanyana bulunması halinde bunların küçük alt gruplara ayrılması işleminin çöktürme ile gerçekleştirilebileceği belirtilmiştir. Analitik uygulamada çok önemli olan çöktürme işlemi hakkında aşağıdaki bilgilerin hatırlatılması uygun olur.

İki çözelti az çözünen bir katı ürün vermek üzere reaksiyona sokulduklarında bu işleme çöktürme denir. Bu olay kuramsal olarak Analitik Kimya derslerinde işlenecektir, burada sadece çökelek oluşumu için gerekli şu temel koşullar belirtilecektir: Çökelek oluşumu için çökeleği oluşturan maddelerin ortamdaki molar derişimleri çarpımının belli bir değeri geçmiş olması gereklidir. Bu değer çöken her madde için ve her sıcaklık için belirlidir. Laboratuvar tekniği açısından iyi bir çökelek elde etmenin koşulları aşağıdadır:

- 1) Ayıraçlar yavaş yavaş ilave edilmeli (damla damla) ve çözelti iyice karıştırılmalıdır.
- 2) Sıcakta çökelek oluşumu daha iyidir.
- 3) Ayıracın çok aşırı ilave edilmemelidir. Böyle bir aşırılık kompleks iyon oluşumu veya tuz etkisi yoluyla çözünürlüğü arttırabilir.
- 4) Çökeleğin üstündeki doygun çözeltiye bir damla ayıraç ilavesiyle çöktürmenin tamlığı sınanmalıdır.
- 5) Bazen çöktürölmek istenen bileşik kolloidal hale geçer ve çökmez. Bu istenmeyen durumu gidermek için ortama bir elektrolit ilavesi uygundur.

Çökeleğin Ayrılması: Bir çökeleği ana çözeltiden ayırmak için başlıca üç teknik uygulanır:

- a) Süzme
- b) Aktarma (dekantasyon)
- c) Santrifüjleme

a) Süzme: Süzme işlemi çapı 4 cm civarında olan cam huniler yardımıyla uygun süzgeç kağıtları ile yapılır. Kağıt, iki kez katlandıktan sonra serbest kalan uçları huninin kenarından 5 mm kadar aşağıda kalacak şekilde kesilerek yuvarlatılır, sonra katlardan biri açılarak bir koni şekline getirilip huniye yerleştirilir. Yerleştirmeden sonra kağıt, süzölecek maddenin çözöcüsüyle ıslatılır ve huninin çeperine iyice yapışması sağlanır.

b) Aktarma: Ağırca, iri taneli ve kristalli çökelekler, çözeltisinden aktarma yöntemiyle ayrılabilir. Ana çözelti, kap yan döndürölerek aktarılır.

c) Santrifüjleme: Santrifüj aletinde merkezkaç kuvveti yaratılarak farklı yoğunluktaki çökeleğin tüp dibinde toplanarak ayrılması sağlanır. Santrifüjleme işlemi uzun süzme işlemlerini ortadan kaldırdığı için hızlı bir analize olanak verir.

Santrifüjleme işleminde aşağıdaki noktalara dikkat edilmelidir:

- 1)Çatlak santrifüj tüpleri kullanılmamalıdır.
- 2)Alete karşılıklı yerleştirilen tüpler eşit ağırlıkta olmalıdır. Her tüpün karşısına bir tüp yerleştirilmiş olmalıdır.
- 3)Santrifüj tüplerinin ağız kısımlarına 2 cm kalana kadar dolu olabilir.
- 4)Alet çalıştırılmadan önce kapağı kapatılmalıdır.
- 5)Santrifüj aletinde dönme hızı kademeli olarak arttırılır ve en hızlı devirde 1 dakika beklenir.
- 6)Santrifüj aleti çabuk durdurulmak amacıyla elle tutulmamalıdır.
- 7) Santrifüj aletin ısınması halinde sorumlulara haber verilmelidir.
- 8)Aletin içine çözelti dökülmemesine dikkat edilmeli, söz konusu durum kaza sonucu ortaya çıkmışsa alet derhal temizlenmelidir.

Çökeleğin Yıkanması: Çökeleğin süzüntüden ayrılması, kesin bir ayırma değildir. Deney tüpünde kalan çökelek, ilk çözelti ile ıslanmış haldedir, bunun için çökelek çökmemiş iyonlarla kirlenmiş haldedir. Bu istenmeyen iyonlar çökeleğin analizini bozabilirler, giderilmeleri gerekir. Bu işlem çökeleğin yıkanması ile gerçekleştirilir.

Çökelek, süzme işlemi ile elde edilmişse süzgeç kağıdındaki çökeleğe porsiyonlar halinde distile su ilave edilir.

Dekantasyonla ayrılan çökelek üzerine distile su ilave edilip karıştırılır. Çökeleğin tekrar çökmesinden sonra süzüntü aktarılır.

Santrifüjleme ile tüpün dibine sıkıca oturarak ayrılmış çökelek ise distile su ilavesinden sonra bagetle karıştırılır ve tekrar santrifüjlenir, süzüntü ayrılır. Tanımlanan bütün bu yıkama işlemleri en az iki kez uygulanır.

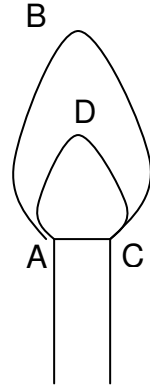
Çökeleğin Aktarılması: Santrifüj tüpü veya süzgeç kağıdı üzerindeki çökelek bir mikrospatül yardımıyla aktarılabilir.

Isıtma:Analitik reaksiyonun yapıldığı tüpleri bek alevinde devamlı çalkalamak suretiyle çözeltiler ısıtılabilir, çalkalamada amaç, tüpün her yanının eşit olarak ısıtılmasıdır. Ani taşmalarla kısmen veya tamamen çözelti kayıpları söz konusu olabileceğinden küçük bir deney tüpündeki çözeltinin açık alevde ısıtılması doğru olmaz, çözeltilerin ısıtılması için en iyi yöntem kaynar su banyosunda ısıtmadır. Alev alıcı çözeltiler ıslak alevde ısıtılmaz.

Laboratuvarda tüplerin ısıtılmasında veya su banyolarının ısıtılmasında kullanılan bunzen beklerinde yanan gaz şehir gazıdır, yakıcı gaz havadır. Şehir gazı, şehir şebekesinden elde edilir ve bir lastik hortumla beke gelir. Hava ise bekin dibindeki hava deliklerinin açılması ile bek içine gönderilir. Bek yakılacağı zaman:

- 1) Hava delikleri kapatılır.
- 2) Şehir gazı ana musluğu açılır.
- 3) Bekteki şehir gazı musluğu az açılır.
- 4) Bek kibrit yardımıyla alevlenir.
- 5) Hava delikleri açılır.
- 6) Alev boyu ve şiddeti bekdeki gaz musluğu yardımıyla ayarlanır.

İyi bir yanmada alev bekin ağzında yanar. Bazı hallerde alev bekin içinde yanar, bu durumda bek kızar (içten yanma). İçten yanma halinde bek hemen söndürülür ve soğuduktan sonra tekrar yakılır. İyi yanan bir bek alevinde içiçe iki koni gözlenir. ABC ile sınırlanmış olan dış koni alevin yükseltgen bölgesidir. ADC ile sınırlanmış iç koni ise alevin indirgen bölgesidir. Alevin en sıcak yeri yükseltgen bölgede ve indirgen bölgenin hemen üstündedir. Isıtma, buharlaştırma, kızdırma işlemlerinde özellikle bu bölge olmak üzere dış koni kullanılır.



Buharlaştırma: Bazen bir çözeltinin hacmini buharlaştırarak küçültmek gerekebilir. Bir deney tüpü içindeki çözeltiyi su banyosunda ısıtarak hacmini önemli ölçüde azaltmak çok zaman alacağı için pratik değildir. Öte yandan, eğer dikkatli çalışılırsa, buharlaştırma, çözeltiyi açık alev üzerinde bir kapsülde ısıtarak daha hızlı gerçekleştirilir. Kuruluğa kadar buharlaştırmada, birkaç damla sıvı kaldığında kapsül alevden alınmalıdır. Kapsülün ısısı buharlaştırmayı tamamlamak için yeterlidir.

Distile Su: Distilasyonla elde edilen sudur. İyon içermediği için çözeltilerin hazırlanmasında, tüp ve laboratuvarlarda kullanılan araçların son temizliğinde kullanılır. Saf su olarak da adlandırılır.

İYONLAŞMA OLAYI VE SONUÇLARI

Elektrolit maddeler, elektrolit olmayan maddeler ve bunların sulu çözeltileri:

Faraday, çözeltilerden elektrik akımının geçip geçmediğini incelerken, iki türlü çözelti saptamıştır:

- a) Elektrik akımını geçirmeyen çözeltiler
- b) Elektrik akımını geçiren çözeltiler

Birinci grupta, saf su ve bazı organik maddelerin, örneğin sakkarozun çözeltisi sayılabilir. İkinci grupta ise bazı anorganik maddelerin, örneğin mutfak tuzunun çözeltisi sayılabilir.

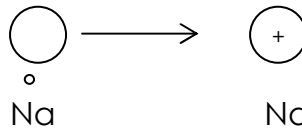
Faraday, bu olguyu açıklamak için elektrik akımın geçiren çözeltilerdeki maddelerin iyon adını verdiğimiz elektrikle yüklü parçacıklar halinde olduğunu belirtti ve (+) elektrikle yüklü taneciklere **kasyon**, (-) elektrikle yüklü taneciklere **anyon** adını verdi. Akım geçirmeyen çözeltiler için böyle bir durum söz konusu değildi.

Atomun yapısının anlaşılmasından sonra yüklü iyonların nasıl oluştuğu da açıklandı. Biliyoruz ki atom, merkezinde pozitif yüklü bir çekirdek ve onun etrafında belirli tabakalarda dönen negatif yüklü elektronları içerir. Atomun merkezindeki pozitif yüke eşdeğer sayıda negatif yüklü elektronu olması sonucu atom, elektriksel olarak nötrdür. Atomlar birleşerek bileşikler oluşturduklarında bağlanma, elektronların düzeninde bir değişim ile gerçekleşir.

a) Atomlar bazı elektronlarını ortak kullanırlar, bu ortak elektronlar atomları birbirine bağlar (kovalent bağ). Organik yapılarda bu tür bağlar söz konusudur. Genel ve Organik Kimya derslerinde bu konu incelenecektir.

b) Bazı atomlar elektronlarından bazılarını tümünden kaybederler ve elektrikçe nötral yapıları bozulur, pozitif yüklü hale geçerler. Bazı atomlar bu elektronları aldıkları için elektrikçe nötral yapıları bozulur ve negatif yüklü hale geçerler. Pozitif ve negatif yüklü taneciklerin birbirini çekmesi sonucu bu atomlar arasında bir birlik oluşur (iyonik bağ).

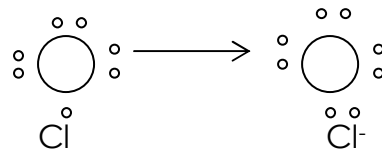
$^{23}_{11}\text{Na}$ Atomu (Na : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$)



verir.

$^{22}_{11}\text{Na}^+$ İyonu (Na^+ : $1s^2 2s^2 2p^6$)

$^{35}_{17}\text{Cl}$ atomu (Cl : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$)



verir.

$^{36}_{17}\text{Cl}^-$ İyonu (Cl^- : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$)

Na^+ ve Cl^- iyonları NaCl yapısını oluşturur. Bu iyonik yapıli bir bileşiktir.

Analitik kimya uygulamalarında çok kullanılan bir çözücü olan suyun molekül yapısında 2 hidrojen ve 1 oksijen atomu vardır. Bu atomların pozitif ve negatif yüklerinin ağırlık merkezleri çakışmaz. Su molekülünde elektrikçe farklı iki merkez oluşur, sonuç olarak molekülün dipol özelliği olan polar bir molekül olduğu söylenebilir.

Elektrik alanında su molekülleri alana uyarak yönelirler ve sonuç olarak oldukça yüksek bir dielektrik sabiti ($25^{\circ}\text{C}'\text{de } \epsilon_{\text{su}}=78,5$) ortaya çıkar. Bu demektir ki, elektrikçe zıt yüklü iki cisim su içinde birbirlerini boşlukta çektiklerinden yaklaşık 80 defa daha az kuvvetle çekerler. Su kullanarak iyonik bir yapıyı çözdüğümüzde;

- 1) İyonlar arası çekim kuvveti zayıflar (suyun yüksek dielektrik sabiti nedeniyle).
- 2) İyonlar su molekülleri tarafından sarılırlar (hidratasyon).
- 3) Çözeltide yüklü tanecikler oluşur.
- 4) Tanecikler 1 birim veya daha fazla yük taşıyabilirler
($\text{NaCl} \rightarrow \text{Na}^+ \text{Cl}^-$ veya $\text{CuSO}_4 \rightarrow \text{Cu}^{2+} \text{SO}_4^{2-}$).
- 5) Çözelti toplam olarak yüksüzdür.
- 6) Böyle bir çözelti elektrik akımını iletir (**Elektrolit Çözeltisi**).
- 7) Sudan başka bir polar çözücü ile de aynı sonuçlar alınır.

Kuvvetli ve zayıf elektrolitler: Kuvvetli elektrolitler çözeltilerinde %100 dolaylarında iyonlarına ayrılan elektrolitlerdir. İyonik yapıya sahip bileşikler bu tiptedir. Zayıf elektrolitler çözeltilerinde belli bir dereceye kadar iyonlaşırlar. Örneğin 0,1 M sulu asetik asit çözeltisinde iyonlaşma yüzdesi %1,34'tür. Zayıf elektrolitlerde iyonlaşma yüzdesi seyreltmeyle artar.

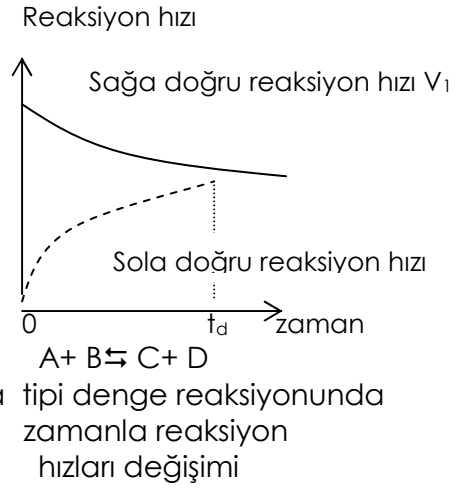
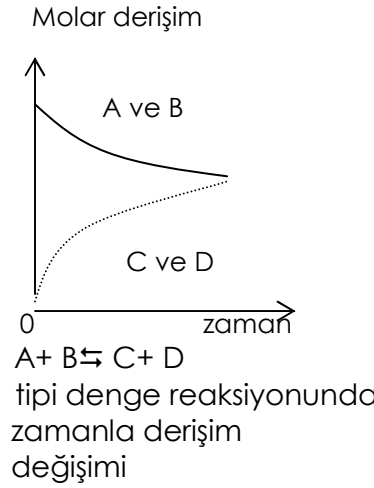
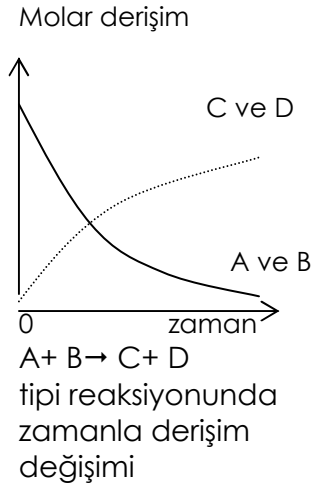
Kütleler Etkisi Yasası: $\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons \text{C} + \text{D}$ şeklindeki bir denge reaksiyonunda;

a) Reaksiyon bir V_1 hızıyla sağa doğru yürür. $V_1 = k_1[\text{A}][\text{B}]$ 'dir. k_1 hız sabitini, $[\text{A}]$ ve $[\text{B}]$, A ve B maddelerinin molar derişimini gösterir.

b) Tersinir reaksiyonlarda bir süre sonra oluşan C ve D de kendi aralarında bir ters reaksiyon vererek A ve B'ye dönüşür. Bu sola doğru olan reaksiyonun hızı: $V_2 = k_2[\text{C}][\text{D}]$ 'dir.

Başlangıçta V_1 büyük $V_2 = 0$ 'dır. Zamanla $[\text{A}]$ ve $[\text{B}]$ azaldığından V_1 azalır. $[\text{C}]$ ve $[\text{D}]$ arttığından V_2 artar ve $V_1 = V_2$ olduğu an sistemdeki bileşen miktarları artık sabit kalır, sistem dengededir.

$$\begin{aligned} V_1 &= V_2 \\ k_1[\text{A}][\text{B}] &= k_2[\text{C}][\text{D}] \end{aligned}$$



$$\frac{[C][D]}{[A][B]} = \frac{k_1}{k_2} = K_d$$

Bu formül kütleler etkisi yasasını ifade eder. K_d denge sabitidir, A, B, C, D'ye özgüdür ve sıcaklık değişimi ile değişir.

Kütleler etkisi yasasının iyonlaşmaya uygulanması:

AB ⇌ A⁺ + B⁻ iyonlaşma dengesinde $\frac{[A^+][B^-]}{[AB]} = K_d$

K_d büyükse iyonlaşma fazladır.
 K_d küçükse iyonlaşma azdır.

Suyun iyonlaşması: Saf suyun elektrik akımını geçirmediğini söylemiştik. Bu, saf suyun iyonlaşmadığı fikrini verir. Aslında saf su da iyonlaşır, fakat bu iyonlaşma basit bir düzenele saptanamayacak kadar azdır. 1 milyar molekülden sadece ikisi; $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$ reaksiyonuna göre iyonlaşır. Bu reaksiyon için kütleler etkisi yasasını yazalım:

$$\frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} = K = K_{su}$$

Suyun ayrışma sabitinin değeri kondüktometrik olarak saptanmış ve 25 °C için

$$K_{su} = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} = 1.8 \times 10^{-16} \text{ bulunmuştur.}$$

Suyun mol ağırlığı 18 g ve yoğunluğu 1 g/mL olduğundan 1 mol su 18 mL'dir. Buna göre 1 litre (1000 mL) suda 1000/18 mol su bulunur. Öyleyse saf suyun molar derişimi:

$$[\text{H}_2\text{O}] = \frac{1000}{18} \text{ olarak hesaplanır.}$$

$$1.8 \times 10^{-16} = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} \text{ dengesinde bu değer kullanılırsa}$$

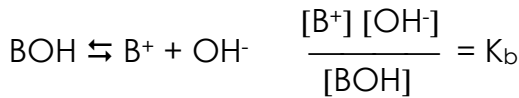
$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1.8 \times 10^{-16} \frac{1000}{18} = 10^{-14}$$

Saf su için geçerli olan $[\text{H}^+][\text{OH}^-]=10^{-14}$ değeri sulu çözelti için de geçerlidir. Ayrıca saf suda $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$ koşulu da sağlanır.

Asit ve Baz: Asitler ve bazlar elektrolit maddelerdir. Asitler, ayrışma ile ortama H^+ veren maddelerdir ($\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$). Bazlar, ayrışma ile ortama OH^- veren maddelerdir ($\text{BOH} \rightleftharpoons \text{B}^+ + \text{OH}^-$). (Arrhenius'un asit- baz tanımı)

Elektrolitlerde olduğu gibi, çok miktarda iyonlaşan asitler ve bazlara kuvvetli asit ve bazlar, az miktarda iyonlaşan asit ve bazlara zayıf asit ve bazlar denir.

Asit ve bazların kuvveti K_a veya K_b sabitleri ile sayısal olarak ifade edilir.



K_a ve K_b değerleri sadece zayıf asit ve bazlar için kullanılır ve deneysel olarak saptanır.

Asit ve bazlar ayrışma sonucu H^+ ve OH^- veren maddeler olduğuna göre, asit veya bazın kuvveti çözeltideki H^+ veya OH^- iyonları molar derişimlerinin ölçölmesiyle de saptanabilir. Sulu özelti de $[\text{H}^+][\text{OH}^-]=10^{-14}$ dengesi daima sağlanır.

pH Kavramı: Bir sulu çözeltide $[\text{H}^+][\text{OH}^-]=10^{-14}$ dengesi daima korunduğuna göre $[\text{H}^+]$ derişimi daima küçük değerlerde olacaktır. Daha kullanışlı değerler elde etmek için $[\text{H}^+]$ molar derişimi yerine $-\log[\text{H}^+]$ 'dan söz edilir. $\text{pH}=-\log[\text{H}^+]$ olarak tanımlanır. Saf su için $[\text{H}^+]=[\text{OH}^-]=10^{-7}$, $\text{pH}=7$ olur. Benzer şekilde pOH kavramı da $\text{pOH}=-\log[\text{OH}^-]$ olarak tanımlanır.

Saf suya asit ilavesiyle ortama yeniden H^+ iyonları katılmıştır. $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$ veya $[\text{H}^+] > 10^{-7}$ $\text{pH} < 7$ $\text{pOH} > 7$ olur.

Saf suya baz ilavesiyle ortama yeniden $[\text{OH}^-]$ iyonları katılmıştır $[\text{OH}^-] > [\text{H}^+]$ ve $[\text{H}^+] < 10^{-7}$ $\text{pH} > 7$ $\text{pOH} < 7$ olur.

Sonuç olarak:	Nötr çözeltilerde	$pH = pOH = 7$
	Asidik çözeltilerde	$pH < 7 \quad pOH > 7$
	Bazik çözeltilerde	$pH > 7 \quad pOH < 7$ olur.

Kuvvetli ve zayıf asit çözeltileri pH değerleri açısından karşılaştırılırsa aşağıdaki sonuçlar elde edilir:

	<u>HCl (Kuvvetli asit)</u>	<u>CH₃COOH (Zayıf asit)</u>
<u>Derişim</u>	<u>pH</u>	<u>pH</u>
0.1 M (10 ⁻¹ M)	1	2.86
0.01 M (10 ⁻² M)	2	3.36
0.001 M (10 ⁻³ M)	3	3.86

pH ölçümü potansiyometrik metodla hassas olarak yapılabilir. Analitik uygulamalarda çoğu kere pH ölçümü kaba bir şekilde indikatör denilen maddeler yardımıyla yapılır. Bu maddeler farklı pH'larda farklı renklindedirler. Kalitatif Analitik Kimya uygulamalarında ortamın pH'sının saptanması için turnusol kağıtlarından yararlanılacaktır.

Le Chatelier İlkesi ve İlkenin İyonlaşma Dengelerine Uygulanması:

Le Chatelier İlkesi: Dengedeki bir sisteme dışarıdan bir zorlayıcı etki yapılırsa sistem bu etkiyi yok edecek şekilde davranır. İlke zayıf bir elektrolitin ayrışma dengesine uygulanırsa; zayıf asit olan asetik asit için ayrışma (dissosiasyon) dengesi:



Denge kurulduğunda ortama CH₃COO⁻ veya H⁺ iyonları eklenirse, dengedeki CH₃COO⁻ veya H⁺ iyonlarının sayısı artmış ve dengeye bir zorlama olmuştur. Denge reaksiyonu sola doğru kayarak bu fazlalığı ve zorlamayı kaldırır.

$$\frac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]} = K_a \quad \text{denge sabiti değeri değişmez.}$$

Tampon Kavramı: Az miktarda asit veya baz etkisiyle ve seyreltmeyle pH'sını değiştirmeyen çözeltilere tampon çözeltiler, bu etkiye de tampon etkisi denir. Saf suya seyreltik HCl ilavesiyle pH hızla düşer. Aynı miktardaki seyreltik HCl çözeltisi CH₃COONa çözeltisine ilave edilirse sonuçta pH değişimi çok yavaş olur. CH₃COONa kuvvetli elektrolit olduğundan suda hemen hemen tamamen iyonlaşmıştır ve çözeltisinde CH₃COO⁻ ve Na⁺ iyonları içerir. HCl ilavesiyle ortama katılan H⁺ iyonları ortamdaki CH₃COO⁻ iyonlarıyla CH₃COOH oluşturur ve ortamda serbest kalan H⁺ iyonları derişimi ilave edilen miktardan çok daha az, pH azalması da saf suya kıyasla daha az olacaktır. Bu olaya tampon etkisi denir. Tampon çözeltiler zayıf asit ve onun kuvvetli baz tuzunu (CH₃COOH ve CH₃COONa) veya zayıf baz veya onun kuvvetli asit tuzunu (NH₄OH ve NH₄Cl) birlikte içeren çözeltiler olabilir. Çeşitli tampon çözeltilerin kullanıldığı değişik pH aralıkları vardır. Pratik uygulamalarımızda en çok kullanılan tampon çözeltiler asidik pH'lı CH₃COOH + CH₃COONa ve bazik pH'lı NH₄OH + NH₄Cl çözeltileridir.

AÇIKLAYICI BİLGİLER

1) İyonun simgesi yanındaki (ç), iyonun çözeltide olduğunu gösterir. Örneğin, Cl-(ç) (Cl⁻ iyonu çözeltisi).

2) Formül altındaki çizgi çökeleği gösterir. Çöken bileşiğin rengi, genelde yanda parantez içinde yazılmıştır.

Örneğin, AgCl (Beyaz) (Beyaz çökelek)

3) Deney koşulları, reaksiyon yönünü gösteren okun üzerine yazılmıştır.

Örneğin, $\xrightarrow[ISI]{H^+}$ (Reaksiyon asidik ortamda ısıtılarak gerçekleştirilir).

4) Laboratuvarda yapılacak deneyler koyu puntolarla yazılmıştır.

LABORATUVARDA UYULMASI GEREKEN KURALLAR

1) Öğrenciler laboratuvara gelmeden önce yarıyıl başında ilan edilmiş programa göre o laboratuvarda yapılacak deney hakkında bilgi edinmelidirler.

2) Laboratuvarlara ders programında ilan edilen saatte gelinmeli ve çok gerekmedikçe çalışmalar sırasında laboratuvar terkedilmemelidir.

3) Laboratuvarda önlüksüz dolaşilmamalıdır. Önlüklerin önü iliklenmiş olmalıdır.

4) Laboratuvarda her öğrenci kendine ayrılan yerde tek başına ve sessiz çalışmalıdır.

5) Laboratuvar çalışma sonuçları laboratuvar defterlerine mürekkepli veya tükenmez kalemle uygun şekilde yazılıp çalışma sonunda ilgili asistana imzalatılmalıdır.

6) Öğrenci her ne şekilde olursa olsun, laboratuvarda anlayamadığı bir konu olursa, görevli asistanlara sormalıdır. Zamanında öğrenilenler, bilmemekten ileri gelen kazaların büyük bir kısmını önler.

7) Her öğrencinin yanında temiz bir iki parça bez veya havlu bulunmalı, kullandığı masayı ve rafı temiz tutmalıdır.

8) Bekler kullanılacağı zaman açılmalı, kullanılmadığında kapatılmalı veya kısılarak isli pilot alevde bırakılmalıdır.

9) Alevlenici çözeltiler (alkol, eter gibi organik maddeler) hiçbir zaman çıplak bek alevi üzerinde veya aleve yakın bir yerde buharlaştırılmamalıdır. Böyle çözeltiler bir beher içinde, altındaki bek söndürülmüş kaynama sıcaklığındaki su banyosu üzerinde buharlaştırılmalıdır. Kaynama sıcaklığındaki su, pek çok çözücüyu buharlaştırabilir.

- 10)** Ayıraçların şişeleri hemen etiketlenmeli ve rafta belirli yerleri olmalıdır.
- 11)** Bir ayıraçın etiketi ayıraç kullanılmadan önce mutlaka okunmalıdır. Etiket okumama gibi küçük bir ihmal, büyük hatalara veya kazalara sebep olabilir.
- 12)** Bir ayıraç kullanılır kullanılmaz şişesinin kapağı derhal kapatılmalıdır. Aksi halde kapaklar karışır.
- 13)** Katı maddeleri içeren şişeler içine, ilke olarak baget, spatül gibi cisimler sokulmamalıdır. Şişe sarsılarak içindeki madde gevşetilmeli ve gereği kadar madde temiz bir saat camına veya behere konmalıdır.
- 14)** Ayıraç sıvı ise, ana şişe eğilerek temiz bir beher içine yeteri kadar boşaltılmalı ve oradan alınarak kullanılmalıdır. İster katı, ister sıvı olsun artan ayıraç hiçbir zaman şişesine tekrar konulmamalıdır.
- 15)** Damlalıklar hiçbir zaman başka cisimlere dokundurulmamalıdır. İşi biter bitmez özel yerlerine yerleştirilmelidir.
- 16)** Kirli kaplar hemen temizlenip kurulanmalıdır.

GÜVENLİK ÖNLEMLERİ

- 1) Ayıraç şişelerinden ve deney tüplerinden kimyasal madde aktarırken ellere ve vücuda bulaşmamasına özen gösterilmelidir.**
- 2) Deney tüpleri parmakla kapatılıp çalkalanmamalıdır.**
- 3) Gazların koku ile temasında burun doğrudan doğruya kimyasal maddeye yaklaştırılmamalı, bunun yerine kimyasal madde buharları el yardımıyla ve dikkatle yüze doğru yelpazelenmelidir.**
- 4) Özellikle gözler kimyasal madde etkisinden korunmalı, herhangi bir bulaşma durumunda derhal bol su ile yıkanmalıdır. Laboratuvar çalışmaları sırasında kontakt lens yerine gözlük kullanılması daha uygun olur.**
- 5) Sağlanabilirse her öğrenci deneyler sırasında koruyucu gözlük kullanmalıdır.**
- 6) Deney tüpünün ağzı kimseye karşı tutulmamalıdır.**

KALİTATİF ANALİTİK KİMYA PRATİKLERİ

Anorganik kalitatif analizi iki genel grup halinde incelemek mümkündür:

1) Katyonlar

2) Anyonlar

Elektrik yüklü atom veya atom gruplarına iyon adı verilir. Katyonlar pozitif yüklü, anyonlar ise negatif yüklü iyonlardır. Klasik kalitatif anorganik analizde bütün katyonlar beş grupta toplanırlar. Bunun için katyonların bazılarında ortak olan özelliklerinden yararlanılır. Örneğin bazı katyonlar HCl ile suda çözünmeyen klorürleri haline geçerek çökerler. Bazıları asitli ortamda H₂S ile suda çözünmeyen sülfürlerini oluştururlar. Bu gruplar 1., 2., 3., 4. ve 5. gruplar diye isimlendirildiği gibi çöktürücü reaktifine göre de isimlendirilirler. İlk anyonlar başlığı altında analizi yapılacak anyonlar ise, bir ön ayırma işlemine gerek kalmadan birbirleri yanında tanınabilen ve çok rastlanan anyonlardır.

İLK ANYONLAR

Bu grupta analizleri kolay ve yanyana gerçekleştirilebilen aşağıdaki iyonların kalitatif analizi incelenecektir:

Cl⁻ (klorür)

PO₄³⁻ (fosfat)

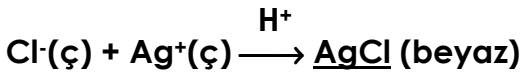
CO₃²⁻ (karbonat)

NO₃⁻ (nitrat)

SO₄²⁻ (sülfat)

Cl⁻ (KLORÜR İYONU)

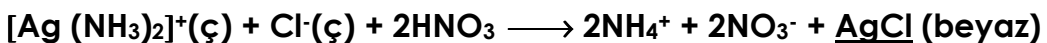
1) Klorür çözeltisi üzerine önce HNO₃ konularak asitlendirilir. Sonra birkaç damla AgNO₃ reaktif çözeltisi konursa beyaz renkli AgCl çökeleği oluşur.



Bu çökelek, nitrik asitte çözünmez. Amonyak çözeltisi ilavesi ile (çökelek üzerine ortamı bazik yapacak kadar NH₄OH konur, baziklik turnosol kağıdı ile kontrol edilir) kompleks oluşumu reaksiyonu vererek çözünür.

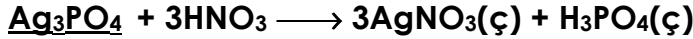
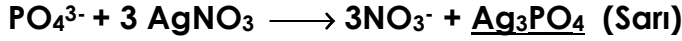


Reaksiyon ortamına tekrar HNO₃'ün aşırısı ilave edilirse çökelek yeniden oluşur:



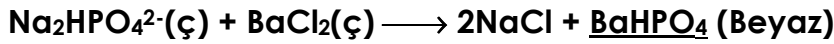
PO₄³⁻ (FOSFAT İYONU)

1) Fosfat çözeltisi, AgNO₃ çözeltisi ile sarı renkte Ag₃PO₄ çökeleğini verir. Bu çökelek, derişik HNO₃ veya derişik NH₃ ilavesiyle çözünür (Bu çökeleğin, Cl⁻'ün AgNO₃ ile verdiği çökelekten farkı, HNO₃ ilavesi ile çözünmesidir).

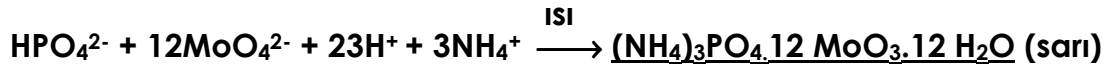


Çökelek, fosfatın aşırısında çözündüğünden, ayıraç fazla miktarda eklenmemelidir. Su banyosunda ısıtma ile çökelek oluşumu hızlanır.

2) Fosfat çözeltisi üzerine BaCl₂ çözeltisi eklenirse, beyaz renkte baryum fosfat çöker. Bu çökelek, seyreltik asitlerde çözünür.

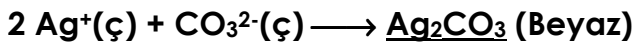


3) Fosfat çözeltisi üzerine derişik HNO₃ ve Amonyum Molibdat çözeltisi ilave edilip, hafifçe ısıtılırsa sarı bir amonyum fosfomolibdat çökeleği oluşur.

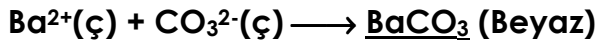


CO₃²⁻ (KARBONAT İYONU)

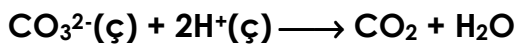
1) Karbonat çözeltisi üzerine AgNO₃ çözeltisi ilave edilirse, beyaz bir çökelek oluşur (gümüş karbonat). Çökelek üzerine derişik HNO₃ konursa CO₂ gaz çıkışı ile çökelek çözünür (AgCl'den farkı).



2) Karbonat çözeltisi üzerine BaCl₂ reaktif çözeltisi ilave edilirse beyaz bir çökelek oluşur. Bu çökelek, derişik HCl ilavesi ile çözünür.



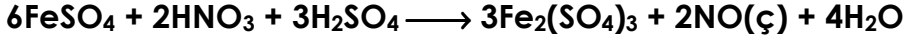
3) Karbonat çözeltisi üzerine seyreltik asitler ilave edilirse CO₂ gazı açığa çıkar.



Karbondiyoksit çıkışı kireç suyu Ca(OH)₂ veya Barit suyu Ba(OH)₂ ile anlaşılabilir. Bunların içinden CO₂ gazı geçirilirse beyaz bir bulanıklık oluşur. Laboratuvarımız koşullarında sadece gaz çıkışını gözlemek, CO₃²⁻ varlığı için yeterli kanıt kabul edilebilir.

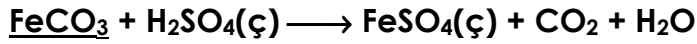
NO₃⁻ (NİTRAT İYONU)

1) Nitrat çözeltisi üzerine taze FeSO₄ çözeltisi konur tüp eğik tutularak dikkatle tüp kenarından derişik H₂SO₄ çözeltisi ilave edilirse H₂SO₄ altta toplanır ve H₂SO₄ ile çözelti fazı arasında kahverengi bir halka oluşur. Bu reaksiyon sırasında tüp, bir beher içindeki suda tutularak soğutulmalıdır. Oluşan renkli madde “demir II nitrozil sülfat kompleksi” dir.



* H₂SO₄ ilave ederken, tüp ısınacağından içeriği kaynayıp sıçrayabilir. Dikkatli olunuz.

* Numunede CO₃²⁻ iyonu varsa FeSO₄ reaktifi ilavesiyle FeCO₃ çöker, H₂SO₄ reaktifi ilavesiyle bu çökelek CO₂ gazı vererek çözülür.



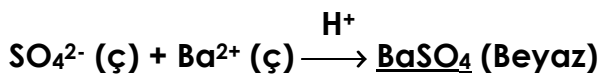
CO₂ gazı açığa çıkarken ara fazda oluşan halkayı bozabilir. Bu nedenle NO₃⁻ aranmadan önce numunede CO₃²⁻ olup olmadığı araştırılmalı, CO₃²⁻ varsa ısıtılarak CO₃²⁻’ın hepsi CO₂ şeklinde uzaklaştırıldıktan

(Na₂CO₃ $\xrightarrow{\text{ISI}}$ CO₂ + Na₂O) ve tüp içeriği soğutulduktan sonra nitrat aranmalıdır.

2) Bir saat camı üzerine az miktarda Difenilamin [(C₆H₅)₂NH] çözeltisi alınır, derişik H₂SO₄ ile asitlendirilir. Bunun üzerine nitrat çözeltisi damlatılırsa mavi bir renk oluşur. (Laboratuvardaki reaktif çözeltisi asidik hazırlandığından ayrıca asitlendirmeye gerek yoktur). Bu deney diğer bazı oksidanlarla da pozitif sonuç verirse de bu grupta başka oksidan bulunmadığından pozitif sonuç nitratın varlığını gösterir.

SO₄²⁻ (SÜLFAT İYONU):

1) Sülfat çözeltisi üzerine önce HCl konularak asitlendirilir, sonra birkaç damla BaCl₂ reaktif çözeltisi konursa beyaz bir çökelek oluşur.



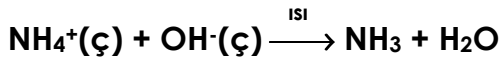
Bu çökelek, asitte çözünmez.

GRUP 5 KATYONLARI

Bu grupta NH_4^+ , Mg^{2+} , Na^+ ve K^+ katyonları bulunur.

NH_4^+ (AMONYUM İYONU)

1) NH_4^+ iyon çözeltisi, NaOH veya KOH reaktif çözeltisi ilavesiyle ısıtılırsa NH_3 gazı çıkar. Amonyak gazının karakteristik kokusu, çıkan buhar koklanırsa duyulabilir veya tüpün ağzına distile su ile ıslatılmış kırmızı turnusol kağıdı tutulursa, kağıdın mavileştiği görülür.



- * Turnusol kağıdının tüpün kenarına değdirilmemesi gerekir.
- * Tüpten sıçrayan çözeltinin de turnusol kağıdının rengini değiştirebileceğine dikkat edilmelidir.

Eğer numunede NH_4^+ varsa, Na^+ ve K^+ un tayini zorlaşır. Çünkü NH_4^+ da Na^+ gibi alev deneyinde sarı renk verir, ayrıca K^+ için uygulanan kobalt hekza nitrit deneyinde de çökelek oluşumuna neden olur. Bu nedenle ilk önce numunede NH_4^+ olup olmadığına bakılmalıdır. Eğer numunede NH_4^+ yoksa Na^+ , K^+ numuneden aranır, varsa önce NH_4^+ numuneden uzaklaştırılır.

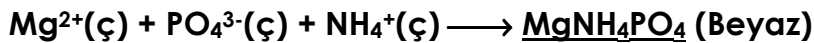
*** NH_4^+ un uzaklaştırılması:** Numune üzerine HCl ilave edilir. Böylece bütün katyonlar klorür tuzuna dönüşür. Numune bek alevinde, kuruluğa kadar ısıtılır (ısıtma kapsül veya krozede yapılmalıdır). Artık (bakiye), soğuyunca bir kısmı suda çözülür. NH_4^+ un aranması tekrarlanır. NH_4^+ tamamen uzaklaştırılmamışsa artık, beyaz duman çıkışı bitinceye kadar kuru kuruya tekrar ısıtılır, NH_4^+ arama işlemi tekrarlanır. Eğer NH_4^+ yoksa artığın tamamı suda çözülerek bu çözeltiden Na^+ ve K^+ aranır.

*Sistematiik analizde NH_4^+ direkt numuneden aranır.

*Sistematiik analizde Na^+ ve K^+ analizinden önce NH_4^+ un uzaklaştırılması mutlaka yapılmalıdır.

Mg^{2+} (MAGNEZYUM İYONU)

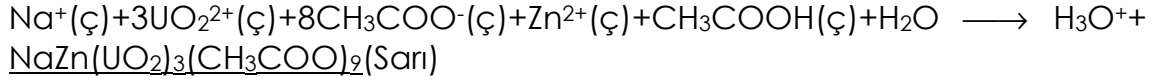
1) Magnezyum çözeltisine amonyak çözeltisi ilave edilir. Sonra Na_2HPO_4 çözeltisi ilave edilirse, amonyum magnezyum fosfattan ibaret beyaz bir çökelek oluşur.



- * Sistematiik analizde ortam iyi tamponlanmazsa CO_3^{2-} ilavesiyle Mg^{2+} , MgCO_3 halinde çöker ve 5. gruba geçmez. Dolayısıyla Mg^{2+} un hem 5. hem de 4. grupta aranması gerekir.

Na⁺ (SODYUM İYONU)

1)Sodyum tuzu çözeltisine önce asetik asit reaktif çözeltisi eklenir, sonra Uranil asetat $UO_2(CH_3COO)_2$ reaktif çözeltisi ve çinko asetat (veya çinkouranil asetat) reaktif çözeltisi konursa sarı renkli sodyum çinkouranil asetat çökeleği oluşur.

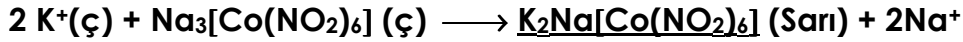


*Ortama 4-5 damla etil alkol ilavesi reaksiyonu daha hassaslaştırır.

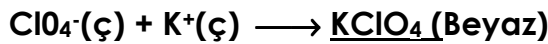
2)Sodyum tuzu çözeltisine batırılmış bir platin tel*, bunzen beki alevine tutulursa, alevi parlak sarı renge boyar.

K⁺ (POTASYUM İYONU)

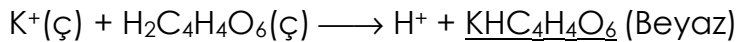
1)Potasyum tuzu çözeltisine sodyum kobalt hegzanitrit reaktif çözeltisi ilave edilirse sarı renkte bir çökelek oluşur.



2)Potasyum tuzu çözeltisi üzerine perklorik asit reaktif çözeltisi eklenirse beyaz renkte potasyum perklorat çökeleği oluşur.



3)Potasyum tuzu çözeltisi üzerine tartarik asit eklenirse beyaz kristal yapılı potasyum hidrojen tartarat çökeleği oluşur.



4)Potasyum tuzu çözeltisine platin bir tel batırılıp, aleve tutulursa soluk menekşe bir renk gözlenir. Numunede sodyum bulunursa, oluşan parlak sarı renk potasyum alevini örtebilir. Bu nedenle sarı ışığı absorblayan kobalt camı veya $KMnO_4$ çözeltisi arkasından, aleve bakılırsa potasyum varlığı saptanabilir.

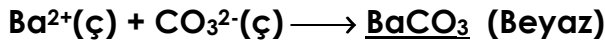
*İşlemden önce platin tel HCl ile muamele edilerek alevin en sıcak olduğu bölgede temizlenir.

GRUP 4 KATYONLARI

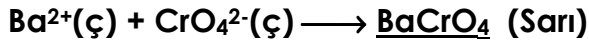
Bu grupta **Ba²⁺**, **Ca²⁺**, **Sr²⁺** ve 5. gruba geçirilmemişse **Mg²⁺** katyonları bulunur. 4. grup katyonların ortak özelliği bazik ortamda karbonatları halinde çökmeleridir.

Ba²⁺ (BARYUM İYONU)

1)Nötr veya bazik ortamda baryum tuzu çözeltisine Na₂CO₃ veya (NH₄)₂CO₃ reaktif çözeltisi eklendiğinde beyaz renkte baryum karbonat çöker.

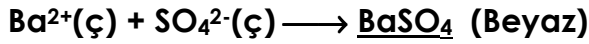


2)Baryum tuzu çözeltisine asetik asitli ortamda K₂CrO₄ eklenecek olursa sarı renkte baryum kromat çöker.

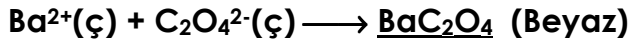


Bu çökelek mineral asitlerde (HCl ve HNO₃'de) çözünür. Su veya seyreltik asetik asitte çözünmez. (Kalsiyum ve stronsyum kromattan farkı)

3)Baryum tuzu çözeltisine seyreltik H₂SO₄ veya bir sülfat tuzu çözeltisi eklenirse beyaz renkte baryum sülfat çöker.



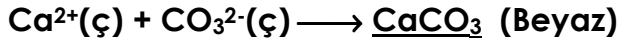
4)Baryum tuzu çözeltisine amonyum okzalat ((NH₄)₂C₂O₄) reaktif çözeltisi eklenirse beyaz renkte baryum okzalat çöker.



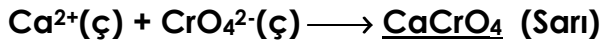
5)Baryum tuzu çözeltisine bir platin tel batırılır ve bek alevinde ısıtılırsa alev sarı – yeşil bir renk alır.

Ca²⁺ (KALSİYUM İYONU)

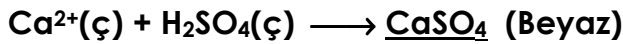
1)Kalsiyum tuzu çözeltileri Na₂CO₃ veya (NH₄)₂CO₃ çözeltileri ile beyaz renkte kalsiyum karbonat çökeleğini verir.



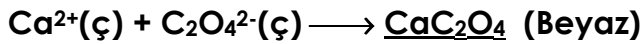
2)Nötr veya amonyakla hafifçe bazikleştirilmiş kalsiyum tuzu çözeltisine K₂CrO₄ reaktif çözeltisi eklenirse sarı renkli CaCrO₄ çöker. Bu çökelek seyreltik asitlerde ve asetik asitte çözünür (Baryumdan farkı).



3)Kalsiyum tuzu çözeltileri ancak derişik oldukları zaman seyreltik H₂SO₄ veya sülfat tuzu çözeltileri ile beyaz renkte kalsiyum sülfat çökeleğini verirler.



4)Kalsiyum tuzu çözeltisine amonyum okzalat ((NH₄)₂C₂O₄) reaktif çözeltisi eklenirse beyaz renkte kalsiyum okzalat çökeleği elde edilir.

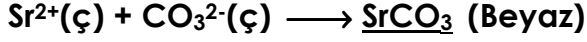


*Çözelti Ca²⁺ iyonu bakımından zengin ise çökme hemen, seyreltik ise yavaş olur. Bu çökelek asetik asitte çözünmez.

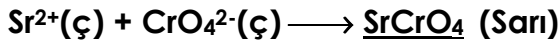
5)Kalsiyum tuzu çözeltilerine bir platin tel batırılır ve bek alevine tutulursa alev tuğla kırmızısı rengine boyanır.

Sr²⁺ (STRONSYUM İYONU)

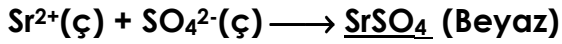
1) Stronsyum tuzu çözeltilerine (NH₄)₂CO₃ reaktif çözeltisi eklenirse beyaz renkte stronsyum karbonat çöker.



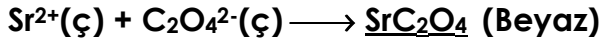
2) Nötr veya amonyakla hafifçe bazikleştirilmiş Stronsyum tuzu çözeltisine K₂CrO₄ reaktif çözeltisi eklenirse sarı renkli SrCrO₄ çöker. Bu çökelek seyreltik asitlerde ve asetik asitte çözünür (Baryumdan farkı).



3) Stronsyum tuzu çözeltilerine seyreltik H₂SO₄ veya bir sülfat tuzu reaktif çözeltisi eklenirse beyaz renkte stronsyum sülfat çöker.



4) Stronsyum tuzu çözeltileri üzerine (NH₄)₂C₂O₄ reaktif çözeltisi eklenirse beyaz renkli stronsyum okzalatt çökeleği oluşur.



5) Stronsyum tuzu çözeltilerine daldırılmış platin tel bek alevini koyu kırmızı renge boyar.

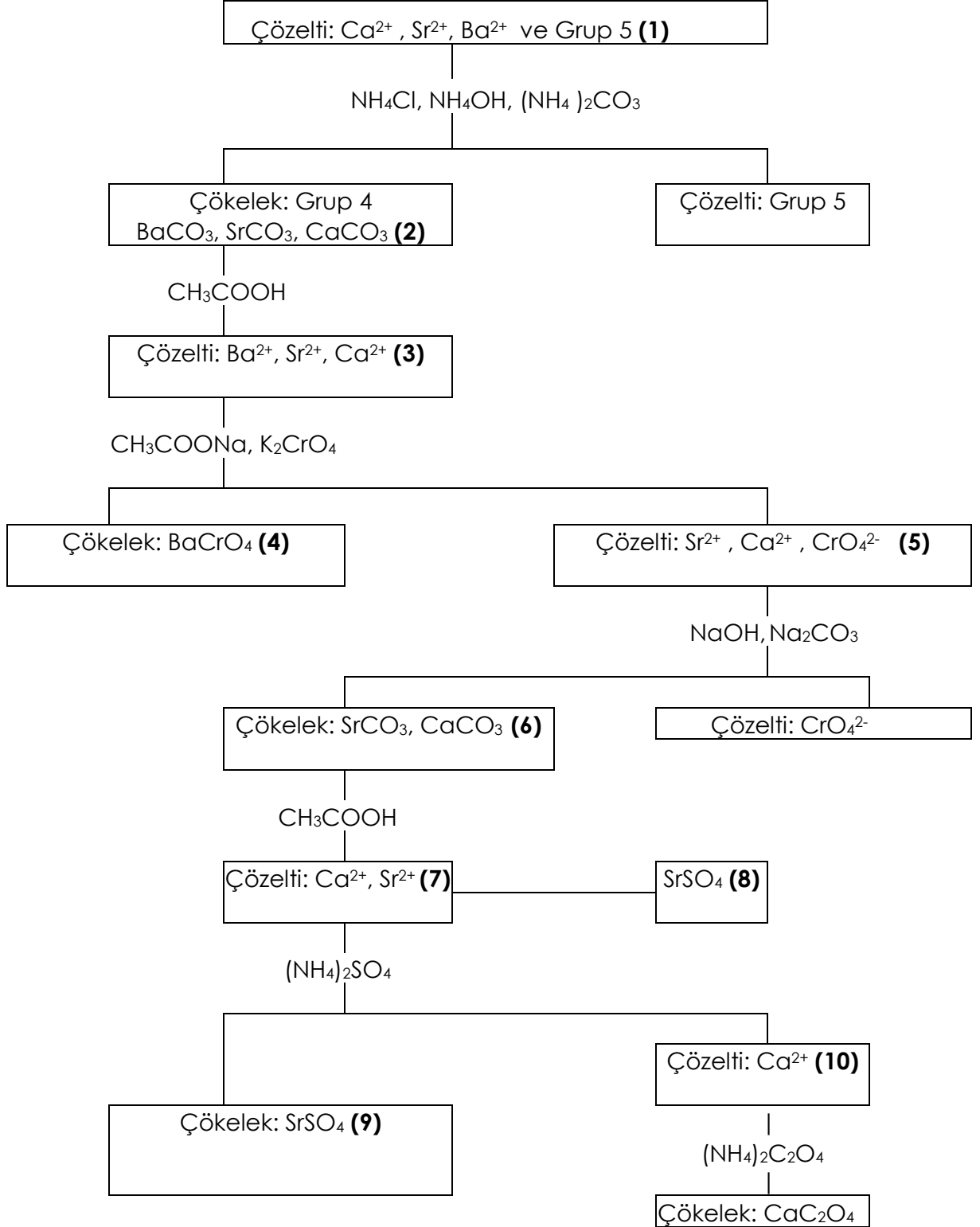
*****SODA EKSTRAKTI:** Amonyum ve alkali metal katyonları (5.grup) hariç, diğer katyonlar yanında anyonları özel reaktifleriyle verdikleri karakteristik reaksiyonlarla teşhis etmek güçleşir ve bazen de imkansız hale gelir. Örneğin Pb^{2+} ve Ba^{2+} bulunan bir çözeltide NO_3^- tanınmasında çok önemli olan halka deneyi yapılamaz. Çünkü ortama eklenen H_2SO_4 , Pb^{2+} ve Ba^{2+} ’la çökelek verir ve bulanık bir ortamda da halkanın oluşup oluşmadığı gözlenemez. Soda ekstraktıyla bir ortamda bulunan katyon ve anyonlar birbirlerinden ayrılırlar. Soda ekstraktı, anyonların birbiri yanında tanınmasını güçleştiren 1., 2., 3. ve 4. grup katyonlarının bazik karbonatları veya hidroksitleri halinde çöktürerek ortamdan uzaklaştırılmasını sağlar. Ortam bazik olduğu için yükseltgen anyonların indirgen anyonlar üzerindeki etkisi önlenmiş olur.

Sadece 5. grup katyonlar ve ilk anyonları içeren bir numunede soda ekstraktı yapmaya gerek yoktur. Eğer numunede 1., 2., 3. ve 4. grup katyonlardan bir veya birkaçı varsa, anyonları arayabilmek için mutlaka soda ekstraktı yapılmalıdır.

Soda Ekstraktı: Numune çözeltisinden bir tüpe yaklaşık 20 mL alınır. Turnusol kağıdı ile pH’sına bakılır. Ortam asidikse hafif bazik olana kadar 6 M NaOH çözeltisi ilave edilir. pH’sı ayarlanan bu çözeltiye iki spatül ucu katı Na_2CO_3 eklenir, kaynatılır. Eğer bir çökelek oluşmazsa numunede 1., 2., 3. ve 4. grup katyonlar yoktur. Bu durum, ilk anyonların soda ekstraktı yapılmaksızın direkt numuneden aranabileceğini gösterir. Eğer çökelek oluşursa, santrifüjlenir, çözelti alınır. Bu berrak çözeltide CO_3^{2-} hariç diğer ilk anyonlar aranabilir. CO_3^{2-} direkt numuneden aranır.

Soda ekstraktında NO_3^- aranması için özel durum: NO_3^- , soda ekstraktından halka deneyi ile aranırken, $FeSO_4$ bulunduğu koyu yeşil renkli $FeCO_3$ çökeceği için önce numuneden CO_3^{2-} ’ı uzaklaştırmak amacıyla derişik H_2SO_4 eklenir. Daha sonra (1) no.lu NO_3^- deneyi yapılır.

Grup 4 Katyonları Şematik Analizi



$$K_{\text{ÇÇ}} \text{SrSO}_4 = 2.9 \times 10^{-7}$$

$$K_{\text{ÇÇ}} \text{CaSO}_4 = 6.1 \times 10^{-5}$$

$$K_{\text{ÇÇ}} \text{CaC}_2\text{O}_4 = 2.8 \times 10^{-9}$$

- (1) Grup 3 katyonlarının çöktürülmesinden kalan çözelti grup 4 ve 5 katyonlarını içerebilir. 4M NH_4Cl çözeltisinden birkaç damla eklenip, ortam bazik oluncaya kadar 2M NH_4OH çözeltisinden damla damla eklenir. Kaynama noktasına kadar ısıtılır. Daha sonra karıştırılarak $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 'ın 2M amonyaktaki %10'luk çözeltisinden damla damla çökme tamamlanuncaya kadar yaklaşık 1 mL eklenir. Santrifüjlenir ve çözelti alınır. Çözelti grup 5 katyonlarının analizi için saklanır. Çökelek **(2)**'dir.
- (2) Çökelek BaCO_3 , SrCO_3 ve CaCO_3 'tür. Çökelek ~1 mL sıcak su ile iki kez yıkanır. Daha sonra 2M CH_3COOH 'den ~1 mL eklenir ve çözünme sağlanuncaya kadar çalkalanır. Bu çözelti **(3)**'dür. (Burada bir miktar çözelti bir tüpe alınarak K_2CrO_4 ile baryum aranabilir. Bu deneyle baryum olmadığına karar verilirse, bu çözelti (7) ve (8) için kullanılmak üzere iki kısma ayrılarak (7). maddeden çalışmaya devam edilir).
- (3) Çözeltide Ba^{2+} , Sr^{2+} ve Ca^{2+} iyonları bulunur. Üzerine 2 – 3 mL saf su eklenerek seyreltilir. Kaynama noktasına kadar su banyosunda ısıtılır. 4M CH_3COONa çözeltisinden 1 mL eklenir. Daha sonra 0,5M derişimdeki K_2CrO_4 çözeltisinden, çözelti kısmı sarı renk oluncaya kadar birkaç damla eklenir. Çözeltinin sarı renk alması K_2CrO_4 'ın fazlasının eklendiğini gösterir. Santrifüjlenir ve çözelti **(5)** bir damlalıkla alınır. Çökelek **(4)**'dür.
- (4) Çökelek BaCrO_4 'tır. Bu koşullarda SrCrO_4 ve CaCrO_4 çökmez. Her seferinde 0,5 mL sıcak saf su kullanarak çözeltide sarı renk kalmayuncaya kadar çökelek bir kaç kez yıkanır. Çökelek üzerine derişik HCl çözeltisinden 1 mL eklenerek çözünmesi sağlanır. Daha sonra bek alevinde sarı kromat rengi, yeşil Cr^{3+} rengine dönünceye kadar kaynatılır. Bu çözeltiye temizlenmiş platin tel daldırılır. Alev denemesi yapılır. Alevde yeşil renk elde edilir. **(Ba²⁺)**. (Bu işlem baryumun varlığından emin olmak için yapılır.)
- (5) Süzüntüde Sr^{2+} , Ca^{2+} ve kromatın aşırısı vardır. Kromattan kurtulabilmek için çözelti NaOH ile bazik yapılır ve 1M Na_2CO_3 çözeltisinden 1 mL eklenir. Stronsyum ve kalsiyum karbonatları halinde çöker. Santrifüjlenir. Çözelti (CrO_4^{2-}) bir damlalıkla alınır, atılır. Çökelek **(6)**, sarı renk kalmayuncaya kadar sıcak su ile yıkanır.
- (6) Çökelek stronsyum karbonat ve kalsiyum karbonattır. Üzerine 2M CH_3COOH 'den ~1 mL eklenir ve su banyosunda ısıtılır. Bu çözelti **(7)** ve **(8)** için kullanılmak üzere iki kısma ayrılır.
- (7) Çözeltide Sr^{2+} ve Ca^{2+} iyonları bulunur. Üzerine 1M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ çözeltisinden birkaç damla eklenir. Birkaç dakika beklenir. Santrifüjlenir. Çökelek **(9)**'u, çözelti **(10)**'u oluşturur.

(8) Stronsyum ve kalsiyum iyonları içeren çözeltiden doğrudan stronsyum aranabilir. Bunun için çözeltiden 2 mL alınır. Üzerine alçının doymuş çözeltisinden birkaç damla eklenir. Çökelek SrSO_4 'tır. (Baryum tam olarak ayrılmamışsa BaSO_4 da çökebilir.) Santrifüjlenir ve çökelek ile alev denemesi yapılır.

(9) Çökelek saf SrSO_4 olmayabilir. Baryumun BaCrO_4 halinde çöktürülmeyen kısmı ve bir miktar kalsiyum sülfat çökmüş olabilir. Bu nedenle çökme tam olarak stronsyumu belirtmez. Çökelek üzerine birkaç damla 2M HCl'den eklenip çözülür. Temizlenmiş bir platin tel çözeltiye daldırılır. Renksiz yanan bir bek alevine tutulur. Alevdeki koyu kırmızı renk **stronsyumu** belirler.

(10) Çözeltide kalsiyum iyonları bulunur. Üzerine 0.5M amonyum okzalat çözeltisinden çökelek oluşuncaya kadar yaklaşık 1 mL eklenir. Santrifüjlenir. Çözelti atılır. Çökelek derişik HCl ile çözülür. Temizlenmiş bir platin tel çözeltiye daldırılır. Renksiz yanan bir bek alevine tutulur. Alevdeki sarımsı kırmızı renk **kalsiyumu** belirler.

Grup 4 Analizinin Dayandığı Temeller

Grup 4 katyonlarının birbirinden ayrılmasında esas olan çökme olayıdır. Bu çöktürme sırasında tamponlama ve ortak iyon etkisinden önemli ölçüde yararlanılır. $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{OH}$ tamponu ilavesiyle pH 9.2 dolayında bir çözelti elde edilir. Ortamın pH'sı daha büyük olursa Mg, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ veya Mg_2CO_3 halinde çöker ve 5.gruba geçirilemez. Ortamın pH'sı daha küçük olursa Ba^{2+} , Ca^{2+} ve Sr^{2+} 'un çökmeleri tam olmaz. Bu nedenle ortam tamponlanır. Tamponlama sırasında ortama önce NH_4Cl , sonra NH_4OH eklenmesinin nedeni NH_4OH 'dan gelecek OH^- iyonlarının Mg^{2+} ile çökelek oluşturmalarını engellemektir. Tamponlama ile ortama verilen yüksek orandaki NH_4^+ iyonu,

$\text{NH}_4\text{OH} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$ dengesi gereğince OH^- derişimini öyle bir noktaya kadar azaltır ki, bu derişimde $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 'in çözünürlük çarpımı değeri aşılamaz. Aynı düşünce yoluyla bu ortamda MgCO_3 'ın da çökmeyeceği söylenebilir.

Grup 4 katyonlarının sülfat, kromat, okzalat ve karbonatlarının çözünürlükleri karşılaştırılırsa bunlar arasında çözünürlüğü en az olanın karbonatlar olduğu dolayısıyla bunların karbonatları halinde çöktürülerek ayrılacakları görülür.

Baryum kromatın çözünürlüğünün oldukça az olması onun kalsiyum ve stronsyumdan ayrılabilmesini sağlar.

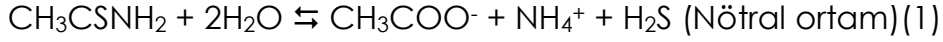
Grup 4 analizinde Sr^{2+} ve Ca^{2+} 'un birbirinden $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ile ayrılması özellik taşır. SrSO_4 'ın Kçç'sı 2.9×10^{-7} iken CaSO_4 'ın Kçç'sı 6.1×10^{-5} 'dir. Dolayısıyla Ca^{2+} ve Sr^{2+} içeren çözeltiye SO_4^{2-} iyonları eklendiğinde önce SrSO_4 çökecektir.

Ortamı bazik yaparken başlangıçta NH_4OH kullanılır. Ortama eklenen amonyumun sistematik analizde amonyum aranmasında sorun olmayacağı açıktır. Çünkü amonyum birkaç grup katyonu birlikte içeren bir tuz numunesinde bile direkt numuneden aranabilir.

GRUP 3 KATYONLARI

Bu grupta amonyum klorürle tamponlanmış amonyaklı çözeltide (bazik ortamda) elde edilen sülfür iyonu ile çökelek veren **Al³⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Mn²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺ ve Cr³⁺** katyonları bulunur. Çöktürücü sülfür iyonu, (3) no.lu reaksiyonda görüldüğü gibi, **tiyoasetamid** (CH₃CSNH₂)'in hidrolizi ile elde edilmektedir. (Ayrıca bu çalışmada kip cihazı ile elde edilen gaz halinde H₂S de kullanılabilir).

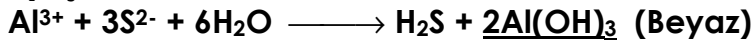
Tiyoasetamid'in hidrolizi:



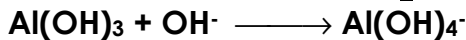
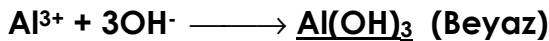
Bu grubun ayıracı **nikel, kobalt, mangan, demir ve çinkoyu sülfürleri halinde** çöktürür. **Ortam bazik olduğundan, krom ve alüminyum ise hidroksitleri halinde çöker.** Bu gruptaki sülfürlerin çözünürlükleri ikinci gruptakilerden daha fazladır. Gerekli sülfür derişimi, ancak ortamdaki hidrojen iyonun azaltılmasıyla (OH⁻ iyonunun artmasıyla) sağlanabilir. Böyle bir ortamda ise alüminyum ve krom, hidroksitlerinin çözünürlüğü sülfürlerinden daha az olduğundan, hidroksitleri halinde çöker.

Al³⁺ (ALÜMİNYUM İYONU)

1)Alüminyum tuzu çözeltisine bazik ortamda tiyoasetamid çözeltisi eklenirse Al(OH)₃ çöker.

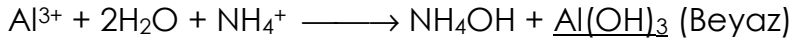


2)Alüminyum tuzu çözeltisine damla damla alkali baz eklenirse peltemsi görünümde alüminyum hidroksit çöker. (Hidroksit iyonun fazlası da kompleks oluşumu ile çözünmeye neden olur.) Bu çökelek seyreltik HCl'de çözünür.

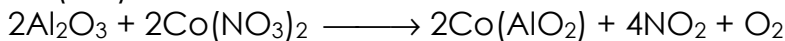
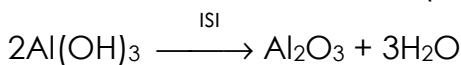


Alüminyumun tam çökmesi yaklaşık pH 8 dolayında olur. Ortama eklenecek amonyum klorür ile çözeltinin pH'sı yaklaşık 9 dolayında tamponlanır.

3)Alüminyum tuzu çözeltisine NH₄OH çözeltisi eklenirse peltemsi alüminyum hidroksit çökeleği oluşur. Bu çökelek seyreltik HCl'de çözünür.



4)Alüminyum hidroksit çökeleği bir süzgeç kağıdı üzerine veya bir porselen parçası üzerine alınır. Üzerine birkaç damla kobalt nitrat çözeltisi damlatılır. Çökelek üzerine tutulan bek alevinde dikkatle ısıtılırsa Thenard mavisi adı verilen mavi renkli bir ürün; Co(AlO₂) oluşur.

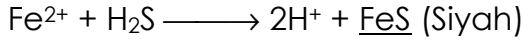


5)Asetik asitle asitlendirilmiş alüminyum tuzu çözeltisine birkaç damla %0.01'lik alüminon çözeltisinden eklenir ve amonyak kokusu duyuncaya kadar amonyaklandırılırsa parlak kırmızı renkte bir çökelek oluşur.

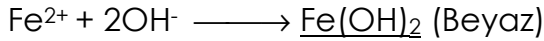
Fe²⁺ (DEMİR II İYONU)

Fe²⁺ tuzu çözeltileri açık sarı renktedir. Fe²⁺ asidik ortamda karardır. Diğer ortamlarda havanın oksijeninin etkisiyle kolaylıkla Fe³⁺ yükseltgenir.

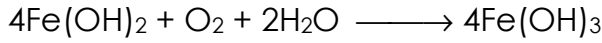
- 1)Demir(II) tuzu çözeltisi asidik ortamda H₂S ile çökelek vermez. Nötral ortamlarda ve kısmen bazik ortamda ise tam olarak çökerek demir(II) sülfürü verir.



- 2)Demir(II) tuzu üzerine alkali bazlar eklenirse peltemsi beyaz renkte demir(II) hidroksit çöker.

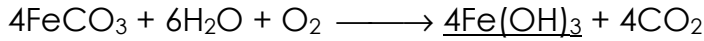


Çöktürme havasız ortamda yapılırsa çökelek beyaz renkte kalır. Ancak normal koşullarda havanın oksijeni ile yükseltgenerek önce kirli yeşil, daha sonra kırmızı-kahve renk alır.

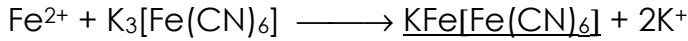


- 3)Demir(II) tuzu çözeltisi üzerine amonyum hidroksit çözeltisi eklenirse Fe(OH)₂ çöker. Ancak çökme tam değildir. Ortamda amonyum tuzu varsa çökme olmaz.

- 4)Demir(II) tuzu çözeltisi karbonatla FeCO₃ çökeleğini verir. Ancak bu çökelek bir süre sonra havanın oksijeni ile yükseltgenerek Fe(OH)₃'e dönüşür.

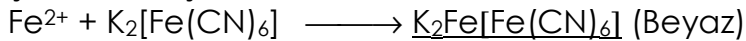


- 5)Demir(II) tuzu çözeltisi üzerine potasyum ferri siyanür eklenirse koyu mavi renkte **Trunbull Mavisi** veya **Prusya Mavisi** adı verilen bir çökelek oluşur.



Bu reaksiyonda yapıdaki demir iyonları arasında devamlı bir redoks vardır, hangisinin yükseltgenme basamağının 2 hangisinin 3 olduğunu söylemek mümkün değildir.

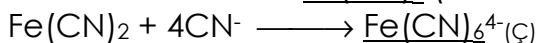
- 6)Demir(II) tuzu çözeltisi üzerine potasyum ferrosiyanür eklenirse beyaz renkte bir çökelek oluşur.



- 7)Demir(II) tuzu çözeltisi üzerine dimetilgliksim çözeltisi eklenirse kırmızı renkte bir kompleks çözeltisi elde edilir. Deney amonyaklı ortamda yapılır. Ancak ortamda Fe³⁺ iyonu varsa bu, amonyak ile çökelek verebileceğinden, çözeltiye tartarik asit ekleyerek iyon komplekse alınır. Deney tartarik asit eklenmiş demir(II) çözeltisine dimetilgliksimin alkoldeki %1'lik çözeltisi ve amonyak eklenmesiyle gerçekleştirilir.

*Dimetilgliksim nikelin en önemli ayraçlarından biri olduğundan, ortamda nikel ya bulunmamalı veya KCN ile Ni(CN)₆⁴⁻ kompleksi halinde tutulduktan sonra deney yapılmalıdır.

- 8)Demir(II) tuzu çözeltisi üzerine potasyum siyanür eklenirse kahverengi demir(II) siyanür çöker. Çökelek ayıracın aşırısında sarı renkte çözelti vererek çözünür.

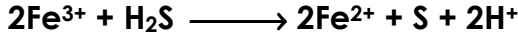


- 9)Demir(II) iyonu; nitrat, permanganat, bikromat, klorat iyonları ile asitli ortamda; hidrojen peroksit ile ise bazik ortamda yükseltgenebilir.

Fe³⁺ (DEMİR III İYONU)

Fe³⁺ tuzu çözeltileri açık sarı renktedir.

1)Demir(III) tuzu çözeltisinden H₂S gazı geçirilirse demir(III), demir(II)'ye indirgenir ve elementel kükürt açığa çıkar.

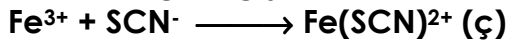


Amonyum sülfürle ise asidik ortamda FeS, bazik ortamda Fe₂S₃ çökeleğini verir. Fe₂S₃ HCl'de çözünür.

2)Demir(III) tuzu çözeltileri alkali bazlar ve amonyum hidroksitle kırmızı kahverengi Fe(OH)₃ çökeleğini verir. Çökelek amfoterik özellik göstermediğinden bazın aşırısında çözünmez (krom ve alüminyumdan farkı).

3)Demir(III) tuzu çözeltisi alkali ve amonyum karbonatlarla kahverengi bazik tuz çökeleğini verir. Çökelek ısıtılırsa demir(II) hidroksite dönüşür.

4)Demir(III) tuzu çözeltisi, potasyum tiosiyanat (KSCN) ile koyu kırmızı renkte kompleks çözeltisini verir. Tiosiyanatın derişimine bağılı olarak kompleksin yapısı ve rengi değışir.



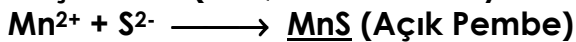
Bu reaksiyon, demir (III)'ün en önemli tanınma reaksiyonlarından biridir. Ancak ortamda fosfat, borat, okzalat, florür, asetat ve arsenat bulunduğunda renk vermez.

5)Demir (III) tuzu çözeltileri, potasyum ferrosiyanür ile koyu mavi renkte Prusya mavisi adı verilen çökeleğı oluşturur.

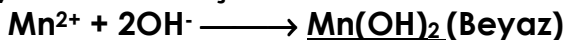


Mn²⁺ (MANGAN İYONU)

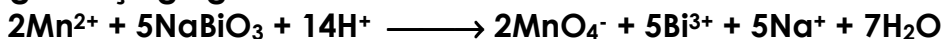
1)Mangan tuzu çözeltisi hidrojen sülfür veya amonyum sülfürle açık pembe renkte mangansülfür çökeleğini verir. Bu çökelek seyreltik HCl ve asetik asitte çözünür. (Zn²⁺, Co²⁺ ve Ni²⁺ iyonlarından farkı).



2)Mangan tuzu çözeltisi alkali bazlarla Mn(OH)₂ çökeleğini verir. Bu çökelek seyreltik HCl'de çözünür.



3)1-2 damla mangan tuzu çözeltisi üzerine 3-4 damla 6 N HNO₃ ve 5-6 damla su eklendikten sonra az miktarda sodyum bizmutat eklenirse Mn⁷⁺ ye ait mor rengin oluştuğı görülür.



Co²⁺ (KOBALT İYONU)

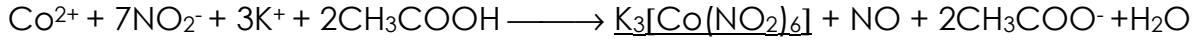
Co²⁺ tuzu çözeltileri pembe renktedir.

1) Kobalt tuzu çözeltisi, hidrojen sülfürle siyah renkte CoS çökeleğini verir. Bu çökelek seyreltik HCl'de çözünmez, HNO₃'de ise çözünür (MnS, ZnS, Fe₂S₃'den farkı).



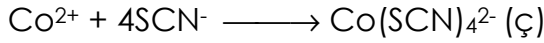
2) Kobalt tuzu çözeltisi, alkali karbonatlarla kırmızımsı renkte bazik tuz çökeleğini verir.

3) Asetik asitle asitlendirilmiş kobalt tuzu çözeltisi, nitrit tuzları (potasyum nitrit) ile kristal yapıları sarı bir çökelek verir.

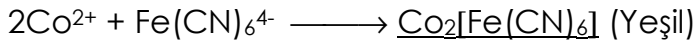


Bu tepkime kobaltı nikelden ayırır ve bu iyonların ayrılmasında kullanılır.

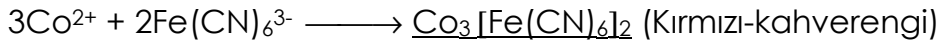
4) Kobalt tuzu çözeltisi, tiyosiyanür ile koyu mavi renkte kompleks çözeltisini verir. Böyle bir çözelti amil alkol veya amil alko-leter karışımı ile çalkalanırsa renk organik faza geçer.



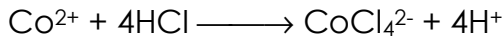
5) Kobalt tuzu çözeltisi, potasyum ferrosiyanür ile yeşil renkte kobalt ferrosiyanür çökeleğini verir.



6) Kobalt tuzu çözeltisi, potasyum ferrisiyanür ile kırmızı kahverengi kobalt ferrisiyanür çökeleğini verir.



7) Kobalt tuzu çözeltisi, derişik HCl ile koyu mavi renkte kompleks çözeltisi verir.

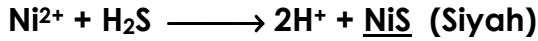


8) Kobalt tuzu çözeltisi, α nitrozo β naftol çözeltisi ile asetik asitli ortamda kırmızı kahverengi bir çökelek oluşturur.

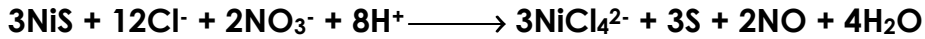
Ni²⁺ (NİKEL İYONU)

Nikel tuzu çözeltileri açık yeşil renklidir.

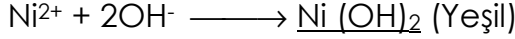
1)Nikel tuzu çözeltileri, asitli ortamda hidrojen sülfür ile çökelek vermez. Amonyum klorürle tamponlanmış amonyaklı çözeltilerde ise siyah renkte NiS çökeleğini verir.



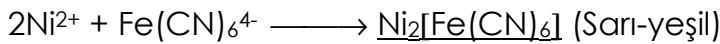
Ortamdaki amonyak derişimi fazla olursa kompleks oluşacağından çökelme olmaz. Tamponlama asetatla da yapılabilir. Çöktürme amonyum sülfür ile yapıldığında (veya amonyum oranı artırıldığında) NiS çözeltiye kolloidal boyutta dağılarak (çözünme değil), kahverengi bir görünüm verir (kobalttan farkı). Nikel sülfür derişik HCl'de soğukta güç çözünür. (MnS, ZnS, Fe₂S₃'den farkı, CoS ile ortak yanı). Sıcak derişik nitrik asit ve kral suyunda ise kolaylıkla çözünür.



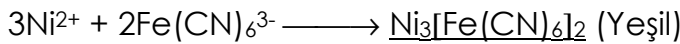
2)Nikel tuzu çözeltisi, alkali bazlarla yeşil renkte nikel hidroksit çökeleğini verir.



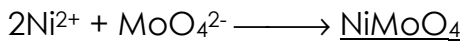
3)Nikel tuzu çözeltisi, potasyum ferrosiyanür ile sarı-yeşil renkte nikel ferrosiyanür çökeleğini verir.



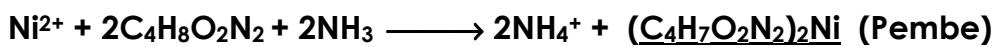
4)Nikel tuzu çözeltisi, potasyum ferrisiyanür ile yeşil renkli nikel ferrisiyanür çökeleğini verir.



5)Nitrik asitle asitlendirilmiş nikel (II) tuzu çözeltisi, doymuş amonyum molibdat çözeltisi ile açık yeşil renkte nikel molibdat çökeleğini verir.



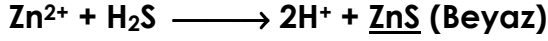
6)Zayıf amonyaklı ortamda nikel tuzu çözeltisi, dimetilglioksimle kırmızı-pembe renkli nikel dimetilglioksim çökeleğini verir.



Ortama eklenen amonyak fazla olursa nikel(II) ile kompleks yapabilir. Ortamı tamponlamak için amonyum klorür kullanılabileceği gibi asetik asit-sodyum asetat da kullanılabilir.

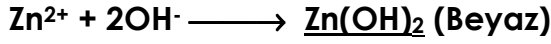
Zn²⁺ (ÇİNKO İYONU)

1)Çinko tuzu çözeltisi, hidrojen sülfürle beyaz renkte ZnS çökeleğini verir. Çinko sülfürün çözünürlüğü, ikinci grup katyonlarının sülfürleri üçüncü grup katyonlarının sülfürlerinin sınırına yakın olduğundan çökme, ortamın asitliğine çok bağımlıdır. pH 0.5 dolayında iken (0.3M) çökme olmadığı halde pH 0.6 dan itibaren çökme başlar.

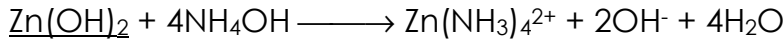


Nötral veya bazik çözeltilerde amonyum sülfürle de çöktürme yapılabilir.

2)Çinko tuzu çözeltisi, alkali bazlarla peltmsi beyaz renkte çinko hidroksit çökeleğini verir.

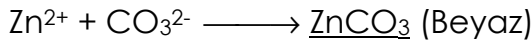


3)Çinko tuzu çözeltisi, amonyum hidroksitle peltmsi beyaz çinko hidroksit çökeleğini verir. Çökelek ayıracın aşırısında tetramin kompleksini vererek çözünür.

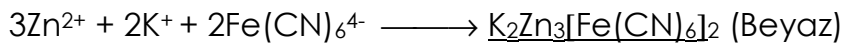


Çinko hidroksit amonyum klorürde çözündüğü için amonyumlu ortamda çinko hidroksit çöktürülemez.

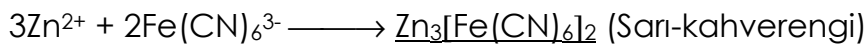
4)Çinko tuzu çözeltisi, karbonatla beyaz renkte, asitte çözünen karbonat çökeleğini verir.



5)Çinko tuzu çözeltisi, potasyum ferrosiyanür ile beyaz renkte potasyum çinko ferrosiyanür çökeleğini verir (Al³⁺'dan farkı).



6)Çinko tuzu çözeltisi, potasyum ferrisiyanür ile sarı-kahverengi çökelek verir.



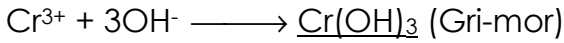
7)Çinko hidroksit bir porselen kapsül üzerinde direkt bek alevine tutularak ısıtılır ve üzerine kobalt nitrat çözeltisi damlatılırsa **Rinman Yeşili** adı verilen bir renk meydana gelir.

Cr³⁺ (KROM İYONU)

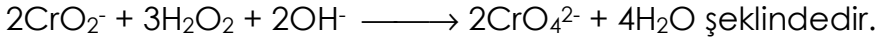
Cr³⁺ tuzu çözeltileri koyu yeşil renklidir.

1)Amonyum hidroksit, sodyum karbonat, amonyum sülfür gibi zayıf asit tuzları krom(III) tuzu çözeltilerinden Cr(OH)₃ çöktürürler.

2)Krom(III) tuzu çözeltisi üzerine alkali hidroksitler eklenirse grimsi veya mora yakın bir renkte peltamsi görünümde krom (III) hidroksit çöker.



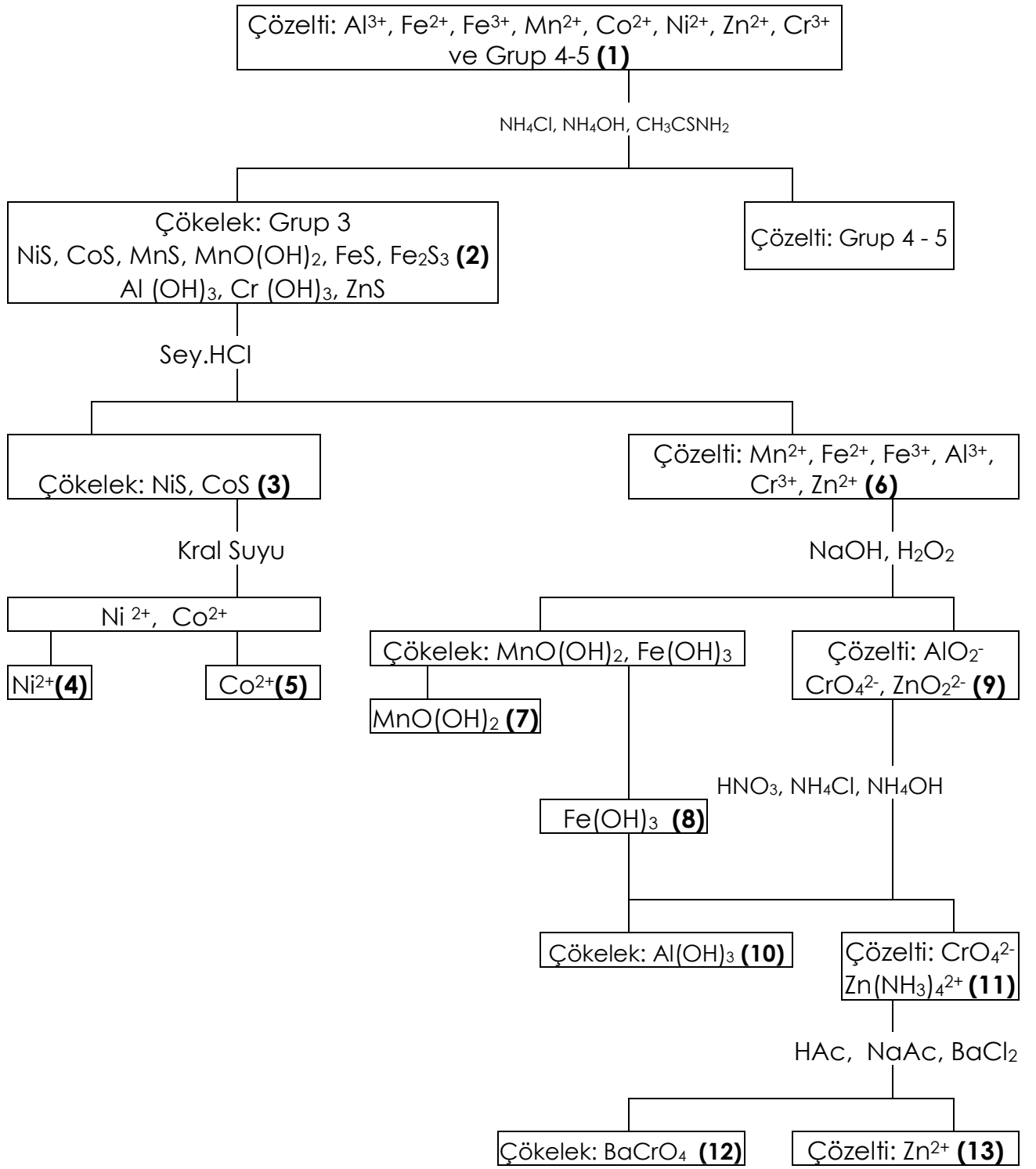
3)Krom(III) tuzu çözeltileri, bazik ortamda çeşitli yükseltgenlerle kromata yükseltgenir. Yükseltgen olarak H₂O₂, Na₂O₂, Cl₂, Br₂ kullanılabilir. Alkali baz eklenmiş Cr³⁺ tuzu çözeltisine hidrojen peroksit veya katı sodyum peroksit eklenir. Çözeltinin yeşil rengi sarıya dönünceye kadar ısıtılır. Bazik ortamda krom(III), kromit halinde bulunduğundan reaksiyon,



Grup 3 Katyonları Şematik Analizi

Bu grup katyonları amonyum klorürle tamponlanmış amonyaklı ortamda tiyoasetamid çözeltisi ile çöktürülürler. Bu ortamda **nikel, kobalt, demir, çinko ve mangan sülfürleri halinde; alüminyum ve krom ise hidroksitleri halinde çökerler**. Manganın bir kısmı MnO(OH)₂ halinde de çökebilir. Böyle bir çökelek üzerine seyreltik HCl eklendiğinde yalnız NiS ve CoS çözünmez, diğerleri çözünür. Çözeltiye NaOH ve H₂O₂ eklenirse demir ve mangan, Fe(OH)₃ ve MnO(OH)₂ halinde çökerler. Ötekiler alüminat AlO₂⁻, çinkat ZnO₂²⁻ ve kromat CrO₄²⁻ haline geçerek çözeltide kalır. Bu şekilde iki katyon diğerlerinden ayrılmış olur. Son çözeltiye önce HNO₃, daha sonra NH₄OH eklenirse yalnız Al(OH)₃ çöker, diğerleri kalır. Çinko ve krom içeren çözeltiye baryum iyonu eklenirse BaCrO₄ çöker ve böylece çinkodan ayrılır.

* Mangan direkt numuneden de aranabilir. **(7)**



(1)Çözeltide grup 3, 4 ve 5 katyonları bulunabilir. Ortam asitlidir. 4M NH_4Cl çözeltisinden 8-10 damla eklenir. Daha sonra 2M NH_4OH 'den damla damla eklenerek ortam bazik yapılır. Bunun için turnusol kağıdından yararlanılabilir. Ortam bazik olduktan sonra 1 mL derişik amonyak eklenir. Böylece demir, mangan, alüminyum ve krom hidroksitleri halinde çökerken diğerlerinin $\text{Ni}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ ve $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ kompleksleri oluşur.

Çözelti ısıtılır ve 7-8 damla tiyoasetamid çözeltisi eklenir. (Amonyum hidroksitin bir kısmı hidrojen sülfür tarafından nötrleştirilirken ortama yeterli miktarda sülfür iyonu verir. Bu; nikel, kobalt, demir, çinko ve manganın sülfürleri halinde çökmesini sağlar. Mangan sülfürün bir kısmı daha sonra bazik oksite, $\text{MnO}(\text{OH})_2$ dönüşebilir). Santrifüjlenir, tüpteki berrak sıvıya tekrar tiyoasetamid çözeltisi eklenerek kontrol denemesi yapılır. Eğer çökme tam değilse bir miktar daha tiyoasetamid çözeltisi eklenir. Çökme tam ise bir damlalıkla çözelti alınır ve grup 4-5 katyonlarının analizi için saklanır.

(2)Çökelek yaklaşık 0,1M derişimdeki NH_4Cl çözeltisi ile birkaç kez yıkanır (Amonyum klorürün buradaki görevi alüminyum hidroksit ve krom hidroksitin çözünürlüklerini azaltmak ve sülfürlerin kolloid oluşturmalarını önlemektir). Çökelek üzerine 2M HCl 'den 2 mL eklenir. İyice çalkalanır (Bu asit derişiminde NiS ve CoS çözünmezken diğerleri çözünürler). Çökeleği içeren bu karışım santrifüjlenir. Çözelti bir damlalıkla alınır **(6)**. Çökelek **(3)** tür.

(3)Kobalt ve nikelin sülfürlerini içeren çökelek bir porselen kapsüle alınır. Üzerine yaklaşık 1 mL kral suyu (3 kısım HCl + 1 kısım HNO_3) eklenir. Çeker ocakta çözünme sağlanıncaya kadar buharlaştırmamaya dikkat edilir. Soğutulur. Bu karışım **(4)** ve **(5)** i oluşturmak üzere iki kısma ayrılır.

(4)Birinci kısma derişik NH_3 çözeltisinden damla damla eklenerek ortam bazik yapılır. Daha sonra dimetilglioksim çözeltisinden yaklaşık 1 mL eklenir. Gül kırmızısı renkteki çökelek **nikeli**in varlığını belirtir.

(5)İkinci kısma bir miktar asetik asit eklenir. Su banyosunda ısıtılır. Üzerine Alfa-nitroso-beta-naftol çözeltisinden yaklaşık 1 mL eklenir. Kırmızı renkteki çökelek **kobalt**ın varlığını kanıtlar.

(6)Çözelti Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} ve Zn^{2+} iyonlarını içerir. Bir porselen kapsüle alınır. Çeker ocakta birkaç mililitre kalıncaya kadar buharlaştırılarak HCl uzaklaştırılır. Üzerine 2-3 mL saf su eklenerek seyreltilir. 2M NaOH çözeltisinden damla damla eklenerek çözelti bazik yapılır. Daha sonra birkaç damla fazlası eklenir. Üzerine dikkatle 2-3 damla %3'lük H_2O_2 çözeltisi eklenir. Su banyosunda ısıtılır. Kuvvetlice çalkalanır (Bu işlem sonunda mangan ve demir yükseltgenerek $Mn(OH)_2$ ve $Fe(OH)_3$ halinde çöker. Diğer 3 katyon ise çözünür anyonlarına yani alüminat, çinkat ve kromata dönüşerek çözeltide kalır). Santrifüjlenir. Çökelek (7) ve (8)'i oluşturmak üzere iki kısma ayrılır. Çözelti alınır (9).

(7)Çökeleğin birinci kısmı bir deney tüpüne alınır. Üzerine yaklaşık 1 mL derişik nitrik asit eklenir. Su banyosunda, gerekirse çıplak alevde ısıtılır. Eğer çözünmenin daha çabuk olması istenirse birkaç damla hidrojen peroksit eklenebilir. Bu çözeltiye bir spatülün ucuyla az miktarda sodyum bizmutat ($NaBiO_3$) eklenir ve kuvvetle çalkalanır. Asılı parçacıkların dibeye çökmesi için beklenir. Pembe veya menekşe rengin oluşması permanganat nedeniyle ve manganın varlığını kanıtlar. Eğer $NaBiO_3$ temin edilemiyorsa aynı amaçla PbO_2 'de kullanılabilir.

* Mangan, direkt numuneden de $NaBiO_3$ kullanılarak aranabilir.

(8)Çökeleğin ikinci kısmına 2M HCl çözeltisinden 1 mL eklenerek çözünmesi sağlanır. Soğutulur. Üzerine 1M $K_4Fe(CN)_6$ çözeltisinden birkaç damla eklenir. Koyu mavi renkteki çökelek demirin varlığını kanıtlar.

Demirin varlığı KSCN çözeltisi ile de tanımlanabilir. Bunun için HCl'de çözünen örneğe az miktarda KSCN çözeltisi eklenirse koyu kırmızı rengin oluştuğu görülür.

(9)Çözelti alüminat AlO_2^- , çinkat ZnO_2^{2-} ve kromat CrO_4^{2-} ve NaOH'in aşırısını içerir. Üzerine 2M HNO_3 çözeltisinden damla damla eklenerek nötrleştirilir. Böylece alüminatın Al^{3+} , kromatın $Cr_2O_7^{2-}$, çinkatın ise Zn^{2+} iyonu haline dönmesi sağlanır. Bunun üzerine bir spatül ucuyla 0.5 gram kadar NH_4Cl eklenir ve 2M NH_4OH çözeltisinden ortam bazik oluncaya kadar damla damla eklenir. Amonyakın aşırısını eklemekten kaçınmak gerekir. Bu amaçla turnusol kağıdı kullanılabileceği gibi amonyak kokusunun duyulması da yeterli olabilir. Böylece alüminyum iyonu $Al(OH)_3$ halinde çöktürülürken $Cr_2O_7^{2-}$ iyonu CrO_4^{2-} iyonuna, Zn^{2+} iyonu ise $Zn(NH_3)_4^{2+}$ iyonuna dönüştürülmüş olur.

(10)Bulutumsu beyaz çökelek alüminyumun varlığını kanıtlar. Santrifüjlenir. Çözelti (11)'dir.

(11)Çözeltide kromat ve çinko tetrammin iyonları bulunur. Çözeltinin sarı renkte olması kromun varlığının bir kanıtıdır. Çözeltiye 2M CH₃COOH (HAc) çözeltisinden damla damla eklenerek ortam asidik yapılır. Üzerine bir spatülün ucuyla 0.5 gram kadar CH₃COONa eklenir. Su banyosunda kaynama noktasına kadar ısıtılır. Sıcakken 0.5 M BaCl₂ çözeltisinden birkaç damla eklenir. Santrifüjlenir. Çökelek (12), çözelti (13)'dür.

(12)Sarı renkteki çökelek baryum **krom**attır.

(13)Çözeltide **çinko**, çinko asetat halindedir. Bu çözeltiye tiyoasetamid çözeltisi eklenirse ZnS, beyaz ince tanecikler halinde çöker.

Grup 3 Analizinin Dayandığı Temeller

1)**Sülfürlerin Çöktürülmesi:** Grup 3 katyonlarının sülfürlerinin sudaki çözünürlükleri oldukça fazladır. Dolayısıyla çöktürülebilmeleri için yüksek oranda sülfür derişimine gerek vardır. Bu ise ancak yüksek oranda iyonlaşan (NH₄)₂S ve Na₂S kullanılarak sağlanabilir. Buradaki uygulamada amonyum sülfür doğrudan kullanılmamıştır. Çöktürücü sülfür iyonu, bazik ortamda tiyoasetamid'in hidrolizi ile elde edilmiştir.

2)**Ortak İyon Etkisi:** Mg(OH)₂'in çözünürlük çarpımı 3.5x10⁻¹¹'dir. Bu değer grup analizi sırasında amonyaklı ortamda kolaylıkla ulaşılacak bir değerdir. Ancak bu grupta Mg(OH)₂'in çökmesi istenmez. Bu nedenle amonyum hidroksitli çözeltiye NH₄Cl eklendiğinde NH₄⁺ iyonları, ortak iyon etkisi nedeniyle OH⁻ derişimini öyle bir noktaya indirir ki, [Mg²⁺][OH]² = 3.5x10⁻¹¹ değerine ulaşamaz.

GRUP 2 KATYONLARI

Bu grupta, asitli ortamda tiyoasetamidin hidrolizi sonucu elde edilen H_2S ile çökelek veren katyonlar (Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Bi^{3+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , As^{3+} , As^{5+} , Sb^{3+} , Sb^{5+} , Pb^{2+}) yer alır.

Tiyoasetamid'in hidrolizi:



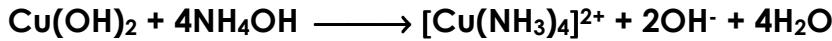
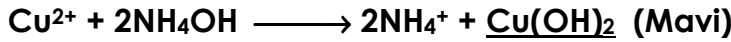
Civa(I) HCl ile çökelek verdiği halde civa(II) vermez. Bu nedenle civa(I) birinci grupta, civa(II) ise ikinci grupta analiz edilir. Kurşun ise her ne kadar 1. grup katyonları arasında yer alırsa da $PbCl_2$ 'ün çözünürlüğü oldukça fazla olduğundan büyük bir kısmı bu gruba da geçer.

Bu grubun sülfürleri sodyum hidroksit çözeltisinde çözünüp çözünmemelerine göre iki alt gruba ayrılırlar. Sodyum hidroksit çözeltisinde çözünmeyen HgS , PbS , Bi_2S_3 , CuS ve CdS grup 2A'yı, sodyum hidroksit çözeltisinde çözünen As_2S_3 , As_2S_5 , Sb_2S_3 , Sb_2S_5 , SnS ve SnS_2 ise grup 2B'yi oluştururlar.

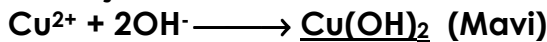
Cu^{2+} (BAKIR İYONU)

1) Bakır(II) tuzu çözeltisi üzerine tiyoasetamid çözeltisi eklenirse siyah renkli bakır(II) sülfür çöker.

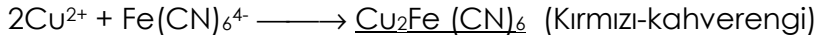
2) Bakır(II) tuzu çözeltisine seyreltik amonyak çözeltisi eklenirse açık mavi bir çökelek oluşur. Bu çökelek amonyakın aşırısında çözünerek mavi renkte bakır tetrammin kompleksini verir. Hatta bazen çökelek oluşumu görülmeyebilir.



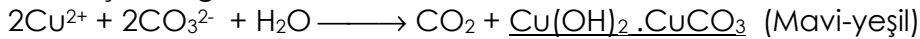
3) Bakır(II) tuzu çözeltisi üzerine alkali bazlar eklenirse mavi renkte bakır(II) hidroksit çöker.



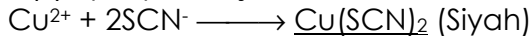
4) Bakır(II) tuzu çözeltisi üzerine potasyum ferrosiyanür çözeltisi eklenirse kırmızı-kahverengi bakır(II) ferrosiyanür çökeleği elde edilir.



5) Bakır(II) tuzu çözeltisine sodyum karbonat eklenirse mavi-yeşil renkte bazik bakır karbonat çökeleği elde edilir.



6) Bakır(II) tuzu çözeltisine potasyum tiyosiyanat çözeltisi damlatılırsa siyah renkte bakır(II) tiyosiyanat çöker.



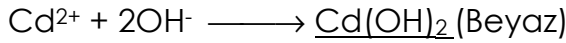
7) Bakır(II) tuzu çözeltisine sodyum potasyum tartarat $NaKC_4H_4O_6$ (senyet tuzu) kristallerinden birkaç tane eklenirse veya bir kaç damla sodyum sitrat çözeltisi eklenirse koyu mavi renkte bir çözeltinin oluştuğu görülür.

8) Bakır(II) tuzları alevi koyu mavi veya yeşil renge boyarlar.

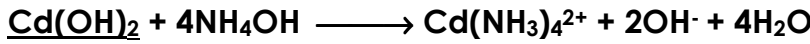
Cd²⁺ (KADMIYUM İYONU)

1)Kadmiyum tuzu çözeltisi, çok kuvvetli asidik olmayan ortamlarda tiyoasetamid çözeltisi ile (pH'ın 0.5'den büyük olmadığı durumlarda) sarı renkte CdS çökeleğini verir.

2)Kadmiyum tuzu çözeltileri, alkali bazlarla beyaz renkte kadmiyum hidroksit çökeleğini verirler.

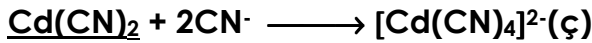
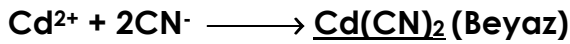


3)Kadmiyum tuzu çözeltisi, amonyum hidroksitle önce beyaz renkte kadmiyum hidroksit çökeleğini verir. Çökelek amonyağın aşırısında kompleks vererek çözünür.



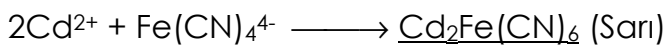
Bu kompleks bakırın benzer kompleksinden farklı olarak renksizdir. Bakır ve kadmiyumun amonyağın aşırısında çözünmesi, fakat bizmutun çözünmemesi grup analizinde yararlanılan önemli bir özelliktir.

4)Kadmiyum tuzu çözeltisi potasyum siyanür ile beyaz renkte amorf yapıda kadmiyum siyanür çökeleğini verir. Çökelek siyanürün aşırısında çözünür.



Cd (CN)₂ kompleksi kısmen iyonlaşır ve çözeltiye Cd²⁺ ve CN⁻ iyonlarını verir (K_{iyonlaşma}=7.8x10⁻¹⁸). Açığa çıkan kadmiyum iyonları H₂S ile CdS'ün çökmesi için yeterlidir. Öte yandan bakırın siyanür kompleksi daha kararlı olduğundan (K_{iyonlaşma}=5x10⁻³¹) H₂S ile çökelek vermez. Bu özellikten yararlanarak bakır ve kadmiyum birbirinden ayrılır.

5)Kadmiyum tuzu çözeltisine birkaç damla ferrosiyanür çözeltisi eklenirse sarımsı renkte kadmiyum ferrosiyanür çöker.

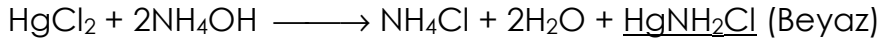


Hg²⁺ (CİVA II İYONU)

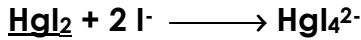
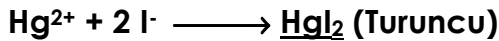
1)Civa(II) tuzu çözeltisi üzerine tiyoasetamid çözeltisi eklenirse önce beyaz, sonra kahverengi ve daha sonra siyah renkte çökelek elde edilir.

2)Civa(II) tuzu çözeltisine alkali baz çözeltisi eklenirse sarı renkte civa(II) hidroksit çöker. Ancak bu bileşik kararsız olduğundan bozunarak sarı renkli civa(II) okside dönüşür.

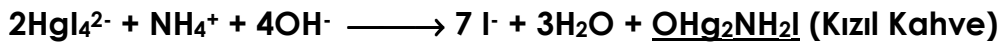
3)Civa(II) tuzu çözeltisine amonyum hidroksit eklenirse beyaz renkte civa(II) amidoklorür çökeleği oluşur.



4)Civa(II) tuzu çözeltisine potasyum iyodür tuzu çözeltisi eklenirse sarı-kırmızı renkte civa(II) iyodür çöker. Çökelek, ayırıcın aşırısından oldukça kararlı olan ($K_{\text{oluşum}} = 10^{30}$) kompleks vererek çözünür.

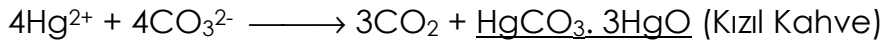


Bu çözeltiye birkaç damla amonyak çözeltisi veya amonyum tuzu çözeltisi ve birkaç damla derişik alkali baz çözeltisi eklenirse karakteristik kırmızı-kahve renkli amonyum civa iyodür çöker.

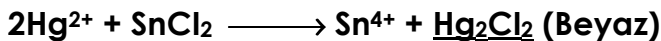


Bu tepkime Nessler tepkimesi olarak bilinir ve amonyum aranmasında ve civa (II) aranmasında kullanılan en önemli tepkimelerden biridir.

5)Civa(II) tuzu çözeltisine sodyum karbonat çözeltisi eklenirse karbon dioksit gazı çıkışı ile kırmızı kahverengi bazik civa karbonat çöker.



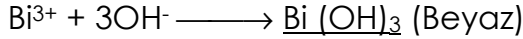
6)Civa(II) tuzu çözeltisine kalay(II) klorür çözeltisi eklenirse beyaz renkte Hg₂Cl₂ çöker.



Bi³⁺ (BİZMUT İYONU)

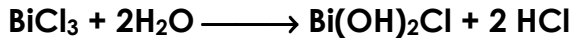
1)Bizmut(III) tuzu çözeltisi, tiyoasetamid çözeltisi ile koyu kahverengi bizmut(III) sülfür çökeleğini verir.

2)Bizmut(III) tuzu çözeltisi alkali bazlarla beyaz renkte bizmut(III) hidroksit çökeleğini verir.



3)Bizmut(III) tuzu çözeltisi amonyum hidroksit ile beyaz renkte bazik tuz çökeleği oluşturur. Çökelek amonyağın aşırısında çözünmez (Bakır ve kadmiyumdan farkı).

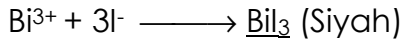
4)Bizmut(III) tuzu çözeltisi, örneğin BiCl₃, bir kaptaki suyun içine dökülürse veya bizmut(III) tuzu çözeltisi su ile seyreltilirse, beyaz bir çökeleğin oluştuğu görülür. Bu çökelek bir hidroliz ürünü olan bizmutil klorür, BiOCl'dür. Hidroliz gerçekte önce



şeklinde olur. Ancak oluşan bizmut hidroksi klorür çökeleği kararsız olduğundan hemen bir mol su vererek bozunur.

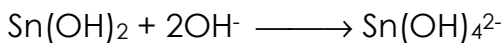
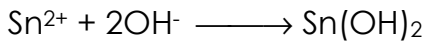


5)Asitlendirilmiş bizmut(III) tuzu çözeltisine potasyum iyodür çözeltisi eklenirse siyah renkte bizmut(III) iyodür çöker.



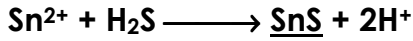
6)Bizmut(III) tuzları stannit çözeltisi ile siyah renkte metalik bizmuta indirgenirler.

Stannit çözeltisi hazırlamak için; kalay(II) klorür çözeltisine NaOH veya KOH çözeltisi eklenir. Bu sırada kalay(II) hidroksit çökeleği oluşur. Bu çökelek tamamen çözününceye kadar bazın aşırısı eklenir.

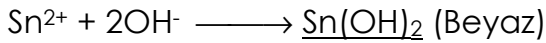


Sn²⁺ (KALAY II İYONU)

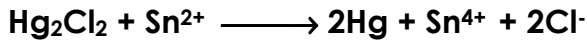
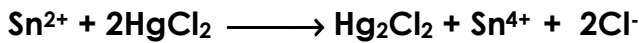
1) Kalay(II) tuzu çözeltisi tiyoasetamid çözeltisi ilavesiyle kahverengi kalay(II) sülfür çökeleğini verir.



2) Kalay(II) tuzu çözeltisine alkali baz veya amonyak çözeltisi eklenirse beyaz renkte kalay(II) hidroksit çöker.



3) Kalay(II) tuzu çözeltisi üzerine civa(II) çözeltisi eklenirse siyah-gri renkte metalik civa ayrılır.

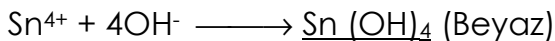


(4) Bir kapsüle 4-5 damla kalay(II) tuzu çözeltisi, 8-10 damla derişik HCl ve 2-3 parça da çinko atılır. Soğuk suyla doldurulmuş bir tüp, bu karışıma daldırılıp bek alevinin indirgen kısmına tutulur. Tüpün etrafında mavi bir luminesans gözlenir.

Sn⁴⁺ (KALAY IV İYONU)

1) Kalay(IV) tuzu çözeltileri hidrojen sülfürle sarı renkte SnS₂ çökeleğini verirler.

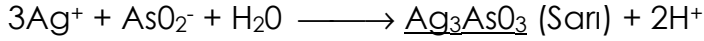
2) Kalay(IV) tuzu çözeltileri, alkali bazlarla veya amonyakla beyaz renkte peltemsi bir çökelek oluştururlar.



As³⁺ (ARSENİK III İYONU, ARSENİT)

1) Arsenik(III) tuzu çözeltisi asitli ortamda hidrojen sülfürle (tiyoasetamid çözeltisi ilavesiyle) sarı renkte arsenik(III) sülfür çökeleğini verir.

2) Arsenik(III) tuzu çözeltisine gümüş nitrat çözeltisi eklenirse sarı renkte gümüş arsenit çöker.

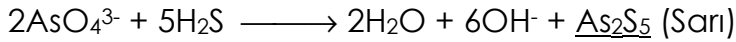


3) Arsenik(III) tuzu çözeltisi bir tüpe konur. Üzerine bir çinko tanesi konur. 6 M H₂SO₄ ile asitlendirilir. Tüpün ağzına, üzerine %10'luk AgNO₃ çözeltisi damlatılmış bir süzgeç kağıdı geçirilir. Tüp dikkatlice ısıtılır. Süzgeç kağıdından oluşan siyah leke arsenik(III) veya antimon(III) varlığını gösterir.

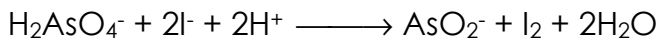
4) Arsenik(III) tuzu çözeltisine bakır sülfat çözeltisi damlatılırsa **Schule Yeşili** denilen bir çökelek oluşur.

As⁵⁺ (ARSENİK V İYONU, ARSENAT)

1) Derişik HCl ile asitlendirilmiş arsenat çözeltisine tiyoasetamid çözeltisi eklenirse sarı renkte arsenik(V) sülfür çöker.



2) Arsenat, iyodürü elementel iyoda yükseltger. Çözelti iyot nedeniyle kahverengidir.



3) Amonyak ve amonyum klorürlü ortamda arsenat çözeltisine magnezyum tuzu çözeltisi eklenirse beyaz renkte kristalimsi amonyum magnezyum arsenat çökeleği oluşur.

4) Amonyum molibdat, (NH₄)₂MoO₄ ve amonyum nitratlı nitrik asit çözeltisi ile arsenat tuzu, sarı renkte (NH₄)₃AsMo₁₂.xH₂O bileşiminde bir çökelek verir.

Sb³⁺ (ANTİMON İYONU)

1)Antimon(III) klorür çözeltisine fazla asidik olmayan ortamda tiyoasetamid çözeltisi eklenirse turuncu renkte Sb₂S₃ çöker.



2)Antimon(III) tuzu çözeltisi bol miktarda su ile seyreltilirse beyaz renkte antimonil klorür çöker.



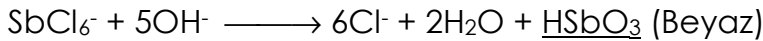
3)Antimon(III) tuzu çözeltisi bir tüpe konur. Üzerine bir çinko tanesi konur. 6 M H₂SO₄ ile asitlendirilir. Tüpün ağzına, üzerine %10'luk AgNO₃ çözeltisi damlatılmış bir süzgeç kağıdı kapatılır. Tüp dikkatlice ısıtılır. Süzgeç kağıdında oluşan siyah leke antimon(III) veya arsenik(III) varlığını gösterir.

Sb⁺⁵ (ANTİMON V İYONU)

1)Antimon(V) tuzu çözeltisi su ile beyaz renkte bir tuz çökeleği verir.



2)Antimon(V) tuzu çözeltisi alkali bazlar ve amonyak ile beyaz renkte metaantimonik asit çökeleği verir.

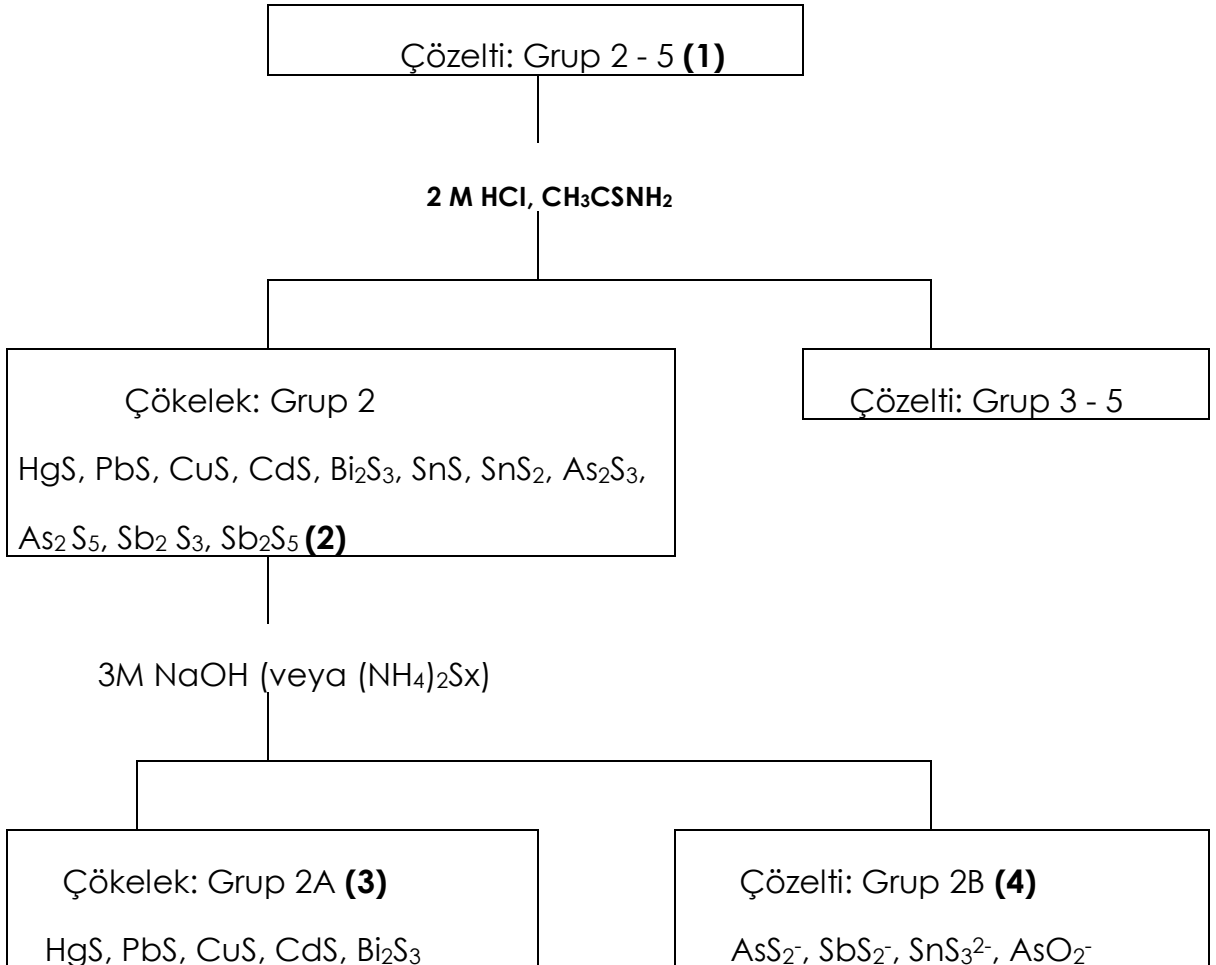


Grup 2 Katyonlarının Alt Gruplara Ayrılması

Grup 2 katyonları sülfürlerinin renkleri:			
As ₂ S ₃	Sarı	SnS ₂	Sarı
As ₂ S ₅	Sarı	HgS	Siyah
Sb ₂ S ₃	Portakal	CuS	Siyah
Sb ₂ S ₅	Portakal	PbS	Siyah, Kahverengi
CdS	Sarı	Bi ₂ S ₃	Siyah, Kahverengi
SnS	Kahverengi		

Grup 2 katyonları hidrojen derişimi 0.3 M olan asitli ortamda sülfürleri halinde çöker. Arsenik ister arsenit ister arsenat halinde olsun As₂S₃ ve As₂S₅ çökeleklerini verir. Antimon da aynı özelliğı gösterir. Kalay ise hangi değerkte ise onunla ilgili sülfürünü, SnS veya SnS₂ verir.

Bu grup, sülfürlerinin amonyum polisülfürde çözünüp çözünmemesi özelliğinden yararlanarak iki alt gruba, 2A ve 2B gruplarına ayrılarak analiz edilir. PbS, HgS, Bi₂S₃, CuS ve CdS amonyum polisülfürde çözünmezler ve grup 2A'yı oluştururlar. As₂S₃, As₂S₅, Sb₂S₃, SnS ve SnS₂ ise çözünürler ve grup 2B'yi oluştururlar.



(1)Analiz çözeltisi (birinci grubun çöktürülmesinden kalan çözelti) grup 2-5 katyonlarını içerir. Çözeltiye 2M NH_4OH çözeltisinden damla damla eklenerek ortam nötral yapılır. Bunun için turnusol kağıdından yararlanılabilir. Daha sonra ortama hidrojen derişimi 0.3 M (pH 0.5) olacak şekilde 2 M HCl eklenir (Bunun için hacminin yaklaşık dörtte biri kadar hacimde 2M HCl çözeltisi eklenmesi gerekir).

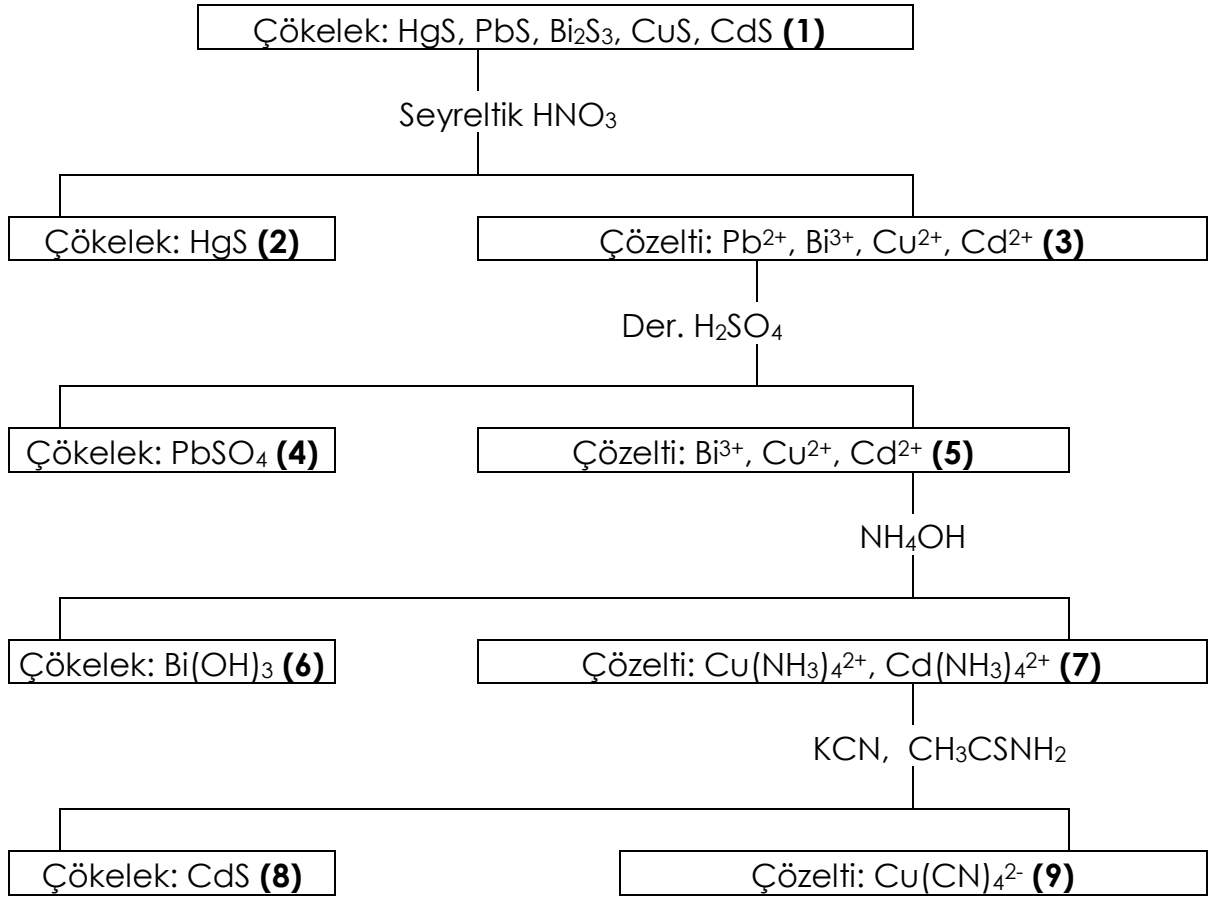
Ortamın asitliğı ayarlandıktan sonra tiyoasetamid çözeltisi eklenir. Su banyosunda ısıtılır. Yaklaşık 4-5 dakika su banyosunda tutulduktan sonra çözelti 1/1 oranında seyreltilir ve tekrar tiyoasetamid çözeltisi eklenir. Böylece kısmen derişik asitli ortamda çöken As_2S_3 'ün çökmesi ve seyreltik asitli ortamda çöken CdS 'ün çökmesi sağlanmış olur. Seyreltme 1/1 oranından fazla yapılırsa grup 3 katyonlarından da çökmeler (örneğin ZnS) olabilir. Çözelti santrifüjlenir. (Süzüntü bir damlalıkla alınarak grup 3, 4, 5 analizi için saklanır. Ancak bu grupların analizi hemen yapılmayacaksa ortamda kalan H_2S hava oksijeni ile sülfata yükseltgenebilir. Bu durumda üçüncü grubun çöktürülmesi sırasında dördüncü grup katyonları da sülfatları halinde çökebilir. Bu nedenle çözeltinin bir süre kaynatılarak H_2S 'nin uçurulması ve daha sonra saklanması yararlı olur). Çökelek **(2)**'dir.

(2)Çökelek grup 2 katyonlarının sülfürlerini içerir. Çökelek içinde hacimce %10'luk amonyum klorür çözeltisi bulunan su ile yıkanır. Santrifüjlenir ve çözelti atılır. Çökelek üzerine 3M NaOH (veya amonyum polisülfür) çözeltisinden 2-3 mL eklenir. Çalkalanır. Su banyosunda 5 dakika süre ile ısıtılır. Santrifüjlenir. Çökelek **(2A)** ve çözelti **(2B)** birbirinden bir damlalık yardımıyla ayrılır ve alt grupların analizi için saklanır.

(3)Çökelek NaOH'de (veya amonyum polisülfürde) çözünmeyen HgS , CuS , CdS , Bi_2S_3 ve belki de bir miktar serbest kükürt ve PbS içerir. Bunlar grup 2A bölümde anlatıldığı şekilde analiz edilir.

(4)Çözeltide sülfürleri NaOH'de (veya amonyum polisülfürde) çözünen arsenik, antimon ve kalayın kompleks iyonları bulunur. Bunlar grup 2B bölümünde anlatıldığı şekilde analiz edilir.

Grup 2A Katyonlarının Şematik Analizi



(1)Çökelek üzerine 2 M nitrik asitten yaklaşık 2 mL eklenir. Çalkalanır. Su banyosunda 5-6 dakika ısıtılır. Bu aşamada mavi renk **bakır**ın varlığını gösterir. Arasına çalkalanır. Santrifüjlenir ve çözelti (3) bir damlalıkla alınır. Çökeleğin (2) siyah renkte olması HgS varlığının kanıtıdır. İstenirse **civa** tanınması için (2) madde de çalışılabilir.

(2)Çökelek HgS veya 2HgS.Hg(NO₃)₂ çift tuzu ve belki de bir miktar serbest kükürt içerir, siyah görünümündedir. 1 mL saf su ile tekrar yıkanır ve bir porselen kapsüle alınır. Üzerine 2 mL kral suyu eklenir ve çeker ocakta kahverengi NO₂ buharları çıkıncaya kadar buharlaştırılarak tam çözünme sağlanır. Daha sonra 2 mL saf su ekleyerek seyreltilir ve bir süre daha ısıtılır. Eğer bu işlem yapılmazsa çözünme sırasında açığa çıkan klor, daha sonraki aşamada kalay(II)'yi kalay(IV)'e yükseltgeyebilir. Bu çözeltiden 1 mL kadar bir tüpe alınır. Üzerine damla damla 0.5 M SnCl₂ çözeltisinden eklenir. Önce ipeksi beyaz (Hg₂Cl₂), daha sonra siyah renkte (Hg) oluşan çökelek **civan**ın varlığını belirtir. İstenirse civa(II) ile ilgili başka denemeler de yapılabilir.

Ana çökelek eğer yalnız 2HgS.Hg(NO₃)₂ çökeleğini içeriyorsa bu durumda çökeleğin görünümü beyaz renktedir. (Siyah çökeleğin oluşmaması civanın bulunmadığını göstermez).

(3)Çözelti Pb^{2+} , Bi^{3+} , Cu^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarını ve HNO_3 'ün aşırısını içerir. Çözelti bir porselen kapsüle alınır. İçine 2 mL derişik H_2SO_4 eklenip çeker ocakta beyaz SO_3 dumanları çıkıncaya kadar buharlaştırılır. Bu, nitrik asitin tamamı buharlaştırıldıktan sonra olacağından zaman alabilir. Nitrik asitin tamamı buharlaştırılmazsa $PbSO_4$ bu asitte çözünebilir ve bizmutun tanınmasını güçleştirebilir. Çözelti soğutulur ve santrifüj tüpündeki 2 mL su içine boşaltılır. Kapsül az su ile yıkanır ve yıkama çözeltisi de santrifüj tüpündeki numuneye eklenir. Santrifüjlenir. Süzüntü bir damlalıkla alınır. Süzüntü (5)'de Bi^{3+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , çökelek (4)'de ise kurşun aranır.

(4)Çökelek $PbSO_4$ olmalıdır. Ancak bazik bizmut sülfat, $(BiO)_2SO_4$ da çökmüş olabilir ve yanılgıya neden olur. Çökelek az miktarda su ile yıkanır. Üzerine 1 mL 2M amonyum asetat (CH_3COONH_4) çözeltisi eklenir. Su banyosunda 4-5 dakika çalkalanarak ısıtılır. Çözeltiye 1 mL 2M CH_3COOH çözeltisinden eklenir ve birkaç damla 0.5M K_2CrO_4 çözeltisinden damlatılır. Sarı renkli çökelek **kurşun**u tanımlar. İstenirse kurşunla ilgili başka denemeler de yapılabilir.

(5)Çözelti Cu^{2+} , Bi^{3+} , Cd^{2+} iyonlarının ve sülfürik asidin aşırısını içerir. Çözelti derişik NH_3 ile nötrleştirilir. Daha sonra birkaç damla fazlası eklenerek bakır ve kadmiyumun hidroksitlerinin çözünmesi sağlanır, bizmut hidroksit beyaz renkte kalır. Karışım santrifüjlenir. Süzüntü (7) damlalıkla alınır. Burada bakır ve kadmiyum, çökelekte (6) ise bizmut aranır.

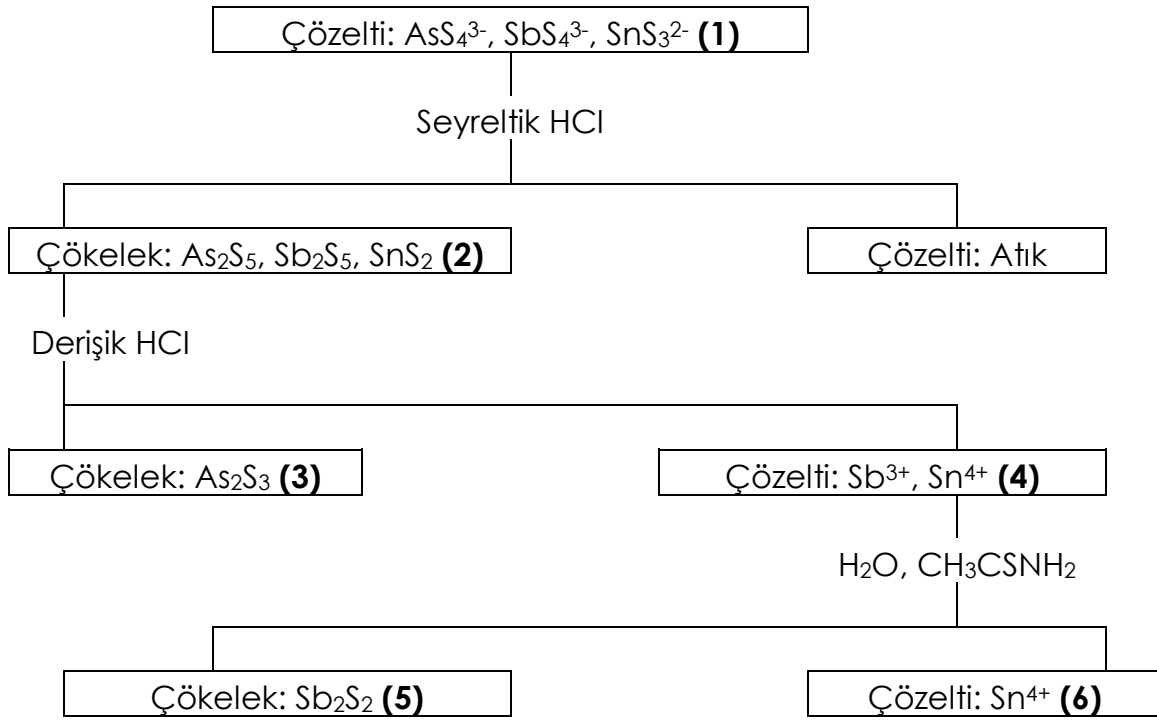
(6)Beyaz çökelek $Bi(OH)_3$ 'tir. Taze hazırlanmış stannit çözeltisinden birkaç damla eklenir. Siyah renk **bizmut**un varlığını belirtir.

Stannit çözeltisini hazırlamak için kalay(II) klorür çözeltisine NaOH çözeltisi eklenir. Önce çökelek oluşur. Bu çökelek çözününceye kadar NaOH eklemeye devam edilir.

(7)Çözelti bakır ve kadmiyumun tetrammin komplekslerini içerir. Eğer ortamda **bakır** varsa çözelti mavi renktedir. Ancak az miktarda bakır varsa $K_4Fe(CN)_6$ ile yapılacak test daha iyi sonuç verir. Bu deneyi yapabilmek için çözeltiden az miktarda alınır, 2M H_2SO_4 ile zayıf asidik yapılır. İçine 1-2 damla 1M $K_4Fe(CN)_6$ çözeltisinden eklenir. Kırmızı kahve renk bakırın oluşturduğu $Cu_2Fe(CN)_6$ 'dır. Ferrosiyanürün aşırısını eklemekten kaçınmak gerekir. Aksi halde beyaz renkte $Cd_2Fe(CN)_2$ de çökebilir.

Kadmiyumu en iyi tanımlama yolu CdS halinde çöktürmektir. Ortamda safsızlık olarak bulunan civa ve bakır siyah renkte CuS ve HgS çökeleklerini vereceğinden tanımak güçleşebilir. Ancak ortama eklenecek KCN, bakır ve civayı $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ ve $\text{Hg}(\text{CN})_2^{2-}$ kompleksleri halinde tuttuğundan CuS ve HgS'ün çökmesini önler, yalnız CdS çöker. Bunun için mavi renkteki çözeltiye, renk kayboluncaya kadar 1M KCN çözeltisinden damla damla eklenir. Ayıraç eklemeye oluşan çökelek çözününceye kadar devam edilir. Daha sonra çözeltiye 5-6 damla tiyoasetamid çözeltisi eklenir. Eğer çökelek koyu renkte ise 2M H_2SO_4 'ten 1mL eklenir, çökelek santrifüjlenerek ayrılır. Süzüntüye hacminin 2-3 katı kadar su eklenir ve tiyoasetamid çözeltisi eklenirse meydana gelecek sarı çökelek **kadmiyumu** belirler.

Grup 2B Katyonlarının Şematik Analizi



* As^{3+} , Sb^{3+} ve Sn^{2+} direkt numuneden de aranabilir.

Direkt numuneden As^{3+} ve Sb^{3+} aranması: Numune çözeltisi bir tüpe konur. Üzerine bir çinko tanesi eklenir. 6 M H_2SO_4 ile asitlendirilir. Tüpün ağzına, üzerine %10'luk AgNO_3 çözeltisi damlatılmış bir süzgeç kağıdı kapatılır. Tüp dikkatlice ısıtılır. Süzgeç kağıdında oluşan siyah leke **As^{3+}** veya **Sb^{3+}** varlığını gösterir.

Direkt numuneden Sn^{2+} aranması: Bir kapsüle 7-8 damla numune çözeltisi, 8-10 damla derişik HCl ve 2-3 parça da çinko atılır. Soğuk suyla doldurulmuş bir tüp, bu karışıma daldırılıp bek alevinin indirgen kısmında tutulur. Tüpün etrafında mavi bir **luminesans** (parlama) **kalay**ın varlığını gösterir.

- (1)Çözelti AsS_4^{3-} , SbS_4^{3-} , SnS_3^{2-} iyonlarını içerir. İçine 2M HCl çözeltisinden yaklaşık 1 mL eklenir. Fazla miktarda asit eklemekten kaçınmak gerekir. Çünkü SnS_2 bir miktar çözünebilir. Çökelek As_2S_5 , Sb_2S_5 ve SnS_2 'dir (2). Santrifüjlenir ve sıvı bir damlalıkla alınır, atılır.
- (2)Çökelek As_2S_5 , Sb_2S_5 ve SnS_2 'dir. Üzerine 1 mL derişik HCl eklenir ve su banyosunda kaynama noktasına kadar ısıtılır, bu arada sık sık çalkalanır. Çözeltiyi kaynatmaktan kaçınmak gerekir. Çünkü derişik asit bu sıcaklıkta arseniği çözebilir. Santrifüjlenir, çökelek (3), çözelti (4)'dür.
- (3)Çökelek As_2S_5 veya As_2S_3 tir.
- (4)Çözelti Sb^{3+} ve Sn^{4+} iyonlarını klorür kompleksleri halinde içerir. Buradan bir deney tüpüne 10 damla alınır ve üzerine 2 mL saf su eklenerek seyreltilir. Su banyosunda kaynama noktasına kadar ısıtılır ve üzerine tiyoasetamid çözeltisi eklenir. Santrifüjlenir. Çökelek (5), çözelti (6)'dir.
- (5)Portakal sarısı çökelek Sb_2S_3 'tür.
- (6)Çözeltide Sn^{4+} bulunabilir. Sn^{2+} ise direkt numuneden luminesans deneyi ile aranabilir.

Grup 2 Analizinin Dayandığı Temeller

Alkali, toprak alkali ve alüminyum dışındaki metal sülfürleri suda çözünmezler. Çeşitli sülfürlerin Kçç değerlerinin farklılığından yararlanılarak sistematik analizde katyonlar gruplandırılabilir. Grup 2 sülfürlerinin (HgS , CuS , As_2S_3 , As_2S_5 , SnS_2 , CdS , Sb_2S_3 , Sb_2S_5 ve Bi_2S_3) Kçç değerleri küçüktür. İçlerinde Kçç değerleri en büyük olan CdS için bile bu değer $Kçç = 10^{-28}$ 'dir. Buna karşılık grup 3 sülfürlerinin (MnS , ZnS , CoS ve NiS) Kçç değerleri daha büyüktür. Bu gruptan Kçç'si en küçük olan ZnS için bu değer 1.2×10^{-23} 'dür. Grup 2 katyonlarının sülfürlerinin çöktürülmesinde $H_2S \rightarrow 2H^+ + S^{=}$ dengesinden gelen $S^{=}$ iyonlarının derişimini, CdS 'ün (Grup 2) çökmesini sağlayıp, ZnS 'ü (Grup 3) çözeltide bırakacak şekilde tutmak için, ortamın tamponlanması gerekir. Bu tamponlamada $[H^+] = 0.3$ mol/L'de tutulur. $[H_2S]$ ise 10^{-1} mol/L'dir. (Asitli ortamda H_2S 'nin en fazla çözünürlüğü).

$$\text{Bu durumda: } \frac{[H^+]^2[S^{=}]}{[H_2S]} = 6.8 \times 10^{-23} = \frac{(0.3)^2 [S^{=}]}{0.1} \quad [S^{=}] = 7.5 \times 10^{-23}$$

Çözelti derişimleri 10^{-1} ile 10^{-2} arasında olduğundan,

$$\text{Grup 2} \rightarrow [Cd^{2+}] = 10^{-1} \text{ olsa bile } [Cd^{2+}][S^{=}] = 10^{-1} \times 7.5 \times 10^{-23} > 10^{-28}$$

çöker

$$\text{Grup 3} \rightarrow [Zn^{2+}] = 10^{-2} \text{ olsa bile } [Zn^{2+}][S^{=}] = 10^{-2} \times 7.5 \times 10^{-23} < 1.2 \times 10^{-23}$$

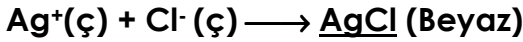
çökmez.

GRUP 1 KATYONLARI

Bu grupta **Ag⁺**, **Pb²⁺** ve **Hg₂²⁺** iyonları bulunmaktadır.

Ag⁺ (GÜMÜŞ İYONU)

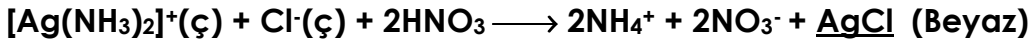
1)Gümüş tuzu çözeltisi üzerine 3M HCl veya bir klorür tuzu reaktif çözeltisi ilave edilirse beyaz renkli gümüş klorür çökeleği oluşur.



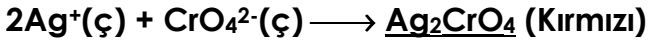
Bu çökelek NH₃ çözeltisinde diammingümüş kompleks iyonu vererek çözünür.



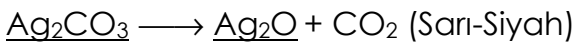
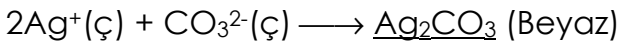
Bu amonyaklı çözelti, HNO₃ ile asitlendirilirse AgCl'ün tekrar çöktüğü görülür.



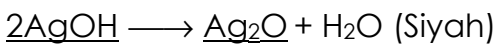
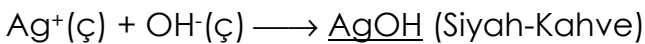
2)Gümüş tuzu çözeltisi üzerine K₂CrO₄ reaktif çözeltisi ilave edilirse kiremit kırmızısı renğinde gümüş kromat çöker.



3)Gümüş tuzu çözeltisi üzerine Na₂CO₃ reaktif çözeltisi ilave edilirse beyaz renkli gümüş karbonat çöker. Bu çökelek bir süre bekletilirse bozunma sonucu gümüş oksit oluşacağından sarı-siyah renk alır.

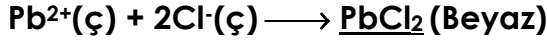


4)Gümüş tuzu çözeltisi üzerine NaOH reaktif çözeltisi ilave edilirse siyah-kahve renkli gümüş hidroksit çöker. Ancak bu bileşik kararsız olduğundan bozunarak gümüş oksite dönüşür.



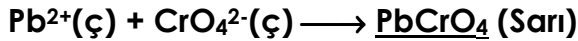
Pb²⁺ (KURŞUN II İYONU)

1)Kurşun(II) tuzu çözeltisi üzerine 3M HCl veya bir klorür tuzu reaktif çözeltisi ilave edilirse beyaz renkte kurşun(II) klorür çöker.



Bu çökelek soğuk suda az, sıcak suda fazla miktarda çözünür. Sıcak çözelti tekrar soğutulursa PbCl₂ tekrar kristallenir.

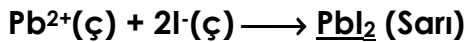
2)Kurşun(II) tuzu çözeltisine K₂CrO₄ reaktif çözeltisi ilave edilirse sarı renkli kurşun kromat çöker.



Bu çökelek alkali bazlarda ve derişik asitlerde kolay, seyreltik HNO₃'de çok az çözünür.

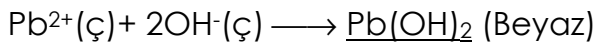


3)Kurşun(II) tuzu çözeltisine KI reaktif çözeltisi ilave edilirse sarı renkli kurşun iyodür çöker. Bu çökelek sıcakta çözölüp aniden soğutulursa iğne kristaller elde edilir.



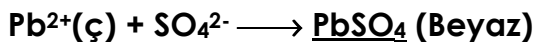
Bu çökelek üzerine asetik asit çözeltisi ve su ilave edip, su banyosunda ısıtılırsa çökelek çözünür. Soğuk suya daldırılırsa kurşun iyodür tekrar çöker.

4)Kurşun(II) tuzu çözeltisine NaOH veya KOH reaktif çözeltisi ilave edilirse beyaz renkli kurşun(II) hidroksit çöker.



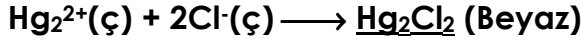
Bu hem asitlerde hem de bazlarda çözünür.

5)Kurşun(II) tuzu çözeltisine seyreltik H₂SO₄ reaktif çözeltisi ilave edilirse beyaz renkli kurşun sülfat çöker.

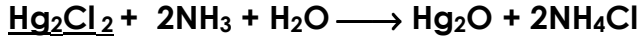


Hg₂²⁺ (CİVA I İYONU)

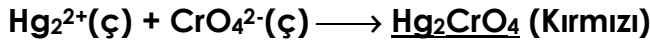
1)Civa(I) tuzu çözeltisi üzerine 3M HCl veya NaCl reaktif çözeltisi ilave edilirse beyaz renkte civa(I) klorür çökeleği (kalomel) oluşur.



Bu çökelek soğuk ve sıcak suda ve seyreltik HNO₃'de çözünmez. NH₃, derişik HNO₃ ve kral suyunda çözünür. NH₃ ile siyah renkli metalik civa, beyaz renkli civa(II) amido klorür ve siyah renkli civa(II) oksitten oluşan ve siyah görünen bir çökelek oluşur.

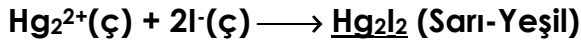


2)Civa(I) tuzu çözeltisi üzerine K₂CrO₄ reaktif çözeltisinden ilave edilirse kırmızı renkli civa(I) kromat çöker.



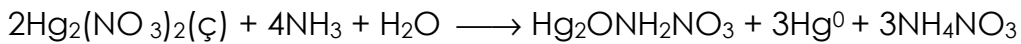
Bu çökelek alkali bazlarda ve seyreltik HNO₃'de çözünmez.

3)Civa(I) tuzu çözeltisi üzerine KI reaktif çözeltisi ilave edilirse sarı-yeşil renkli civa(I) iyodür çöker.

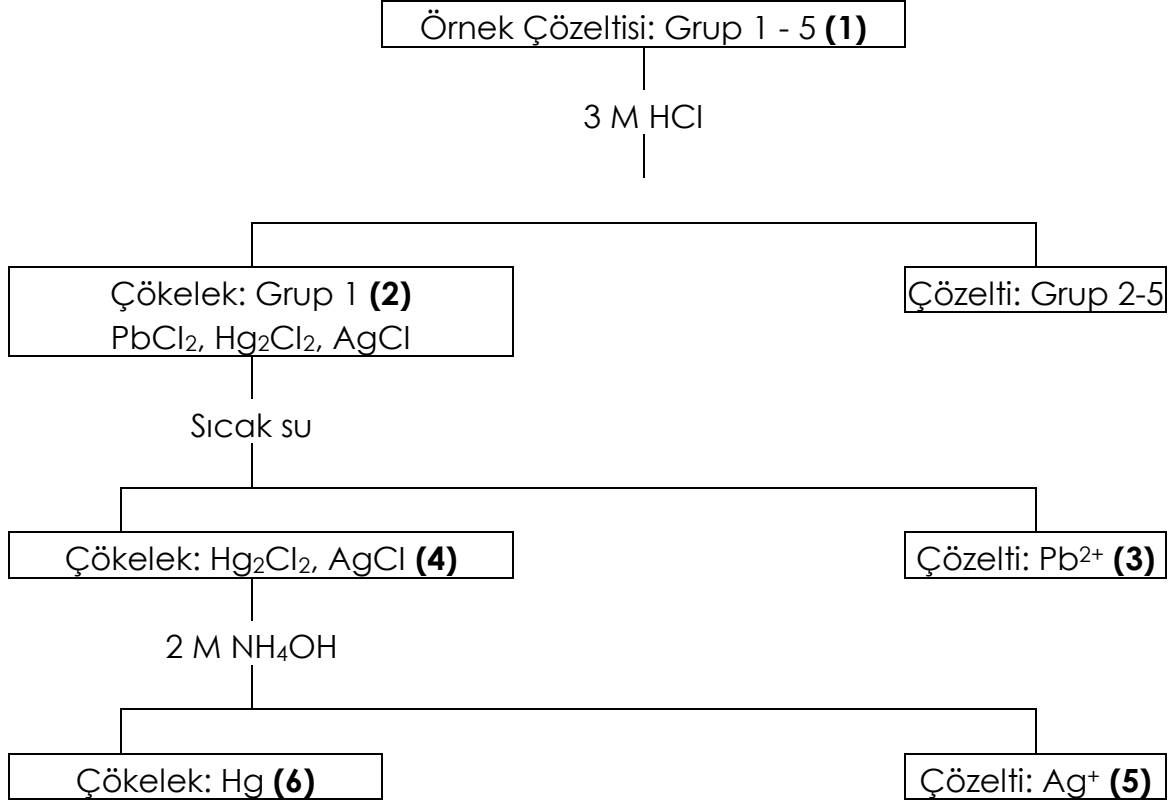


Çökelek reaktifin aşırısında çözünür, seyreltik asitlerde çözünmez.

4)Civa(I) tuzu çözeltisine NH₄OH reaktif çözeltisi ilave edilirse siyah renkte metalik civa meydana gelir.



Grup 1 Katyonları Şematik Analizi



(1) Grup 1-5 katyonlarını içeren çözeltiden grup 1 katyonlarını çöktürmek için örnek çözeltisinden yaklaşık 5 mL alınır ve üzerine yaklaşık 1 mL 3 M HCl çözeltisinden eklenir. Santrifüjlenir ve çökelmenin tam olup olmadığı kontrol edilir. Aşırı miktarda HCl eklemekten kaçınmak gerekir. Aksi halde gümüş ve kurşun kompleksleri halinde çözünebilir. Çökmenin tam olduğu anlaşıldıktan sonra çözelti bir damlalık yardımıyla alınır ve grup 2-5 analizi için saklanır. Çökelek üzerine 3-5 mL saf su eklenip iyice çalkalandıktan sonra tekrar santrifüjlenerek yıkama yapılır. Çözelti alınarak grup 2-5 analizi için saklanan çözeltiye eklenir.

(2)Çökelek grup 1 katyonlarının klorürlerini içerir. Çökelek üzerine 1 mL saf su eklenir ve su banyosunda ısıtılır. Isıtma sırasında zaman zaman çalkalayarak çözünmenin tam olması sağlanır. Yaklaşık 5 dakika su banyosunda tutulduktan sonra bekletmeden hemen santrifüjlenir ve sıcak suya daldırılmış bir damlalıkla hemen çözelti alınır. Bu işlemin bir iki dakikada tamamlanması gerekir. Aksi halde çözelti soğursa çözünmüş olan kurşun klorür tekrar çökeceğinden ayırma tam yapılamaz. Üzerine 1 mL daha saf su ekleyip işlemi tekrarlamak, çökelekte kalmış olan kurşun klorürün tam olarak ayrılması bakımından yararlı olur. Bu durumda çözelti, ilk çözelti ile birleştirilir. Burada çökelek (4)'dür, çözelti (3) Pb^{2+} içerir.

(3)Çözeltide kurşun bulunabilir. Buradan üç ayrı tüpe örnekler alınır. Birinciye 0,1 M derişimdeki potasyum kromat çözeltisinden damlatılır. Sarı renkte kurşun kromat çöker. İkinci tüpe 0.1 M derişimdeki sülfürik asit çözeltisinden damlatılır, beyaz renkteki kurşun sülfat çöker. Üçüncü tüpe 0.1 M derişimdeki potasyum iyodür çözeltisinden damlatılır, sarı renkte kurşun iyodür çöker.

(4)Çökelekte gümüş ve civa bulunabilir. Çökelek üzerine yaklaşık 1 mL 2M amonyak çözeltisi eklenir. İyice çalkalanır ve santrifüjlenir. Çökelek (6), çözelti (5)'dir.

(5)Çözeltide gümüş, gümüş diammin kompleksi halinde bulunur. Ortam asitli oluncaya kadar 2M HNO_3 çözeltisinden eklenir. Beyaz renkteki çökelek gümüş iyonunun varlığını gösterir.

(6)Siyah renkli çökelek civanın varlığını belirtir. Bu çökelek, istenirse kral suyunda çözünür ve civanın kromat ve iyodürle ilgili deneyleri yapılabilir.

KANTİTATİF ANALİTİK KİMYA PRATİKLERİ

Kantitatif analiz yöntemleri, maddenin nicel ölçümüne dayalı analiz yöntemleridir. Günümüzde nicel ölçüme (miktar tayinine) yönelik birçok yöntem bilinmektedir. Pratik çalışmalarda miktarı tayin edilecek maddenin yapısal özelliklerinden hareketle; hassasiyet, doğruluk, güvenilirlik, uygulanabilme kolaylığı ve ekonomiklik bu yöntemlerden herhangi birinin seçiminde etken olur. Laboratuvar çalışmalarında titrimetrik, gravimetrik ve aletli analiz yöntemleri ile miktar tayinine yönelik çalışmalar yapılacaktır.

TİTRİMETRİK ANALİZ YÖNTEMLERİ

Titrimetrik analiz, çözelti hacim ölçümüne dayalı çok yaygın bir kantitatif analiz yöntemidir.

Titrimetrik analiz çalışmaları sırasında laboratuvarında kullanılacak başlıca aletler şunlardır:

Hassas Terazî: Bu teraziler genellikle 200 grama kadar olan ağırlıkları miligramın onda birine kadar doğru tartacak hassasiyettedir. Tartım sonuçlarını virgülden sonra en az dört basamaklı olarak verir.

Büret: Çözelti hacimlerini mL'nin onda birine kadar hassasiyetle ölçmeyi sağlayan aletlerdir.

Balonjoje: Üzerinde yazılı olan sıcaklık derecesinde hacimleri kesin olarak belli olan kaplardır. Bu kapların içinde çözeltileri ısıtma işlemi yapılmaz, zira balonjojenin çok hassas olarak ayarlanmış hacminin değişmesi ihtimali vardır.

Pipet: Hassas olarak, belirli hacimde çözelti almaya yarayan ölçülü cam borulardır.

Mezur: Çok hassas olmaksızın, belirli hacimde çözelti almaya yarayan dereceli kaplardır.

Ayrıca Kantitatif Analitik Kimya Laboratuvarlarında; erlen, piset, huni, saat camı, spatül, baget, kroze, maşa, kantitatif süzgeç kağıtları gibi malzemeler de kullanılır.

Titrimetrik Analizin Temeli

Standart çözelti (veya titrant), titrimetrik analizde kullanılan derişimi bilinen çözeltidir. Bir titrasyon, standart çözeltinin bir büretten, tayin edilecek madde çözeltisine, ikisi arasındaki reaksiyonun tamamlandığı anlaşılincaya kadar yavaş yavaş eklenmesiyle yapılır. Titrasyonun tamamlanması için gerekli olan reaktif hacmi, bürettteki ilk ve son hacim okumaları arasındaki farktan bulunur.

Eklenen titrantın miktarı, kimyasal olarak numunedeki analit miktarına eşit olduğu anda, titrasyonun eşdeğerlik noktasına (ekivalent nokta) ulaşılmış olur. Örneğin sodyum klorürün gümüş nitrat ile titrasyonunda, numunedeki her mol klorür için 1 mol gümüş nitrat eklenmesiyle eşdeğerlik noktasına ulaşılır. Sülfirik asidin sodyum hidroksit ile titrasyonunda ise her mol sülfirik asit için 2 mol sodyum hidroksit eklendikten sonra eşdeğerlik noktasına ulaşılır.

Özetle, eklenen titrantın miktarı, kimyasal olarak numunedeki analit miktarına eşdeğer olduğu anda titrasyonun eşdeğerlik noktasına ulaşılmış olur. Eklenen her mol titrant için, reaksiyon stökiyometrisine göre, n mol tayin edilecek maddenin reaksiyona girmesiyle eşdeğerlik noktasına ulaşılır. Yani stökiyometrik olarak 1:1 oranında reaksiyona giren maddeler için,

mmol Titrant (M xV) = mmol Tayin edilecek madde (MxV) olur. Bu eşitlik reaksiyon stökiyometrisine uygun oranda katsayılar alır.

Titrimetrik Analizde Kullanılan Çözeltiler

Molarite (M): Bir çözeltinin litresinde çözünmüş mol gram sayısı çözeltinin molaritesini verir.

Normalite (N): Bir çözeltinin litresinde çözünmüş ekivalent gram sayısı çözeltinin normalitesini verir. Maddelerin ekivalent gram ağırlıklarını bulmak için, maddenin mol ağırlığını tesir değerine bölmek gerekir. Asitlerin tesir değeri formül başına verilen proton sayısına eşittir. Hidroksilli bazları ise formül başına verilen hidroksil iyonu sayısına veya kabul ettikleri proton sayısına eşittir. İndirgenen veya yükseltgenen maddelerin tesir değeri ise reaksiyon esnasında 1 molunun alıp veya verdiği elektron sayısına eşittir. (N = M x Tesir Değerliği)

Titrimetride Hesaplamalar

a) Numune çözelti olarak verilmişse ve g/L olarak derişiminin tayin edilmesi

isteniyorsa: 100 mL'lik balonjoje içinde verilen 20.0 mL numune çözeltisi distile su ile 100 mL'ye tamamlanır. Çalkalanır, pipetle hassas olarak 25.0 mL bir erlene alınır ve her deney için özel olarak belirtilen standart çözelti ile belirlenen şartlarda titre edilir.

Standart çözelti sarfiyatı
Standart çözelti molaritesi

V_{Standart mL} (belli)
M_{standart}(belli)

Tayini yapılacak çözelti hacmi 5.0 mL olduğuna göre,

Tayini yapılacak çözelti molaritesi $M_?$

$$M_? \times 5.0 = M_{St} \times V_{St}$$

$$M_? = \frac{M_{St} \times V_{St}}{5.0} \text{ den hesaplanır.}$$

*** 20.0 mL numune çözeltisi 100'e seyreltilip $\frac{1}{4}$ 'ü olan 25.0 mL'si alınmış olduğuna göre 20.0 mL numune çözeltisinin de $\frac{1}{4}$ 'ü olan 5.0 mL'si alınmış olmaktadır. Buna göre tayini yapılacak numune çözeltisinin hacmi 25.0 mL değil gerçekte 5.0 mL'dir. g/L olarak derişimi bulmak için ise hesapladığımız molariteyi, tayin edilen maddenin molekül ağırlığı ile çarpılır.

$$C \text{ (g/L)} = M \times \text{Mol. ağı.}$$

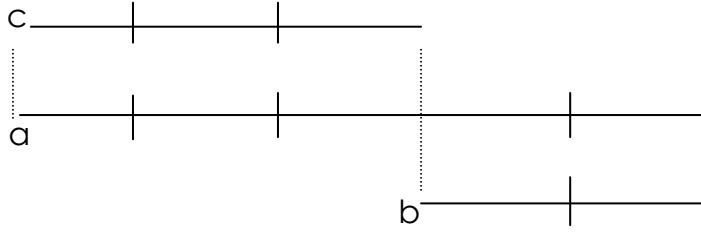
b) Numune Katı Olarak Verilmişse ve % Saflığının Tayini İsteniyorsa: "A" mg madde hassas olarak tartılır. Erlene alınır, uygun çözücüde çözülür. Standart çözelti ile titre edilir. Stokiyometrik oranın 1:1 olduğu bilindiği için, Molaritesi M_{St} olan standart çözeltiden V_{St} mL harcanırsa, $M_{St} \times V_{St} =$ milimol harcanmış demektir. Bu sarfiyat "A" mg madde için yapıldığı için "A" mg.da o maddenin $M_{St} \times V_{St} =$ milimol, ya da mg cinsinden ifade edilirse $M_{St} \times V_{St} \times \text{mol. ağırlığı}$ kadar mg saf madde var demektir. Buradan basit bir orantı ile % saflığa geçilir:

$$\begin{array}{l} \text{A mg maddede} \quad (M_{St} \times V_{St} \times \text{mol. ağı.}) \text{ mg saf madde varsa} \\ \frac{100 \text{ mg.da}}{\text{X}} = \frac{(M_{St} \times V_{St} \times \text{mol. ağı.}) \text{ mg saf madde varsa}}{100 \text{ mg.da}} \\ \text{X} = \% \text{ saflık} \end{array}$$

c) Numuneyi Tayin Ederken Geri Titrasyon Yapmak Gerekirse: Bazı tayinlerde numune direkt olarak titre edilemez, araya bir geri titrasyon basamağı girer. Numunenin üzerine, onunla reaksiyon veren bir "A" maddesinin ayarlı çözeltisinin* aşırısı ilave edilir. Numune ile "A" maddesi reaksiyona sokulur ve reaksiyonun sonunda, aşırı ilave edilmiş olduğu için bir kısmı artmış halde ortamda bulunan "A" maddesinin geride kalan miktarı "A" ile reaksiyon verebilen bir "B" maddesinin ayarlı çözeltisi yardımıyla ve geri titrasyonla tayin edilir. "A" maddesinin artan miktarı böylece bulunup ilk ilave edilen miktardan çıkarılırsa, tayini yapılacak numune için harcanan "A" maddesi bulunur. Bundan sonra direkt titrasyon söz konusuymuş gibi hesaplamalar yapılır.

*Ayarlı çözelti: Molaritesi bir primer standarda karşı virgülden sonra dört basamak verecek şekilde ayarlanmış çözelti.

Geri titrasyon işlemi aşağıdaki gibi şematize edilebilir:



Tayin edilecek "C" maddesinin milimol sayısını c doğru parçası gösterebilir. Aşırı (V_A mL) ilave edilen M_A molar A çözeltisinin milimol sayısını a doğru parçası gösterebilir. "C" maddesi ile reaksiyona girdikten sonra artan "A" maddesinin milimol sayısı b doğru parçası ile gösterilmektedir ve bu, artan "A" maddesinin titrasyonunda kullanılan "B" maddesinin milimol sayısına eşittir.

$$\text{mmol C} = \text{mmol A} - \text{mmol B}$$

mmol'leri kullandığımız çözeltilerin molarite ve hacimlerinden yararlanarak hesapladığımıza göre;

$$V_C \times M_C = V_A \times M_A - V_B \times M_B \text{ bağıntısı elde edilir.}$$

Titrasyonun Sonunun Belirlenmesi

Reaksiyonun tamamlandığı noktaya eşdeğerlik noktası (ekivalent nokta) denir. $A + B \longrightarrow AB$ kantitatif reaksiyonunda hesaplamaları yaparken maddelerin reaksiyon stökiyometrisi oranında milimol sayılarında reaksiyona girecekleri prensibinden yararlanılmıştır. Bu kuralı kullanabilmek için A ile B'nin kimyasal olarak eşit olduğu (reaksiyonun tam olduğu) noktanın saptanması gerekir. Bu amaçla eşdeğerlik noktasında veya yakınında bir fiziksel özelliğin gözlenebilir ve belirgin bir biçimde değişmesi istenir. Bu değişim noktasına ise dönüm noktası denir. Bir titrasyonda eşdeğerlik noktası, standart çözeltideki madde ile titre edilen maddenin kimyasal olarak eşit olduğu nokta olarak tanımlanır, dönüm noktası ise reaksiyonun tamamlandığının saptanabildiği noktadır. İdeal halde bu iki nokta aynıdır, pratikte ise bu iki noktanın yakın olması istenir. En genel olarak dönüm noktası maddenin, reaktifin veya bu amaçla ortama ilave edilmiş bir belirteç maddenin (indikatör) renk değiştirmesiyle saptanır.

Kantitatif Reaksiyonun Özellikleri:

- 1) Reaksiyon belirli ve tek olmalı
- 2) Reaksiyon bir yönde yürümeli
- 3) Reaksiyon süratli olmalı
- 4) Reaksiyonun sonu tayin edilebilmeli
- 5) Reaksiyon tekrarlanabilmeli ve her defasında aynı sonucu vermeli

NÖTRALİZASYON TİTRASYONLARI

Proton aktarılması reaksiyonlarından yararlanılarak asidik karakterli maddelerin standart baz çözeltileriyle (ALKALİMETRİ) veya bazik karakterli maddelerin standart asit çözeltileriyle (ASİDİMETRİ) reaksiyona sokulmasıyla miktar tayinleri yapılabilir. Bu tür titrasyonlara nötralizasyon titrasyonları denir.

Bu titrasyonlarda kullanılan ayarlı çözeltiler kuvvetli asit veya baz olmalıdır. Böylece dönüm noktası kesin olarak saptanır. Ekvivalent noktadaki pH değişiminin büyük olması bu noktanın belirlenmesini kolaylaştırır. Eşdeğer noktadaki değişimin büyüklüğü titrant çözeltisinin derişimine ve titrant asit veya bazın kuvvetine bağlıdır. Ayarlı çözeltilerde genellikle asit olarak HCl çözeltisi, baz olarak NaOH çözeltisi kullanılır.

Standart Çözelti:

Standart çözeltiler, tayin edeceğimiz madde ile kantitatif reaksiyona girebilen molaritesi kesin olarak belli olan çözeltilerdir. Örneğin bir baz çözeltisinin derişimi tayin edilecekse, standart çözelti olarak bir asit çözeltisi kullanılabilir. Standart çözelti gerekli reaktif miktarı hassas olarak tartılmak suretiyle hazırlanabilir. Eğer reaktifin laboratuvar şartlarında hassas olarak tartılması söz konusu değilse, istenen derişime yakın derişimde, fakat derişimi tam olarak belirlenmeyen bir çözeltisi hazırlanır. Tam doğru derişim, bu reaktifle reaksiyona giren ve hassas olarak tartılabilen bir madde ile (primer standart madde) çözeltinin reaksiyonu sonucu hesaplanır.

Primer Standart Madde:

Çözeltisini ayarlayacağımız reaktif ile kantitatif reaksiyon veren ve laboratuvar şartlarında hassas olarak tartılabilen katı maddelerdir.

Sekonder Standart:

“Bir primer standarda karşı derişimi belirlenmiş çözelti” kullanılarak başka çözeltilerin derişimleri ayarlanabilir, bu durumda ilk çözelti bir “sekonder standart” tır.

Primer Standart Maddenin Özellikleri:

- 1)Saf olmalı veya saflık derecesi kesinlikle bilinmeli
- 2)Laboratuvar şartlarında kararlı olmalı. Yani kolayca yükseltgenmemeli, CO₂ ile reaksiyon vermemeli ve nem çekmemeli.
- 3)Mümkünse billur suyu olmamalı, madde nem çekici ise kurutulup tartılması zor olabilir, kurutma esnasında billur suyunu da kaybedebilir.
- 4)Kurutma sıcaklığında bozunmamalı, kolayca sabit tartıma getirilebilmeli.
- 5)Eşdeğer tartısı büyük olmalı, tartımdan gelen hatalar eşdeğer tartımın büyük olması durumunda daha az bağıl hataya dönüşür.
- 6)Ayarlanacak çözelti ile uygun reaksiyon vermeli.
- 7)Kolay bulunur ve ucuz olmalı.

Nötralizasyon Titrasyonlarında Kullanılan İndikatörler

Nötralizasyon titrasyonlarında kullanılan indikatörler konjuge bazı veya asidi kendinden farklı renkte olan, zayıf organik asitler ve bazlardır. Her iki konjuge şeklinde renkli olması durumunda çift renkli indikatörler söz konusudur.

Nötralizasyon Titrasyonlarında Kullanılan Primer Standart Maddeler

Baz çözeltilerinin ayarlanmasında primer standart madde olarak şu asitler kullanılır:

- * Okzalik asit ($C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$)
- * Potasyum biftalat ($KOOC-C_6H_4-COOH$)
- * Potasyum biyodat ($KH(IO_3)_2$)
- * Sülfamik asit (NH_2SO_2OH)
- * Trinitrobenzoik asit ($C_6H_2(NO_2)_3COOH$)

Asit çözeltilerinin ayarlanmasında ise primer standart madde olarak sodyum karbonat (Na_2CO_3) ve potasyum bikarbonat ($KHCO_3$) kullanılır.

Volumetrik Kapların Ayarlanması

Volumetrik kaplar da ağırlıklar gibi kullanılmadan önce ayarlanmalıdır.

Büret ayarlanması: Büret volumetrik kaplar içinde ayarlanması en güç olan ve öncelikle ayarlanması gereken bir kaptır. Taksimatları boyunca aralıklarla ayarlanması gerekir. Kullanılan büretler genellikle 50mL'lik olduğundan ayarlanması şu şekilde yapılır:

İyice temizlenen büret sıfır çizgisine kadar distile su ile doldurulur. Yaklaşık 10,0 mL'lik kısımlar ağız cam kapaklı ince cidarlı küçük bir erlene alınıp tartılır. Eğer 10 g.dan çok farklı bir sonuç elde edilirse bu sefer de 1.0'er mL'lik kısımlar tartılarak hatanın nerede olduğu saptanır.

Laboratuvarımız çalışmalarında $\pm \%5$ hata kabul edilebilir. Büret hataları da bu sınırın içine gireceğinden büret ayarlamasına gerek yoktur, fakat titrasyon sonucunda çok tutarsız sonuçlar elde edilirse büret ayarlaması yapılmalıdır.

Titrimetride Kullanılan Cam Malzemenin Temizlenmesi

Titrimetride doğru sonuç almak için, kullanılan cam malzemeler çok temiz olmalıdır, bu nedenle cam malzemeler kullanılmadan önce temizleyici çözeltiler ile yıkanır. Bu çözeltiler potasyum veya sodyum bikromatın derişik sülfürik asitteki çözeltisi veya permanganat çözeltisidir, sonra sırasıyla çeşme suyu, distile su ve kullanılacak çözeltiyle yıkanır. Tamamen temizlenmiş kapta, çözelti kabın tüm çeperlerine yapışarak görünmez bir film tabakası oluşturur, çeperlerde damlacıklar varsa kap iyice temizlenmemiş demektir.

Yıkama Çözeltisinin Hazırlanması

Toz edilmiş sodyum veya potasyum bikromatın derişik sülfürik asitteki doygun çözeltisi yıkama suyu olarak kullanılır. Potasyum bikromat sülfürik asitte çok fazla çözünmez (doygun çözelti derişimi yaklaşık 5 g/L dir). Bu nedenle ve ayrıca daha ucuz olması nedeniyle yıkama suyunun sodyum bikromat ile hazırlanması uygundur. Bu amaçla yaklaşık 70 g kadar sodyum bikromat ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 1 L sülfürik asitte karıştırılarak çözülür, tercihen bir gece beklendikten sonra cam pamuğundan süzülerek kullanılır. Bu süzme işlemini belirli aralıklarla tekrarlamak gerekir. Ayrıca cam malzemelerin yıkanması amacıyla pazarlanan Teepol L türünden deterjanlar da temizleme amaçlarına uygundur.

Titrasyon Yaparken Dikkat Edilecek Noktalar

- 1)Titrasyonda kullanılan büret çok temiz olmalıdır. Temizleme işleminde kromik asit veya permanganat çözeltisi kullanılır. Büret önce bu temizleme çözeltilerinden biri ile doldurulup 4-5 dakika beklenir. Daha sonra sırasıyla çeşme suyu, distile su ve son olarak da bürete konacak çözeltinin yaklaşık 5ml'si ile yıkanır.
- 2)Büret çözelti ile doldurulduktan sonra ucunda damla, iç kısmında ise hava kabarcığı kalmamalıdır. Titrasyona başlamadan önce büretin musluğu çevrilerek bir kısım çözelti akıtıldıktan sonra musluk kapatılmalıdır. Büretin ucunda kalan damla temiz bir erlenin kenarına dokundurulur alınıp.
- 3)Titrasyona başlamadan önce büretin sıfır ayarı yapılır. Bunun için büret çekül doğrultusunda bulunmalıdır. Seviye okumaları renksiz sıvılarda menüsküsün alt ucundan, renkli sıvılarda ise sıvının en üst seviyesinden yapılır.
- 4)Titrasyona başlarken tayin edilecek numunenin bulunduğu erlene dönüm noktasının gözlenmesinde yararlı olacak indikatör eklenir. İndikatör kullanımında rengin tonunun değiştiği an önemlidir. Rengin koyuluğu indikatör derişimine bağlı bir özelliktir.
- 5)Bunlar sağlandıktan sonra titrasyona başlanır, titrant çözeltisi yavaş yavaş eklenir.
- 6)Her seviye okumada, çözeltinin son damlasının alınmasından sonra bir dakika kadar beklenmelidir. Böylece akma sırasında çeperlere yapışmış olan çözelti de ana çözeltiye katılmış olur.
- 7)Normal olarak sağ elini kullanan bir kimse, büretin musluğunu sol eliyle tutmalı, sağ eliyle de altta bulunan erleni devamlı çalkalamalıdır.
- 8)Titrasyonun sonuna doğru erlenin iç çeperleri bir pisetten püskürtülen distile su ile yıkanır. Böylece çeperlere sıçramış bulunan titrant çözeltisinin, tayin edilecek çözelti ile iyice karışması sağlanır.
- 9)Titrasyon beyaz bir zemin üzerinde yapılmalıdır. Mümkünse erlenin altına beyaz bir kağıt serilir. Böylece renk değişimi kolaylıkla gözlenir.
- 10)Titrasyon esnasında kullanılan erlenin hacmi titrasyon sonunda içinde birikecek çözeltinin en az iki katı olmalıdır.
- 11)Standart çözeltiler hazırlandıktan sonra şişeleri etiketlenmeli ve etikette çözeltinin adı ve derişimi belirtilmelidir.
- 12)Standart çözeltiler kullanılmadan önce çalkalanmalıdır.

Titrasyon Sırasında Yapılabilecek Hatalar

- 1)**Büretten gelen hata:**Titrasyona başlamadan önce büretin musluğu kapalı iken çözeltiyi akıtmadığından emin olunmalıdır. Akıtma varsa musluk vazelinlenir.
- 2)**Büret okumadan gelen hata:**Okumalar hep aynı kişi tarafından yapılmalıdır. Okuma yaparken göz tam sıvı seviyesinde olmalıdır.
- 3)**Primer standartın tartımından gelen hata:** Tartım çok dikkatli yapılmalı, virgülden sonraki dört hane alınmalıdır.
- 4)**Dönüm noktasının tayininden gelen belirsiz hata ve giderilmesi:** İlk tayinden sonra yapılan ikinci tayinde dönüm noktasına yaklaşıncı erlenin çeperleri distile suyla yıkanmalı ve her damla ilavesinden sonra erlen iyice çalkalanmalıdır. Eğer kullanılan çözelti miktarı farklıysa bir üçüncü hatta bir dördüncü deney yapılabilir. Birbirine yakın sonuçlarda ortalama alınabilir. Bu ortalama aritmetik ortalamadır.

SONUÇLARIN İSTATİSTİKSEL DEĞERLENDİRİLMESİ

Kaynağı yukarıda tarif edilen ve önlenmesi mümkün olan hataların yanı sıra kaynağı belirsiz hatalar da vardır. Bu durumda sonuçlar istatistiksel olarak değerlendirilerek analiz sonucunun belirli bir yüzde ihtimalle hangi değerler arasında bulunabileceği belirtilir.

$$\bar{X} = \frac{\sum X}{n}$$

$\bar{X}$ = Aritmetik ortalama
 $\sum X$ = Deney sonuçlarının toplamı
 n = Deney sayısı

Aşağıdaki formül ile standart sapma hesaplanır.

$$s = \sqrt{\frac{\sum X^2 - \frac{(\sum X)^2}{n}}{n-1}}$$

s = Standart sapma
 X = Deney sonuçları
 n = Deney sayısı

Standart sapma değeri ve "t" tablosundan elde edilen "t" değeri yardımıyla **Güven Aralığı** = $\bar{X} \pm t \cdot s/\sqrt{n}$ formülüyle hesaplanır. Burada;

$\bar{X}$ = Aritmetik ortalama
 t = tablo t değeri
 s = Standart sapma
 n = Deney sayısıdır.

"t" değeri, n-1 değerine ve % ihtimale göre düzenlenmiş tablolardan bulunur. Örneğin 10 deney yapılmışsa ve gerçek değer %95 ihtimalle güven sınırları içerisinde olması isteniyorsa güven aralığı hesabında "t" tablosunda serbestlik derecesi sütunundaki 9 ile % olasılık düzeyleri sırasındaki %95 (p=0.05) değerinin kesim noktasındaki "t" değeri kullanılarak güven aralığı hesaplanır.

t Tablosu

Serbestlik Derecesi	Olasılık Düzeyleri %			
	90	95	99	99.9
1	6.31	12.7	63.7	63.7
2	2.92	4.30	9.92	31.6
3	2.35	3.18	5.84	12.9
4	2.13	2.78	4.60	8.60
5	2.02	2.57	4.03	6.86
6	1.94	2.45	3.71	5.96
7	1.90	2.36	3.50	5.40
8	1.86	2.31	3.36	5.04
9	1.83	2.26	3.25	4.78
10	1.81	2.23	3.17	4.59
20	1.73	2.53	2.85	3.55
60	1.30	1.67	2.66	3.23

Problem: Bir sodyum klorür numunesinin analizi 10 değişik öğrenci tarafından yapılmış ve aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir. Analiz ortalamasının %95 olasılıkla güven sınırlarını hesaplayınız.

X değerleri (g/L olarak):

1.21, 1.22, 1.23, 1.25, 1.26, 1.28, 1.30, 1.31, 1.33, 1.35

Çözüm: n-1=9 için ve %95 ihtimaline göre tablodan t=2.26 alınır.

$$\bar{X} = 1.27$$

$$s = 0.0478$$

$$t.s / \sqrt{n} = 2.26 \times 0.0478 / \sqrt{10} = 0.34$$

$$\text{Güven aralığı} = 1.27 - 0.34 = 0.93$$

$$= 1.27 + 0.34 = 1.61$$

Analizin gerçek sonucu %95 ihtimalle 0.93 g/L ile 1.61 g/L arasında yer alır.

Standart Çözeltilerin Hazırlanması ve Ayarlanması

Sıvı Stok Çözeltiden Hareketle Standart Çözelti Hazırlanması

0.1 M 1 L HCl Çözeltisinin Hazırlanması:

$d=1.19$ g/mL olan %37'lik HCl çözeltisinden (stok çözelti) hareketle 0.1 M 1 L HCl çözeltisi hazırlanır.

1M HCl çözeltisi	1 L de	36.5 g HCl içerir.
0.1 M HCl çözeltisi	1 L de	3.65 g HCl içerir.

$$\begin{array}{rcl} \%37 \text{ HCl} & \text{için} & \rightarrow \\ & 37 \text{ g} & 100\text{g} \\ & \underline{3.65 \text{ g}} & \underline{X} \\ & X = 9.86 \text{ g} & \end{array}$$

$$V = m/d \text{ den } \rightarrow 9.86/1.19 = 8.29 \approx 8.3 \text{ mL}$$

Gereken stok HCl miktarı şu yolla da hesaplanabilir:

$$d=1.19 \text{ g/mL} = 1190 \text{ g/L} \quad 1190 \text{ g/L} \times 0.37 = 440.3 \text{ g/L}$$

$$M_{\text{stok HCl}} = 440.3/36.5 = 12.06 \text{ M}$$

$$\begin{aligned} 12.06 \times V &= 1000 \times 0.1 \\ V &= 8.29 \approx 8.3 \text{ mL} \end{aligned}$$

8.3 mL stok HCl çözeltisi mezürle alınarak içinde bir miktar distile su bulunan 1 L lik balonjojeye konur, işaret çizgisine kadar distile suyla tamamlanır. Çözelti iyice çalkalanarak ağzı iyi kapalı temiz bir şişede saklanır.

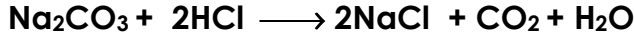
Hazırlanan 0.1 M HCl Çözeltisinin Ayarlanması:

1)Primer Standart Madde Yardımıyla 0.1 M HCl Çözeltisinin Ayarlanması

Saf Na_2CO_3 bir etüvde $270-300^\circ \text{C}$ 'de kurutulur. Bundan 0.1000-0.2000 g kadar madde hassas terazide çıkarma yöntemiyle tartılır. Bu şekilde en az iki tartım alınmalıdır. Aynı ayrı erlenlere alınan tartımlar 50 mL kaynatılıp soğutulur karbondioksitten kurtarılmış distile su ilavesiyle çözülür. Üzerine 3-4 damla metiloranj damlatılır. (Bazik ortamda sarı renk). Bürete doldurulmuş ayarlanacak HCl çözeltisiyle ortamdaki çözelti, soğan kabuğu rengi oluncaya kadar titre edilir. Bundan sonra erlendeki çözelti kısa bir süre kaynatılarak reaksiyon sırasında oluşan CO_2 'in uçuşması sağlanır. Kaynatma sonucu yeniden renk sarı olduğu takdirde tekrar soğan kabuğu rengi oluşuncaya kadar HCl ile titre edilir. Toplam sarfiyat büretden okunur.

* Saf Na₂CO₃ etüvde 270-300°C de kurutulmuş halde verilecektir. Bu işlemi yapmaya gerek yoktur. Ayrıca CO₂'inden kurtarılmış su da laboratuvarda mevcuttur. Bu kaynatma ve soğutma işlemini de yapmak gerekmez. Ancak titrasyon sırasındaki kaynatma işlemini yapmak gereklidir.

Reaksiyon Denklemi:



Standart çözelti ile kantitatif reaksiyon veren madde arasındaki bu reaksiyon tamamlandığında;

mmol HCl = 2 mmol Na₂CO₃ ilişkisi söz konusudur.

$$M_{\text{HCl}} \times V_{\text{HCl}} = 2 \text{ mmol Na}_2\text{CO}_3$$

$$M_{\text{HCl}} \times V_{\text{HCl}} = \frac{2 \times \text{mg Na}_2\text{CO}_3}{\text{mol. ağırlığı Na}_2\text{CO}_3}$$

$$M_{\text{HCl}} \times V_{\text{HCl}} = \frac{2 \times \text{Tartılan mg Na}_2\text{CO}_3}{106}$$

Saptanan V_{HCl} den hareketli M_{HCl} tayin edilir.

2) Sekonder Standart Yardımıyla 0.1 M HCl Çözeltisinin Ayarlanması

Ayarı bilinen NaOH çözeltisinden 10.000 mL büret veya pipet yardımıyla bir erlene alınır. Üzerine iki damla fenolftalein damlatılır (Bazik ortamda rengi pembe olur). Ayarlanacak HCl çözeltisiyle renksiz oluncaya kadar titre edilir.

Reaksiyon denklemi:



$$\text{mmol HCl} = \text{mmol NaOH}$$

$$M_{\text{HCl}} V_{\text{HCl}} = M_{\text{NaOH}} V_{\text{NaOH}}$$

$$M_{\text{HCl}} = \frac{M_{\text{NaOH}} V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{HCl}}}$$

Katı Maddeden Hareketle Standart Çözelti Hazırlanması

0.1 M 2 L NaOH Çözeltisinin Hazırlanması:

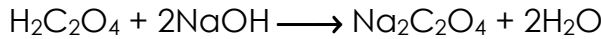
1M	NaOH çözeltisi 1L de	40 g	NaOH içerir
0.1M	NaOH çözeltisi 2L de	8 g	NaOH içerir

Yaklaşık 8 g NaOH saat camında tartılır. Nem çekici olduğu için derhal 2 litrelik balonjojeye konur ve kaynatılıp soğutularak karbondioksitinden kurtarılmış distile su eklenerek çözülür ve 2 L ye tamamlanır. Hazırlanan çözelti iyi kapalı temiz bir şişede saklanır.

Hazırlanan 0.1 M NaOH Çözeltisinin Ayarlanması:

1)Primer Standart Madde Yardımıyla 0.1 M NaOH Çözeltisinin Ayarlanması:
0.1000-0.2000 g okzalik asit dihidrat hassas terazide çıkarma usulü ile tartılır. 250 mL'lik erlene konur (bu şekilde iki tartım alınarak iki farklı erlene konur). Bunun üzerine 50 mL karbondioksitsiz distile su eklenir ve çözülür. 2 damla fenolftalein damlatılır (asidik ortamda renksizdir). Ayarlanacak NaOH çözeltisi bürete konur ve erlendeki çözelti NaOH çözeltisi ile pembe renk oluşuncaya kadar titre edilir.

Reaksiyon Denklemi:



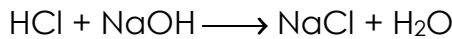
$$\text{mol. ağı H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 126 \text{ g/mol}$$

$$\text{mmol NaOH} = 2 \text{ mmol H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$$

$$M_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}} = \frac{2 \times \text{mg H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}{\text{mol. ağı H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}$$

$$M_{\text{NaOH}} = \frac{2 \text{ mg H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}{V_{\text{NaOH}} \times 126}$$

2)Sekonder Standart Yardımıyla 0.1 M NaOH Çözeltisinin Ayarlanması: Ayarı bilinen HCl çözeltisinden 10.00 mL büret veya pipet yardımıyla bir erlene alınır. Üzerine iki damla fenolftalein damlatılır. Ayarlanacak NaOH çözeltisi ile pembe renk oluşuncaya kadar titre edilir.



$$\text{mmol HCl} = \text{mmol NaOH}$$

$$M_{\text{HCl}} \times V_{\text{HCl}} = M_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}}$$

$$M_{\text{NaOH}} = \frac{M_{\text{HCl}} \times V_{\text{HCl}}}{V_{\text{NaOH}}}$$

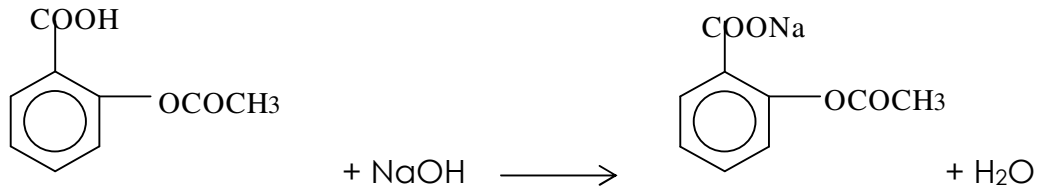
Sorular

- 1)Titrasyon ve geri titrasyon ne demektir? Niçin geri titrasyon yapılır?
- 2)Kullandığımız büretlerden okunan sonuçlar mL nin hangi kesrine kadar okunabilir (virgülden sonra kaç hane verilebilir)?
- 3)Standart çözelti ne demektir?
- 4)Ekivalent nokta ve dönüm noktası kavramlarını tanımlayınız.
- 5)İndikatör nedir, seçiminde nelere dikkat edilir?
- 6)Primer standart madde ne demektir, hangi özellikleri taşımalıdır?
- 7)Sodyum hidroksit primer standart mıdır, neden?
- 8)Primer standart madde seçiminde neden ekivalent ağırlığı büyük maddeler seçilir?
- 9)Bir reaksiyonun volumetrik analizde kullanılabilmesi için ne gibi şartların gerçekleşmesi gerekir?
- 10)Tesir değeri nedir? Asitler, bazlar, tuzlar, indirgen ve yükseltgen maddeler için tesir değeri nasıl bulunur?
- 11)Normalite ve molarite kavramlarını tanımlayınız.
- 12)Normalite ve molarite arasındaki ilişkiyi veren bir formül çıkarınız.
- 13)Niçin titrasyonlarda molaritesi küçük çözeltilerin kullanılması tercih edilir?
- 14)Stok çözelti ne demektir?
- 15)Derişik nitrik asit (HNO_3 , MA=63) çözeltisinin derişimi 15.9 M ve yoğunluğu 1.42 g/mL dir. Bu çözeltiden hareketle 1 L 0.1 M HNO_3 çözeltisi nasıl hazırlanır? Stok HNO_3 çözeltisinin ağırlıkça % saflığı nedir?
- 16)0.1M olarak hazırlanan NaOH çözeltisinin ayarlanmasında (standardizasyonunda) okzalik asit dihidrat primer standart madde olarak kullanılmaktadır. 0.3150 g primer standart madde 48.25 mL baz harcanarak titre edilmektedir. Molariteyi hesaplayınız.

ASETİL SALİSİLİK ASİT (ASİRİN) MİKTAR TAYİNİ

0.3000 g civarında numune, hassas terazide çıkarma yöntemi ile tartılır ve bir erlene alınır, 25 mL % 50'lik nötralize etanolde çözülür. 5 damla fenolftalein ilave edilir. Molaritesi virgülden sonra dört haneye kadar bilinen standart 0.1 M NaOH çözeltisi ile renk oluşuncaya kadar titre edilir.

Reaksiyon Denklemi:



$$\text{mmol asetil salisilik asit} = \text{mmol NaOH}$$

$$\frac{\text{mg asetil salisilik asit}}{\text{mol. ağı asetil salisilik asit}} = M_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}}$$

$$\text{mol. ağı asetil salisilik asit} = 180 \text{ g/mol}$$

$$\frac{\text{mg asetil salisilik asit}}{180} = M_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}}$$

$$\text{mg asetil salisilik asit} = M_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}} \times 180$$

Bulunan mg asetil salisilik asit, tartılan asetil salisilik asit numunesindeki saf asetil salisilik asit miktarıdır. Basit bir orantı ile tartılan asetil salisilik asit numunesindeki saf asetil salisilik asit yüzdesine geçilir.

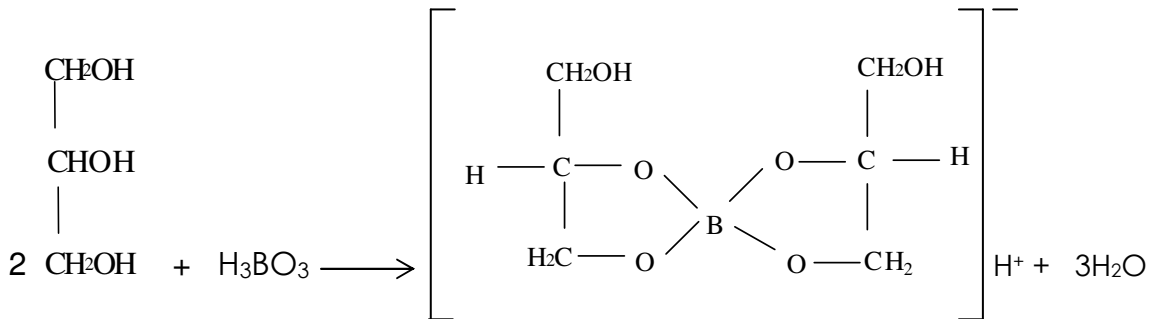
... mg tartılan numunede	...mg saf asetil salisilik asit varsa
100 mg	X
X = % asetil salisilik asit	

BORİK ASİT MİKTAR TAYİNİ

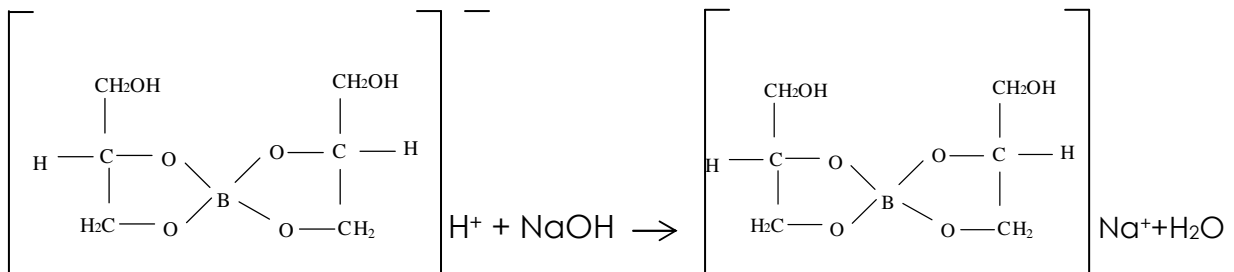
Borik asit çok zayıf bir asit olduğundan kuvvetli bazlarla doğrudan doğruya titre edilemez. Ancak borik asidin gliserol, mannitol, sorbitol gibi birden fazla alkol grubu içeren maddelerle oluşturduğu kompleks, orta kuvvette bir mono asit gibi davranır ve NaOH ile titre edilebilir.

Önce numune balonjojede distile su ile 100.0 mL ye tamamlanır. Buradan bullu pipetle 20 mL alınarak bir erlene konur. Bunun üzerine 10 mL 1:1 oranında hazırlanmış nötral gliserin : su karışımı konup, üzerine 20 mL distile su ilave edilir. 2-3 damla fenoltalein konur. Molaritesi virgülden sonra dört haneye kadar bilinen standart 0.1 M NaOH çözeltisi ile pembe renk oluşuncaya kadar titre edilir.

Reaksiyon Denklemi:



Oluşan kompleksteki tek proton mono protik zayıf asit olarak titre edilir ve;



$$\text{mmol H}_3\text{BO}_3 = \text{mmol NaOH}$$

$$M_{\text{borik asit}} \times V_{\text{borik asit}} = M_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}}$$

$$M_{\text{borik asit}} = \frac{M_{\text{NaOH}} V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{borik asit}}}$$

mol. a $\breve$ g $\text{H}_3\text{BO}_3 = 61.82 \text{ g/mol}$

$$C = M_{\text{borik asit}} \times \text{mol. a\c{g}} \text{ H}_3\text{BO}_3$$

$$C = M_{\text{borik asit}} \times 61.82 \text{ (mg/mL)}$$

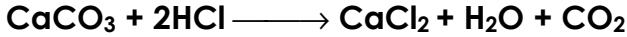
Dilüsyon Hesabı:

$$\begin{array}{rcl} 100 \text{ mL} & & 20 \text{ mL} \\ 20 \text{ mL} & & X = V \text{ mL} \\ \hline V = 4 \text{ mL H}_3\text{BO}_3 \end{array}$$

KALSIYUM KARBONAT (CaCO₃) MİKTAR TAYİNİ

CaCO₃ saf suda pratik olarak çözünmediği için belli bir miktar tartıldıktan sonra suda çözülüp titre edilemez. Onun için geri titrasyon metodu kullanılır.

0.1000-0.2000 g arasında katı numune tartılır, bir erlene alınır. Üzerine büret yardımıyla hassas olarak 25.00 mL 0.1 M standart HCl çözeltisi konur. Bir kısım asit:



reaksiyonu gereğince CaCO₃ ile reaksiyona girer. Erlen ısıtılarak CO₂'in uçması sağlanır. Ortamda kalan asidin aşırısı fenolftalein varlığında 0.1 M standart NaOH çözeltisi ile titre edilir. Bu durumda:

$$2 \text{ mmol CaCO}_3 = \text{mmol HCl} - \text{mmol NaOH}$$

$$\frac{2x \text{mg CaCO}_3}{\text{mol. ağı CaCO}_3} = 50.00 \times M_{\text{HCl}} - M_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}}$$

$$\text{mol. ağı CaCO}_3 = 100 \text{ g/mol}$$

$$\frac{2x \text{ mg CaCO}_3}{100} = 50.00 \times M_{\text{HCl}} - V_{\text{NaOH}} \times M_{\text{NaOH}}$$

$$\text{mgCaCO}_3 = (50.00 \times M_{\text{HCl}} - V_{\text{NaOH}} \times M_{\text{NaOH}}) \times 100/2$$

Bulunan mg CaCO₃, tartılan CaCO₃ numunesindeki saf CaCO₃ miktarıdır. Basit bir orantı ile tartılan CaCO₃ numunesindeki saf CaCO₃ yüzdesine geçilebilir.

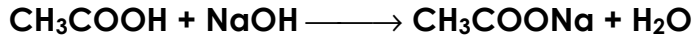
...mg tartılan numunede ...mg saf CaCO₃ varsa;

$$\frac{100 \text{ mg}}{X=\% \text{CaCO}_3} = \frac{X}{\text{...mg saf CaCO}_3}$$

ASETİK ASİT (CH₃COOH) MİKTAR TAYİNİ

Numune balonjojede 100.0 mL'ye distile su ile tamamlanır. Buradan bullu pipetle alınan 20.0 mL numune üzerine 2 damla fenolftalein konur. Molaritesi kesin olarak bilinen 0.1 M NaOH çözeltisiyle pembe renk oluşuncaya kadar titre edilir.

Reaksiyon Denklemi:



$$\text{mmol CH}_3\text{COOH} = \text{mmol NaOH}$$

$$M_{\text{asetik asit}} \times V_{\text{asetik asit}} = M_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}}$$

$$M_{\text{asetik asit}} = \frac{M_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}}}{V_{\text{asetik asit}}}$$

100 mL	20 mL
20 mL	X = V mL
V = 4 mL CH ₃ COOH	

$$C = M_{\text{asetik asit}} \times \text{mol. ağı CH}_3\text{COOH}$$

$$\text{mol. ağı CH}_3\text{COOH} = 60 \text{ g/mol}$$

$$C = M_{\text{asetik asit}} \times 60 \text{ (mg/mL)}$$

ARJANTİMETRİ

Arjantimetri bir çökelek oluşumu titrasyonudur. Çökelek oluşumu titrasyonlarında tayini yapılacak madde ile kantitatif çökelek oluşturan bir maddenin ayarlı çözeltisi kullanılır.

Oluşan çözeltilerin adsorbsiyon eğilimleri nedeniyle titrimetrik analizde kullanılabilecek pek az çöktürme reaksiyonu vardır. Pratikte sadece gümüş tuzlarının çöktürme reaksiyonları bu amaçla kullanılır ve bu nedenle bu titrasyonlara arjantimetri adı verilir. Arjantimetride ayarlı bir gümüş nitrat çözeltisiyle alkali halojenürlerin ve tiyosiyanatlar, ayarlı bir halojenür veya tiyosiyanat çözeltisiyle ise gümüş iyonunun titrimetrik olarak tayini mümkündür.

Arjantimetrik titrasyonlarda dönüm noktası elektriksel yöntemlerle veya indikatör kullanılarak saptanabilir.

Arjantimetride kullanılan indikatörler iki tiptir:

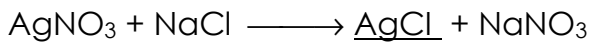
a)Derişim İndikatörleri: Çöktürme reaksiyonlarında titrant ile reaksiyona girerek ekivalent noktada renk değişimi ile birlikte bir çökme veya renkli bileşik oluşumu reaksiyonu veren maddelerdir. Çökmenin veya renkli bileşiğin tam ekivalent noktada oluşabilmesi için bu indikatörlerin analiz ortamındaki derişimleri önemlidir.

b)Adsorpsiyon İndikatörleri: Ekivalent noktada çökelek tarafından adsorbe edilen ve çökeleğin yüzeyinde bir renk değişikliğine neden olan indikatörlerdir.

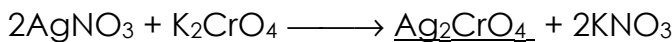
Arjantimetrik Yöntemler

Mohr Yöntemi:

Mohr yöntemi, ayarlı AgNO_3 çözeltisi kullanılarak, Ag^+ ile kantitatif çökelek oluşturan **Cl⁻** ve **Br⁻** tayinine imkan veren bir yöntemdir.



Bu yöntemde dönüm noktası, renkli bir çökeleğin oluşmasıyla saptanır. İndikatör olarak **potasyum kromat** kullanılır. Dönüm noktasında son damla gümüş nitrat ile pembe renkli gümüş kromat çökeleği oluşur.



Gümüş kromatın çözünürlük çarpımı gümüş klorürün çözünürlük çarpımından küçük olduğu için, kromat derişimini küçük tutmak şartıyla tüm klorürler gümüş klorür halinde çöktükten sonra gümüş kromatın çökmesi sağlanır.

Ag_2CrO_4 için $K_{\text{çç}} = 2 \times 10^{-12}$

AgCl için $K_{\text{çç}} = 1.56 \times 10^{-10}$

Ekivalent noktada ; $[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = 3 \times 10^{-5}$

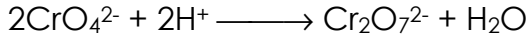
$$[\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}] = 2 \times 10^{-12}$$

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = \frac{2 \times 10^{-12}}{[\text{Ag}^+]^2}$$

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = \frac{2 \times 10^{-12}}{1.56 \times 10^{-10}} = 1.3 \times 10^{-2} \text{ olmalıdır.}$$

Aksi halde ekivalent noktadan önce veya sonra Ag_2CrO_4 çöker. Daha önce de belirtildiği gibi bu tür indikatörlerin doğru sonuç vermesi için ortamdaki derişimlerinin belli bir değerde olması gerekir.

Çözünürlük çarpımları esas alınarak bromür, iyodür ve tiyosiyanatın da bu yöntemle saptanabileceği düşünülürse de AgI ve AgSCN kromat iyonunu adsorbladıklarından bu yöntem pratikte sadece klorür ve bromür tayininde kullanılır. Ag_2CrO_4 'un çözünürlüğü sıcaklıkta hızla arttığından titrasyon oda sıcaklığında yapılmalıdır. Bu tayinde ortamın pH'sı da önemlidir. Asidik çözeltelerde aşağıdaki reaksiyon uyarınca kromat bikromata dönüşür.



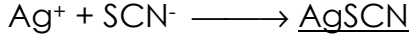
Kuvvetli alkali ortamda ise kahverengi gümüş oksit çöktüğünden, tayin esnasında pH=6.5 civarında olmalıdır.

Mohr Yöntemini Olumsuz Etkileyen Faktörler:

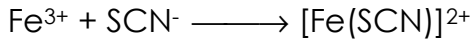
- 1)** Klorür iyonundan daha az çözünürlüğe sahip gümüş tuzu veren anyonlar (I^- , Br^- , SCN^-) daha önce çöküp reaksiyonu bozarlar.
- 2)** Kromat ile çöken katyonların (Ba^+ , toprak alkaliler) varlığı reaksiyonu bozar.
- 3)** Ortamın pH'sının 6.5 civarında veya büyük olması gereği demir, alüminyum gibi çözünmeyen oksit veren iyonların varlığı titrasyonu imkansız kılar.
- 4)** Ortamdaki indirgeyici iyonlar, $\text{Cr}^{6+} \longrightarrow \text{Cr}^{3+}$ indirgenmesine neden olarak reaksiyonu bozarlar.

Volhard Yöntemi:

Volhard yöntemi aslında **gümüş** miktar tayini için geliştirilmiş bir yöntemdir. Tiyosiyanat (SCN^-) çözeltisi kullanılarak gümüş iyonları çöktürülür. İndikatör olarak kullanılan Fe^{3+} iyonları ekvalent noktada kırmızı renkli $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ kompleks iyonunu oluştururlar. Bu yöntemle yapılan direkt titrasyonda ayarlı SCN^- (tiyosiyanat) çözeltisiyle gümüş ve civa tayin edilir. Gümüş tiyosiyanat suda çok az çözünür ($K_{\text{çç}}=10^{-12}$). Tiyosiyanat iyonunun titrant olarak kullanılmasıyla gümüş titrasyonunda kesin çökme sağlanır.



Dönüm noktasında tiyosiyanatın fazlası Fe^{3+} iyonları ile koyu kırmızı bir kompleks yapı oluşturur.

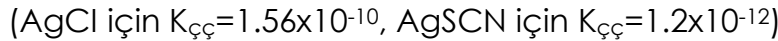


Renk çok şiddetli olduğundan, az miktardaki tiyosiyanat iyonu bile rengin belli olmasını sağlar. Bundan dolayı Volhard yönteminde dönüm noktası gayet net olarak tespit edilebilir.

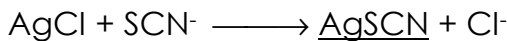
Nitrik asitli ortamda ferroamonyum sülfat varlığında potasyum tiyosiyanatla titrasyonda kırmızı rengin oluşması dönüm noktasından biraz önce olur. Çünkü titrasyon esnasında oluşan gümüş tiyosiyanat ortamda bulunan henüz titre edilmemiş gümüş iyonlarını adsorbe eder. Bundan dolayı dönüm noktasına yaklaşıldığında, erlen kuvvetlice çalkalanarak reaksiyon kontrol edilmelidir. İndikatör değişimi doğru sonuç alınmasında önemlidir.

Charpentier – Volhard Yöntemi:

Volhard yönteminin değiştirilmiş şekli olan Charpentier – Volhard yöntemi, **halojenür** tayininde kullanılır. Bir geri titrasyon yöntemidir. Klorür tayininde kullanılacak numuneye miktarı belli aşırı AgNO_3 eklenir, sonra gümüş nitratin fazlası ayarlı tiyosiyanatla geri titre edilir. Geri titrasyondan önce gümüş klorür süzülerek ortamdan ayrılır. Zira $K_{\text{çç}}$ değerinden de görüldüğü gibi,



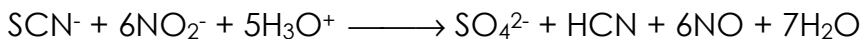
AgSCN , AgCl 'den daha az çözünür. Sistemde AgCl varken tiyosiyanatla titre edilirse,



denklemine göre gereğinden fazla SCN^- harcanır.

Titrasyonun nitrik asitli ortamda yapılmasının nedeni demir şapının hidrolizini önleyerek, demir III hidroksitin çökmemesinin sağlanmasıdır.

Tiyosiyanatla titre edilecek çözeltide, bu iyonu yükseltgeyen maddeler bulunmamalıdır. Asitlendirmede kullanılan nitrik asitte nitrit iyonu olmamalıdır. Aksi halde, tiyosiyanat iyonu sülfata yükseltgenir.



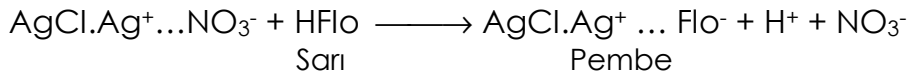
Fajans Yöntemi:

Bu yöntemde adsorbsiyon indikatörleri kullanılır. Bu indikatörler, dönüm noktasının hemen ötesinde çökeleğin yüzeyinde bir renk değişikliği meydana getirirler. Fajans yöntemi **halojen ve tiyosiyanat (rodanür)** tayininde kullanılır. Adsorbsiyon indikatörleri genellikle anyondur. Bunlardan en çok kullanılan fluoressen ve türevi diklorofluoressendir. Zayıf asidik maddelerdir. Burada ortamın pH'sı önemlidir.

Flouressein için pH = 7 – 10
Diklorofluoressein için pH = 2 – 6
Eosin için pH = 2 en uygun pH değerleridir.

Cl- içeren analiz örneği ayarlı AgNO_3 çözeltisi ile titre edilirken oluşan AgCl çökeleği eşdeğerlik noktasına kadar ortamda bulunan Cl^- iyonlarını adsorplar ve Cl^- iyonları ortamdaki katyonla (örneğin Na^+ ile) iyon çifti oluşturur. Bu durum **$\text{AgCl}.\text{Cl}^-....\text{Na}^+$** şeklinde gösterilebilir. Eşdeğerlik noktasından sonra aynı çökelek bu kez ortamdaki miktarı artan Ag^+ iyonlarını adsorplar ve adsorplanan gümüş iyonu ortamdaki bir anyon ile iyon çifti yapar. Bu anyon NO_3^- iyonu olabilir.

Kullanılan indikatörler zayıf asidik maddeler olduklarından proton ve anyon vererek ayrışırlar. Oluşan anyon tanecikleri, NO_3^- yerine çökeleğin üzerinde adsorplandığında onu pembeye boyar, bu reaksiyonun bitimini gösterir. Aşağıdaki reaksiyonda indikatör olarak fluoressen (Flo^-) kullanılmıştır.



Bu durum, Fajans yöntemindeki indikatörler, AgCl çökeleğinin eşdeğerlik noktasından hemen sonra adsorpladığı Ag⁺ iyonu ile iyon çifti oluşturma eğilimindeki anyonlardır ve bu oluşum bir renklenmeye neden olmaktadır şeklinde özetlenebilir.

Flouressein iyodür ve bromür titrasyonları için çok iyi, klorür titrasyonu için ise iyi bir indikatördür. Çünkü, AgCl, gümüş halojenler arasında adsorplama kabiliyeti en az olanıdır. Bu nedenle klorür titrasyonu için AgCl üzerinde daha kolay adsorplanan dikloroflouressein kullanılması daha uygun olur.

İndikatör adsorblamış halojenler ışığa hassastır ve titrasyon direkt gün ışığında yapılmaz. Dikkat edilmezse çökelek kararır.

0.1 M Gümüş Nitrat (AgNO₃) Çözeltisinin Hazırlanması

17.5000 g gümüş nitrat bir miktar distile suda çözülür ve 1000.0 mL'ye tamamlanır.

Hazırlanan 0.1 M AgNO₃ Çözeltisinin Ayarlanması

AgNO₃ çözeltisi standart çözelti olarak hazırlanabileceği gibi yaklaşık 0.1 M derişimde hazırlanmış AgNO₃ çözeltisi primer standart kullanılarak aşağıda anlatıldığı şekilde ayarlanabilir; bunun için 300° C'de 2 saat süreyle kurutulmuş saf sodyum klorürden 0.1000 g tartılır, 25.0 mL distile suda çözülür. 1.0 mL %5'lik potasyum kromat çözeltisi eklenir. Hazırlanmış olan yaklaşık 0.1 M gümüş nitrat çözeltisi ile kırmızı renge kadar titre edilir.

$$\text{mmol NaCl} = \text{mmol AgNO}_3$$

$$\frac{\text{mg NaCl}}{58.5} = M_{\text{AgNO}_3} \times V_{\text{AgNO}_3}$$

$$M_{\text{AgNO}_3} = \frac{\text{mg NaCl}}{58.5 \times V_{\text{AgNO}_3}}$$

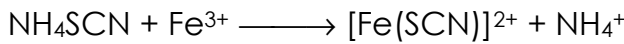
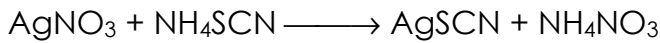
Harcanan V mL AgNO₃'dan hareketle M_{AgNO₃} bulunur.

0.1 M Amonyum Tiyosiyanat (NH₄SCN) Çözeltisinin Hazırlanması

8.0000 g kadar amonyum tiyosiyanat, bir miktar suda çözünür ve distile su ile 1000.0 mL'ye tamamlanır.

Hazırlanan 0.1 M Amonyum Tiyosiyanat Çözeltisinin Ayarlanması

30.0 mL 0.1000 M gümüş nitrat çözeltisi, cam kapaklı bir erlenmayerde 50.0 mL su ile seyreltilir, 2.0 mL %63'lük nitrik asit çözeltisi ve 2.0 mL ferriamonyum sülfat indikatör çözeltisi ilave edilir. Amonyum tiyosiyanat çözeltisi ile pembe-kırmızı renge kadar titre edilir.



$$\text{mmol AgNO}_3 = \text{mmol NH}_4\text{SCN}$$

$$M_{\text{AgNO}_3} \times V_{\text{AgNO}_3} = M_{\text{NH}_4\text{SCN}} \times V_{\text{NH}_4\text{SCN}}$$

$$M_{\text{NH}_4\text{SCN}} = \frac{M_{\text{AgNO}_3} \times V_{\text{AgNO}_3}}{V_{\text{NH}_4\text{SCN}}}$$

ARJANTİMETRİ UYGULAMALARI

Mohr Yöntemi

250.0 mL lik balonjojede bulunan NaCl içeren 50.0 mL lik numune çözeltisi distile su ile hacme tamamlanır. Bullu pipet ile 20.0 mL, bir erlene alınır. Bir spatül ucu NaHCO₃ ilave edilir ve gaz çıkışı sona erene kadar beklenir. Üzerine 1-2 mL %5 lik K₂CrO₄ çözeltisi indikatör olarak ilave edilir. Ayarlı 0.1 M AgNO₃ çözeltisi ile pembe renge kadar titre edilir.

Titrimetri Reaksiyonu: $\text{NaCl} + \text{AgNO}_3 \longrightarrow \text{AgCl} + \text{NaNO}_3$

İndikatör Reaksiyonu: $\text{K}_2\text{CrO}_4 + 2\text{AgNO}_3 \longrightarrow \text{Ag}_2\text{CrO}_4 + 2\text{KNO}_3$

$$\text{mmol AgNO}_3 = \text{mmol NaCl}$$

$$M_{\text{AgNO}_3} \times V_{\text{AgNO}_3} = M_{\text{NaCl}} \times V_{\text{NaCl}}$$

250 mL 20 mL	50 mL X = V mL
V = 4 mL	NaCl

$$M_{\text{NaCl}} = \frac{M_{\text{AgNO}_3} \times V_{\text{AgNO}_3}}{V_{\text{NaCl}}}$$

$$C = M_{\text{NaCl}} \times \text{mol. ağırlığı NaCl}$$

$$\text{mol. ağırlığı NaCl} = 58.5 \text{ g/mol}$$

$$C = M_{\text{NaCl}} \times 58.5 \text{ (mg/mL)}$$

Fajans Yöntemi

250 mL lik balonjojede bulunan NaCl içeren 50.0 mL lik numune çözeltisi distile su ile hacme tamamlanır. Bu çözeltiden 20.0 mL bullu pipet ile bir erlene alınır. 0.1 g desktrin eklenir. Üzerine 5 damla 2,7 diklorofluoressein indikatörü eklenip ayarlı 0.1 M AgNO₃ çözeltisi ile pembe renge kadar titre edilir.

$$\text{mmol AgNO}_3 = \text{mmol NaCl}$$

$$M_{\text{AgNO}_3} \times V_{\text{AgNO}_3} = M_{\text{NaCl}} \times V_{\text{NaCl}}$$

$$M_{\text{NaCl}} = \frac{M_{\text{AgNO}_3} \times V_{\text{AgNO}_3}}{V_{\text{NaCl}}}$$

250 mL	50 mL
20 mL	X = V mL
V = 4 mL NaCl	

$$C = M_{\text{NaCl}} \times \text{mol. ağı NaCl}$$

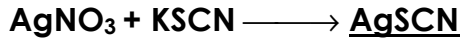
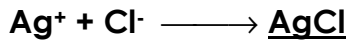
$$\text{mol. ağı NaCl} = 58.5 \text{ g/mol}$$

$$C = M_{\text{NaCl}} \times 58.5 \text{ (mg/mL)}$$

Charpentier-Volhard Yöntemi

50.0 mL NaCl numunesi 250.0 mL lik balonjojede distile su ile hacme tamamlanır. Bu çözeltiden 10.0 mL bullu pipetle alınır ve bir erlene konur. Üzerine 5.0 mL 6.0 M HNO₃ ve ardından 30.0 mL 0.1 M AgNO₃ çözeltisi ilave edilir. Çalkalanır ve kantitatif bir süzgeç kağıdından süzülür. Çökelek çok seyreltik HNO₃ (1:100) ile iyice çalkalanır, süzüntü ile yıkama suları birleştirilir ve 1 mL demir şapı çözeltisi katılarak, reaksiyona girmeden kalmış gümüşün aşırısı standart 0.1 M tiyosiyanat çözeltisi ile pembe renge kadar titre edilir.

Reaksiyon Denklemi:



$$\text{mmol NaCl} = \text{mmol AgNO}_3 - \text{mmol KSCN}$$

$$M_{\text{NaCl}} \times V_{\text{NaCl}} = M_{\text{AgNO}_3} \times V_{\text{AgNO}_3} - M_{\text{KSCN}} \times V_{\text{KSCN}}$$

$$M_{\text{NaCl}} = \frac{M_{\text{AgNO}_3} \times V_{\text{AgNO}_3} - M_{\text{KSCN}} \times V_{\text{KSCN}}}{V_{\text{NaCl}}}$$

250 mL	50 mL
10 mL	X = V mL
V = 2 mL NaCl	

$$M_{\text{NaCl}} = \frac{M_{\text{AgNO}_3} \times 30.0 - M_{\text{KSCN}} \times V_{\text{KSCN}}}{2.0}$$

$$C = M_{\text{NaCl}} \times \text{mol. ağı NaCl}$$

$$\text{mol. ağı NaCl} = 58.5 \text{ g/mol}$$

$$C = M_{\text{NaCl}} \times 58.5 \text{ (mg/mL)}$$

KOMPLEKSOMETRİK TİTRASYONLAR

Kompleksometrik titrasyonlarda tayin edilecek madde ile ayarlı çözelti maddesi çalışma ortamında çözünen bir kompleks verir. Bu tür bir reaksiyonun tüm titrimetrik yöntemlerde olduğu gibi, kantitatif amaçlarla kullanılabilmesi için hızlı, tekrarlanabilir ve dönüm noktasının gözlenebilir olması gerekir.

Kompleks oluşturan maddeler, elektron verebilen sistemler olup, metal iyonları ile kovalent bağlar meydana getirirler. Oluşan kompleks bileşiklerde metalin özellikleri, serbest iyon durumunda iken gösterdiği özelliklerden farklıdır.

Bir komplekste metal iyonu, kompleks yapıcı maddeye ait bağ yapmamış elektronlarla koordine edilir. Elektron veren kompleks yapıcı maddelere ligand adı verilir. Metal iyonu ise merkez iyonu adını alır. Ligand molekülleri bir veya daha fazla elektron verici grup içerebilir ve buna göre bir merkez atomunu koordine edebilir. Bir merkez atomunun birden fazla elektron taşıyan bir ligandla koordine edilmesiyle şelat (halkalı) kompleksler ortaya çıkar.

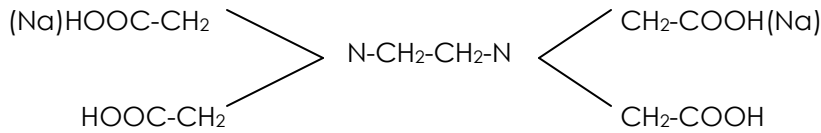
Komplekslerin toplam yükü, ligandların ve merkez atomunun yüklerinin cebirsel toplamına eşittir.

Kompleksometrik titrasyonlarda titrant olarak genellikle Etilen diamin tetra asetik asit (EDTA), triaminotrietilamin (Tren) gibi ligand maddelerin çözeltileri tercih edilir. Organik maddelerin birçoğunda birden fazla elektron verici grup bulunur. Nötral ya da yüklü olan bu gruplar sayesinde bi, tri ya da polivalan ligandlar meydana gelir. Etilen diamin tetra asetik asit (EDTA), hegzavalan bir ligandır. Polivalan ligandlar, metal iyonu ya da elementle halka oluşturacak şekilde birleştiklerinden, bu tip ligandlara “şelat oluşturan ligandlar” adı verilir.

EDTA Kompleks Oluşumu Reaksiyonları

Etilen diamin tetra asetik asidin metal iyonları ile verdiği kompleksler suda çözünür, bu çözünürlük maddedeki polar gruplardan ileri gelmektedir. (-COOH, --SO₃H, -NH₂ gibi gruplar içeren organik bileşiklerin meydana getirdiği kompleksler, geniş bir pH alanı içinde çözünürler).

EDTA'nın suda disodyum tuzu çözünür. Bu nedenle çözeltiler de disodyum tuzundan hazırlanır.



EDTA, 2 azot atomu ve 4 karboksil grubu ile +2 veya +3 değerlikli metal iyonunu koordine eder. Oktahedral bir şelat oluşturur. EDTA'nın serbest asit şekli kısaltılmış olarak H₄Y şeklinde gösterilir. Na₂H₂Y şeklinde de disodyum tuzu gösterilir. Bu şekillerden de anlaşılacağı gibi, EDTA 4 protonlu bir asittir. Ka değeri sırasıyla 1x10⁻², 2.1x10⁻³, 6.9x10⁻⁷, 7.4x10⁻¹¹ dir.

Görüldüğü gibi protonlardan ikisi kuvvetli asidik, diğer ikisi zayıf asidiktir. pH=5 civarında esas olarak H₂Y²⁻ bulunur ve metal iyonu ile $\text{H}_2\text{Y}^{2-} + \text{M}^{n+} \rightleftharpoons \text{MY}^{n-4} + 2\text{H}^+$ dengesine göre kompleks verir. pH düştükçe reaksiyon sola kayar. Buna göre EDTA titrasyonlarında ortamın pH'sının belli bir değerde tutulması gerekir.

Kompleksometrik Titrasyonlarda İndikatörler

Dönüm noktasını saptamak için kullanılan indikatörler genellikle metallerle kompleks veren organik boyalardır. Metallerle verdikleri komplekslerin renkleri kendi renklerinden farklı olduğundan, dönüm noktasının saptanmasında yardımcı olurlar.

Gerek boyaların serbest halleri ve gerekse kompleksleşmiş halleri ışığı şiddetle absorbladığından çoğu kez 10^{-7} Molarlık bir kompleks veya serbest boya bile rahatlıkla görülebilir.

Bu boyaların veya indikatörlerin metallerle verdikleri komplekslerin oluşma sabitleri EDTA'nın aynı metallerle verdiği komplekslerin oluşma sabitlerinden daha düşüktür. Bundan dolayı, ortama giren EDTA'nın her damlası indikatör-metal kompleksini bozar ve daha sağlam EDTA-metal kompleksini oluşturur. Dönüm noktasında indikatör-metal kompleksinin rengi kaybolur. Renklerin görülmesine ortamın pH'sının ve ortamdaki diğer maddelerin (tamponlamak için konan maddeler) etkileri büyüktür. EDTA ile yapılan titrasyonlarda indikatör olarak Eriochrome Black T ve Müreksid (Amonyum Purpurat) kullanılır.

Ca^{2+} ve Mg^{2+} içeren tamponlanmış örnek çözeltisine 2-3 damla Eriochrome Black T damlatılınca çözeltisinin rengi şarap kırmızısına döner. Bu renk, indikatör ile Ca^{2+} ve Mg^{2+} 'un verdiği komplekslerden ileri gelir. Titre edici olarak eklenen EDTA, Ca^{2+} ve Mg^{2+} 'u, indikatörlerle verdiği kompleksden çeker. Sonunda çözeltinin rengi maviye döner. Bu, indikatörün kompleks vermemiş halinin rengidir.

Müreksid, tamponlanmış ortamda Ca^{2+} iyonları ile kompleks verir. Bu kompleks çözeltisi kırmızı renktedir. EDTA, Ca^{2+} 'u indikatör ile verdiği kompleksten çeker. Sonunda çözelti mor renge döner. Bu, indikatörün kompleks vermemiş halinin rengidir.

0.01 M EDTA Disodyum Tuzu ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 372.25$) Çözeltisinin Hazırlanması

3.7225 g etilen diamin tetra asetik asit disodyum suda çözülür, 1000 mL'ye tamamlanır.

0.01 M EDTA Disodyum Tuzu Çözeltisinin Ayarlanması:

40 mg dolayında tam olarak tartılmış saf CaCO_3 , 50 mL su ve CaCO_3 'ü çözecek kadar seyreltik HCl ile muamele edilir. Çözelti su ile 150 mL'ye seyreltilir. 15 mL 1 M NaOH, 40 mg müreksit indikatör, 3 mL %0.5'lik naftol yeşili ilave edilir, EDTA disodyum tuzu çözeltisi ile koyu mavi renge kadar titre edilir.

$$M_{\text{EDTA}} \times V_{\text{EDTA}} = \frac{\text{mg CaCO}_3}{\text{M.A. CaCO}_3}$$

$$M_{\text{EDTA}} = \frac{\text{mg CaCO}_3}{100 \times V_{\text{EDTA}}}$$

KALSİYUM TAYİNİ

Sularda bulunan kalsiyum miktarının tayini EDTA ile titre edilerek yapılır. İndikatör olarak müreksit kullanılır. Eser miktarda kalsiyum, müreksit ilavesiyle kırmızı renk verir. Dönüm noktasında ise çözeltinin rengi, müreksid indikatörün kendi rengi olan mora döner. Oysa pH=12'de magnezyum iyonları müreksit ile aynı rengi vermez.

250 mL'lik balonjojelerde bulunan kalsiyum ve magnezyum içeren 50 mL'lik numune çözeltisi, distile suyla 250.0 mL'ye tamamlanır. Bullu pipetle 20.00 mL bir erlene alınır. 2 mL %8 (a/h) NaOH eklenir, 3-5 damla indikatör çözeltisi (müreksid) damlatılır. Renk kırmızıdan mora dönünceye kadar EDTA çözeltisi ile titre edilir.

$$\text{milimol EDTA} = \text{milimol CaCl}_2$$

$$M_{\text{EDTA}} \times V_{\text{EDTA}} = M_{\text{CaCl}_2} \times V_{\text{CaCl}_2}$$

250 mL 20 mL	50 mL X = V mL
V= 4 mL CaCl ₂	

$$M_{\text{CaCl}_2} = \frac{M_{\text{EDTA}} \times V_{\text{EDTA}}}{V_{\text{CaCl}_2}}$$

$$C = M_{\text{CaCl}_2} \times \text{mol.ağ.}$$

$$C = M_{\text{CaCl}_2} \times 110.99 \text{ (mg/mL)}$$

MAGNEZYUM TAYİNİ

Sularda bulunan magnezyum miktarının tayini de EDTA ile titre edilerek yapılabilir. Burada önce Eriochrome Black T indikatörü yardımıyla kalsiyum ve magnezyum toplam miktarı bulunur. Daha önce bulunan kalsiyum miktarı bu toplamdan çıkarılır. Eriochrome Black T indikatörü hem kalsiyum hem de magnezyumla renk verir. Bu indikatörün 8.5-11.5 pH aralığında rengi mavidir. Eser miktarda kalsiyum ve magnezyum ile komplekse girerek şarap kırmızısı bir renk verir. EDTA ile daha sağlam bir kompleks yaptığı için kalsiyum ve magnezyumu Eriochrome Black T ile vermiş oldukları komplekslerden çeker.

250 mL lik balonjojelerde bulunan kalsiyum ve magnezyum içeren 50 mL lik numune çözeltisi, distile suyla 250.0 mLye tamamlanır. Bullu pipetle 20.00 mL bir erlene alınır. pH sı yaklaşık 10 olan NH₄Cl/NH₃ tampon çözeltisinden 1 mL, indikatör olarak da 5 damla Eriochrome Black T eklenir. EDTA çözeltisi ile renk şarap kırmızısından maviye dönünceye kadar titre edilir. Daha önce kalsiyum için sarfedilen EDTA miktarı burada harcanan EDTA miktarından çıkarılarak magnezyum miktarı hesaplanır.

$\frac{250 \text{ mL}}{20 \text{ mL}}$	$\frac{50 \text{ mL}}{X = V \text{ mL}}$
$V = 4 \text{ mL } \text{MgCl}_2$	

$$M_{\text{EDTA}} \times (V_{\text{EDTA toplam}} - V_{\text{EDTA kalsiyum}}) = M_{\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} \times V_{\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}$$

$$C = M_{\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} \times \text{mol. ağırlığı}$$

$$C = M_{\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} \times 203.31 \text{ (mg/mL)}$$

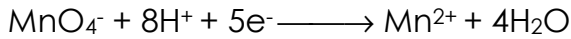
* Eriochrome Black T indikatörü varlığında harcanan EDTA miktarı

** Kalsiyum tayininde müreksit indikatörü varlığında harcanan EDTA miktarı

PERMANGANİMETRİ

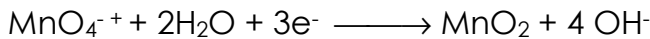
Atomlar, iyonlar veya moleküller arasında elektron alışverişine dayanan reaksiyonlara oksidoredüksiyon reaksiyonları veya kısaca redoks reaksiyonları denir. Oksidasyon (yükseltgenme) bir atomun, bir iyonun veya bir molekülün bir veya daha fazla sayıda elektron kaybetmesi olayıdır. Bu elektronlar, diğer bir atom, iyon veya molekül tarafından alınır. Elektronları alan ajan redüklenmiştir (indirgenme). Bir madde okside olurken ona ekivalent miktarda diğer bir madde de redüklenmektedir. Bu prensipten yararlanarak oksidoredüksiyon reaksiyonuna giren birçok maddenin titrimetrik miktar tayini yapılabilir. Oksidasyona veya redüksiyona uğrayan maddelerin ekivalent ağırlıkları, bu maddelerin molekül ağırlıklarının oksitlenen veya redüklenen maddenin veya grubun reaksiyon esnasında verdiği veya aldığı elektron sayısına bölünmesiyle bulunur.

Ayarlı KMnO_4 çözeltisinin kullanıldığı titrasyonların hepsine manganimetri denir. Bu titrasyonlarda KMnO_4 'ün aldığı elektron sayısı, reaksiyonun yapıldığı ortamın asidik veya bazik oluşuna göre değişir. Tayinler genellikle H_2SO_4 'lü ortamda yapılır. Reaksiyon şu denkleme göre yürür:



Bu titrasyonda MnO_4^- (permanganat) iyonundaki Mn^{7+} , titre edilen maddeden 5e^- alarak Mn^{2+} iyonuna indirgenir. Böylece MnO_4^- iyonunun karakteristik mor rengi titrasyon sırasında kaybolur, fakat ekivalent nokta aşıldıktan sonra MnO_4^- indirgenemeyeceğinden çözeltiyi renklendirir ve reaksiyonun sonunu belirtir. Bu nedenle indikatör kullanmaya gerek yoktur. Asidik ortamda yürüyen titrasyonlarda KMnO_4 'ün tesir değeri yukarıdaki reaksiyon denklemine göre 5 olarak belirlenir.

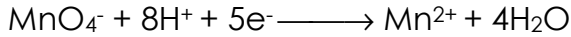
Bazı hallerde özellikle organik maddelerin titrasyonunda, KMnO_4 ile nötr veya bazik ortamda titrasyon yapılır. Böyle ortamlarda KMnO_4 aşağıdaki denkleme göre reaksiyon vererek +4 değerli bir mangan bileşiği olan MnO_2 'e dönüşür:



Redoks Reaksiyonlarının Tamlığı:

Titrimetrik analizde en önemli nokta, reaksiyonun tam oluşmasıdır. Tüm reaksiyonların, bu arada redoks reaksiyonlarının da teorik olarak denge reaksiyonları olduğu düşünülür. Dengenin büyük ölçüde ürünler tarafına kaymış olması, pratikte reaksiyonun tek yönlü ve tam bir reaksiyon olarak kullanılmasını mümkün kılar.

0.02 M Potasyum Permanganat (KMnO₄) Çözeltisinin Hazırlanması



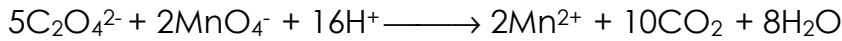
mol. ağı. KMnO₄ = 158.03 g/mol

1 L 0.02 M KMnO₄ için 3.160 g KMnO₄ gerekir, ancak uygulamada bu miktardan yaklaşık 100-200 mg daha fazlası tartılır. Çünkü kullanılacak suda bulunan organik maddeler tarafından KMnO₄'ün bir kısmı indirgenir. Oluşan MnO₂, KMnO₄ çözeltisi ile temasta bulunursa bozunmayı katalizler, bu nedenle süzülerek ayrılmalıdır. Tartılan KMnO₄ 1 L distile suda çözülerek kaynayıcaya kadar ısıtılır, soğuması beklenir. Cam pamuğundan geçirilerek süzülür, ayarlanır. Ayarının uzun süre değişmemesi için koyu renkli şişelerde saklanır.

Hazırlanan 0.02 M KMnO₄ Çözeltisinin Ayarlanması

Ayarlamada en çok kullanılan madde, sodyum okzalit (Na₂C₂O₄)'dir. Ayrıca Okzalik asit dihidrat (H₂C₂O₄.2H₂O) da kullanılabilir. Ayarlama yapmadan önce bu maddeler 110°C 'de etüvde kurutulur.

Ayarlama sülfürik asitli ortamda yapılır. Bu durumda C₂O₄²⁻, 2e⁻ vererek CO₂'e oksitlenir. Denklem şu şekilde yürür:



Titrasyonun başında reaksiyon çok yavaştır, eklenen permanganatın renginin çok yavaş olarak kaybolduğu gözlenir. Oluşan Mn²⁺ iyonlarının katalizlenmesiyle reaksiyon bir süre sonunda hızlanır. Başlangıçtaki güçlükleri önlemek için titrasyona başlamadan önce çözeltinin ısıtılması uygun olur.

110°C 'de kurutulmuş saf Na₂C₂O₄ veya H₂C₂O₄. 2H₂O 'dan hassas olarak 0.1000-0.2000 g civarında tartılır ve bir erlene alınır. 100.0 mL distile su eklenerek çözülür ve 1/2 oranında seyreltilmiş H₂SO₄ çözeltisinden 10.0 mL konur. Kaynatılmadan 70°C'ye kadar ısıtılır. KMnO₄ çözeltisi ile kalıcı pembe renk oluşuncaya kadar titrasyona devam edilir.

$$5 \text{ mmol KMnO}_4 = 2 \text{ mmol C}_2\text{O}_4^{2-}$$

$$5xM_{\text{KMnO}_4} \times V_{\text{KMnO}_4} = \frac{2x \text{ m} \text{ C}_2\text{O}_4^{2-}}{\text{mol. ağı C}_2\text{O}_4^{2-}}$$

$$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \text{ kullanılıyorsa; } \text{mol. ağı Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 = 134 \text{ g/mol}$$

$$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4.2\text{H}_2\text{O} \text{ kullanılıyorsa; } \text{mol. ağı H}_2\text{C}_2\text{O}_4.2\text{H}_2\text{O} = 126 \text{ g/mol}$$

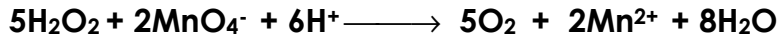
Buradan M_{KMnO₄} hesaplanır.

HİDROJEN PEROKSİT (H₂O₂) MİKTAR TAYİNİ

Verilen numune (20 mL), 100.0 mL ye seyreltilir. Buradan 20.0 mL bullu pipetle çekilerek bir erlene alınır. Üzerine 10.0 mL 1/2 oranında seyreltilmiş H₂SO₄ çözeltisi ve 50-100 mL distile su eklenir ve pembe renk görülünceye kadar ayarlı KMnO₄ çözeltisi ile titre edilir.

H₂O₂, asitli ortamda permanganat iyonunu indirger, kendisi elementel oksijene yükseltgenir.

Reaksiyon Denklemi:



$$2 \text{ mmol H}_2\text{O}_2 = 5 \text{ mmol KMnO}_4$$

$$2 \times M_{\text{H}_2\text{O}_2} \times V_{\text{H}_2\text{O}_2} = 5 \times M_{\text{KMnO}_4} \times V_{\text{KMnO}_4} \text{'den}$$

$$2 \times M_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{5 \times M_{\text{KMnO}_4} \times V_{\text{KMnO}_4}}{V_{\text{H}_2\text{O}_2}}$$

100 mL 20 mL	20 mL X = V mL
V = 4 mL H ₂ O ₂	

$$C = M_{\text{H}_2\text{O}_2} \times \text{mol. ağı H}_2\text{O}_2$$

$$\text{mol. ağı H}_2\text{O}_2 = 34 \text{ g/mol}$$

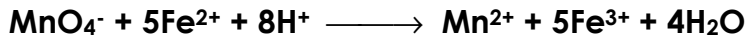
$$C = M_{\text{H}_2\text{O}_2} \times 34 \text{ (mg/mL)}$$

DEMİR SÜLFAT (FeSO₄) MİKTAR TAYİNİ

Verilen numune (20 mL), 100.0 mL'ye seyreltilir. Buradan 20.0 mL bullu pipetle çekilerek bir erlene alınır. Üzerine 10.0 mL 1/2 oranında seyreltilmiş H₂SO₄ çözeltisi ve 50-100 mL distile su konur, pembe renk görülünceye kadar ayarlı KMnO₄ çözeltisi ile titre edilir.

Fe²⁺ iyonu H₂SO₄'li ortamda permanganat iyonu ile kantitatif olarak Fe³⁺ iyonuna yükseltgenir.

Reaksiyon Denklemi:



$$\text{mmol FeSO}_4 = 5 \text{ mmol KMnO}_4$$

$$M_{\text{FeSO}_4} \times V_{\text{FeSO}_4} = 5 \times M_{\text{KMnO}_4} \times V_{\text{KMnO}_4}$$

$$M_{\text{FeSO}_4} = \frac{5 \times M_{\text{KMnO}_4} \times V_{\text{KMnO}_4}}{V_{\text{FeSO}_4}}$$

100 mL	20 mL
20 mL	X = V mL
V = 4 mL FeSO ₄	

$$C = M_{\text{FeSO}_4} \times \text{mol. ağı FeSO}_4$$

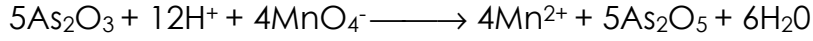
$$\text{mol. ağı FeSO}_4 = 152 \text{ g/mol}$$

$$C = M_{\text{FeSO}_4} \times 152 \text{ (mg/mL)}$$

ARSEN TRIOKSİT (As₂O₃) MİKTAR TAYİNİ

Verilen numune (20 mL), 100.0 mL ye seyreltilir. Buradan 20.0 mL bullu pipetle çekilerek bir erlene alınır. Üzerine 1/2 oranında seyreltilmiş H₂SO₄ çözeltisi ve 50-100 mL distile su eklenir. Daha sonra 0.002 M 0.5 mL KI konur ve ayarlı KMnO₄ çözeltisi ile kalıcı pembe renk oluşana kadar titre edilir.

Reaksiyon denklemi:



$$4 \text{ mmol As}_2\text{O}_3 = 5 \text{ mmol KMnO}_4$$

$$4 \times M_{\text{As}_2\text{O}_3} \times V_{\text{As}_2\text{O}_3} = 5 \times M_{\text{KMnO}_4} \times V_{\text{KMnO}_4}$$

$$4 \times M_{\text{As}_2\text{O}_3} = \frac{5 \times M_{\text{KMnO}_4} \times V_{\text{KMnO}_4}}{V_{\text{As}_2\text{O}_3}}$$

100 mL	20 mL
20 mL	X = V mL
V = 4 mL As ₂ O ₃	

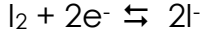
$$C = M_{\text{As}_2\text{O}_3} \times \text{mol. ağı As}_2\text{O}_3$$

$$\text{mol. ağı As}_2\text{O}_3 = 197.84 \text{ g/mol}$$

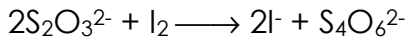
$$C = M_{\text{As}_2\text{O}_3} \times 197.84 \text{ (mg/mL)}$$

İYODOMETRİ

Ayarlı iyot çözelti ile yapılan titrimetrik tayinlere **iyodometri** denir. Elementel iyot bazı indirgen maddeleri kantitatif olarak yükseltgeyerek kendisi iyodür iyonuna indirgenir. İyodür iyonu da bazı yükseltgen maddeleri kantitatif olarak indirgeyerek elementel iyoda yükseltgenir.



İndirgen maddeler iyot çözeltisi ile doğrudan doğruya titre edilebilirler. Tiyosülfatın tetra tiyonata yükseltgenmesi reaksiyonu örnek alınabilir.



Eğer belli bir miktar iyot çözeltisi bir miktar nişasta çözeltisi ilavesinden sonra molaritesi bilinen bir $Na_2S_2O_3$ çözeltisi ile titre edilirse iyotla nişastanın verdiği mavi renk, yukarıdaki reaksiyon denklemine göre bütün iyot, iyodüre indirgendiği anda derhal kaybolur. İyot ile tiyosülfat arasındaki bu reaksiyon kantitatif olarak yürüyen çok hassas bir reaksiyondur.

İyodometride Kullanılan İndikatörler

İyodometride indikatör olarak genellikle nişasta çözeltisi kullanılır. Nişasta iyotla koyu mavi renkli bir bileşik verir. Ortamdaki iyodun tümü reaksiyona girince mavi renk kaybolur. İyodometrik titrasyonlarda titrasyonun dönüm noktası, titrasyon ayarlı iyot çözeltisi ile yapılıyorsa iyodun aşırı duruma geçtiği, tiyosülfat çözeltisi ile yapılıyorsa ortamda iyodun tamamen kaybolduğu noktadır.

İyodun nişasta ile verdiği reaksiyon ısıya duyarlıdır, titrasyonun oda sıcaklığında yapılması gerekir.

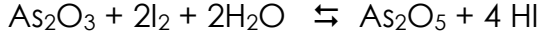
0.05 M İyot Çözeltisinin Hazırlanması

İyot koyu mor renkli katı bir maddedir ve suda hemen hemen hiç çözünmez. İyodür iyonu varlığında I_3^- kompleksini oluşturarak çözünür. İyot oda sıcaklığında bile çok uçucu ve korrozif bir madde olduğundan gerekli miktarda saf iyodu açıkta tartarak standart bir çözelti hazırlamak oldukça zordur. Bu nedenle molaritesi yaklaşık olarak bilinen iyot çözeltisi hazırlanıp, bir primer standart maddeye veya standart çözeltiye karşı molarite ayarlanır. Bunun için primer standart olarak genellikle arsen trioksit, standart çözelti olarak da sodyum tiyosülfat çözeltisi kullanılır.

0.05 M 1 L iyot çözeltisi hazırlamak için yaklaşık 12.7 g iyot tartılıp bir litrelik balonjojeye alınır. Üzerine yaklaşık 36 g kadar potasyum iyodür konur, yavaş yavaş ve çalkalayarak saf su ilavesiyle çözülür. Bu çözeltiye 3 damla derişik hidroklorik asit ilave edilir ve su ile 1 litreye tamamlanır. Çözelti bir gece bekletildikten sonra, cam pamuğundan süzülür. Renkli ve sıkı kapatılmış şişelerde saklanır.

Hazırlanan 0.05 M İyot Çözeltisinin Ayarlanması

İyot çözeltisi, primer standart madde olarak saf arsen trioksit(As_2O_3) kullanılarak ayarlanır.



Bu reaksiyon, ortamın pH'sı 5-9 arasında ise kantitatif olarak sağa doğru yürür. Görüldüğü gibi +3 değerlikli arsenik, serbest iyot tarafından +5 değerlikli arseniğe yükseltgenir. Asitli ortamda ise reaksiyon geri döner, oluşan HI, redüktör etkisi ile +5 değerlikli arseniği +3 değerlikli arseniğe indirger. Ortamın pH'sını 5-9 arasında tutarak reaksiyonun geri dönmesini önlemek için NaHCO_3 kullanılır. Bu amaçla alkali hidroksitler kullanılamaz, çünkü iyotla reaksiyona girerek iyot hidroksit ve iyodürleri verirler.



100-105°C'de kurutulmuş As_2O_3 'den 0.1000-0.2000 g civarında tartılır. Üzerine 20.0 mL NaOH eklenerek kuvvetle çalkalanır, daha sonra 40.0 mL su eklenip gerekirse hafifçe ısıtılarak tamamen çözülür. 2 damla metiloranj damlatılır, oluşan sarı renk pembeye dönüşünceye kadar damla damla HCl eklenerek ortam asitlendirilir. Bu işlem ortamdaki NaOH'in iyotla reaksiyona girmesini önlemek için yapılır. Hafif asidik reaksiyon gösteren bu çözelti üzerine 2.0000 g civarında NaHCO_3 eklenir. 2.0 mL nişasta eklendikten sonra sabit kalan mor bir renk oluşuncaya kadar iyot çözeltisi ile titre edilir. Reaksiyon denkleminde görüldüğü gibi As_2O_3 'in yapısındaki 2 arsenik atomu 4 elektron vererek As_2O_5 'e dönüştüğü için As_2O_3 'in bu reaksiyondaki tesir değeri 4'dür.

$$2 \text{ mmol } \text{As}_2\text{O}_3 = \text{mmol } \text{I}_2$$

$$\frac{2 \times \text{mg } \text{As}_2\text{O}_3}{\text{mol. ağırlığı } \text{As}_2\text{O}_3} = M_{\text{I}_2} \times V_{\text{I}_2}$$

$$\text{mol. ağırlığı } \text{As}_2\text{O}_3 = 197.8 \text{ g/mol}$$

$$\frac{2 \times \text{mg } \text{As}_2\text{O}_3}{197.8} = M_{\text{I}_2} \times V_{\text{I}_2}$$

Saptanan V_{I_2} 'den hareketle M_{I_2} tayin edilir.

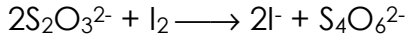
0.1 M Sodyum Tiyosülfat (Na₂S₂O₃) Çözeltisinin Hazırlanması

25.0000 g sodyum tiyosülfat (Na₂S₂O₃.5H₂O) ve 0.2000 g sodyum karbonat, yeni kaynatılıp soğutulmuş distile suda çözülür ve 1 litreye tamamlanır. Tiyosülfat çözeltisinin hazırlanmasında kullanılan suda karbon dioksit bulunursa çözelti asitli olacağından ve bozunma asit tarafından katalizlendiğinden tiyosülfat bozunur. Çözeltiye sodyum karbonat konularak bu sakınca giderilir. Çözelti ayarlandıktan sonra renkli ve sıkı kapatılmış şişelerde saklanır.

Hazırlanan 0.1 M Na₂S₂O₃ Çözeltisinin Ayarlanması

Tiyosülfat çözeltisi en az bir gün bekletildikten sonra ayarlanmalıdır. Kullanılacağı zaman ayarlanması daha uygundur. Çözelti bir primer standartta karşı ayarlanabileceği gibi, molaritesi kesin olarak bilinen bir sekonder standart çözeltiye, örneğin ayarlı iyot çözeltisine karşı da ayarlanabilir.

250.0 mL'lik erlene büret yardımı ile 20.0 mL kesin molaritesi bilinen iyot çözeltisinden alınır. Üzerine 25.0 mL %10'luk H₂SO₄ çözeltisinden ilave edilir. İndikatör olarak kullanılacak nişasta çözeltisi titrasyonun sonuna doğru ortama ilave edilmelidir. Molaritesi ayarlanacak Na₂S₂O₃ çözeltisi ile, oluşan mor renk kayboluncaya kadar titrasyona devam edilir.



$$2\text{mmol } I_2 = \text{mmol } Na_2S_2O_3$$

$$2x M_{I_2} \times V_{I_2} = M_{Na_2S_2O_3} \times V_{Na_2S_2O_3}$$

$$M_{Na_2S_2O_3} = \frac{2x M_{I_2} \times V_{I_2}}{V_{Na_2S_2O_3}}$$

Saptanan $V_{Na_2S_2O_3}$ 'den hareketle $M_{Na_2S_2O_3}$ tayin edilir.

İyodometride Dikkat Edilmesi Gereken Noktalar

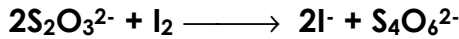
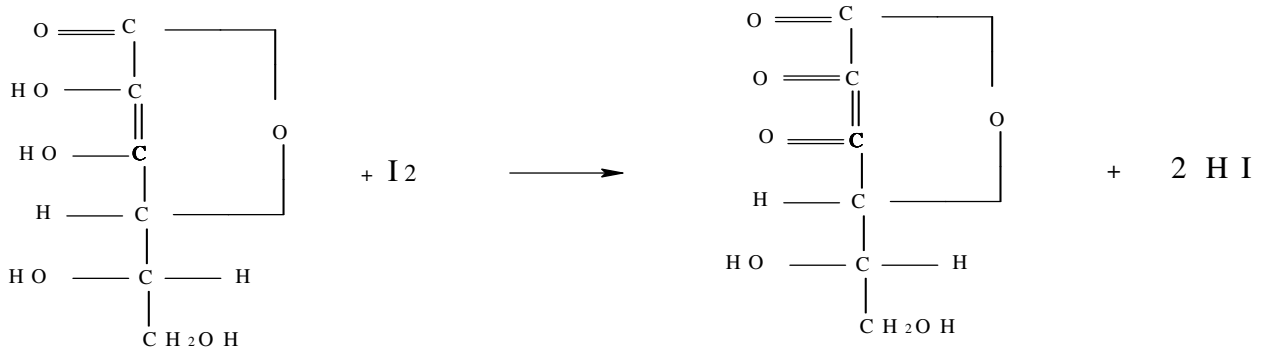
- 1) Titrasyonlar soğukta yapılmalıdır. Aksi halde;
 - a) İyot reaksiyon ortamından uçar,
 - b) Oksijen ile iyodür arasındaki reaksiyon hızlanır ve iyot açığa çıkar,
 - c) Nişasta indikatörünün çalışması zorlaşır ve dönüm noktası tayini güçleşir.Bütün diğer şartlar aynı kalmak üzere 25°C'deki indikatör hassaslığı 50°C'dekinin on katıdır.
- 2) Nişasta indikatörü, iyodun büyük bir kısmı titre edildikten sonra ortama konmalıdır. Aksi halde,
 - a) Nişasta uzun süre asitli ortamda kalacağından hidroliz olur ve indikatör görevi göremez.
 - b) Ortamda iyot ve iyodürle fazlaca kompleks verir ve iyodun titrasyonunu güçleştirir.
- 3) Titrasyon devamlı karıştırarak ve çalkalayarak yapılmalıdır. Ortama hızlı ve aşırı tiyosülfat ilavesi tiyosülfatın reaksiyona girmeden parçalanmasına neden olabilir. Titrasyonun çok yavaş yapılması da doğru değildir. Bu defa da nişasta parçalanır ve dönüm noktası aşılır. Ortamda tek damla tiyosülfat bulunacak hızda titrasyon yapılması uygundur.
- 4) İyot çözeltisi organik maddelerle özellikle lastik mantar veya borularla temas ettirilmemelidir.

ASKORBİK ASİT (C VİTAMİNİ) MİKTAR TAYİNİ

Elementel iyot, askorbik asiti kantitatif olarak dehidro askorbik aside yükseltger. Bu reaksiyon başlangıçta normal hızla yürüdüğü halde sonuna doğru yavaşlar. Bu nedenle titrasyona bir dakika sabit kalabilen mavi renge kadar yavaş yavaş devam edilir.

0.4000 g dolayında tam tartılmış askorbik asit numunesi, yeni kaynatılıp soğutulmuş 20.0 mL distile su ve 25.0 mL %10'luk sülfürik asit karışımında çözülür. Derhal 50.0 mL 0.05 M iyot çözeltisi ilave edilir ve iyodun fazlası, nişasta karşısında 0.1 M sodyum tiyosülfatla geri titre edilir. İndikatör olarak kullanılan nişasta titrasyonunun sonlarına doğru ilave edilmelidir.

Reaksiyon Denklemini:



$$\text{mmol Askorbik asit} = \text{mmol iyot} - \text{mmol tiyosülfat}/2$$

$$\text{mmol Askorbik asit} = (M_{\text{I}_2} \times V_{\text{I}_2}) - (M_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \times V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3})/2$$

$$\frac{\text{mg Askorbik asit}}{\text{mol. ağı Askorbik asit}} = (M_{\text{I}_2} \times 50.0) - (M_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \times V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3})/2$$

$$\text{mol. ağı Askorbik asit} = 176 \text{ g/mol}$$

$$\frac{\text{mg Askorbik asit}}{176} = (M_{\text{I}_2} \times 50.0) - (M_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \times V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3})/2$$

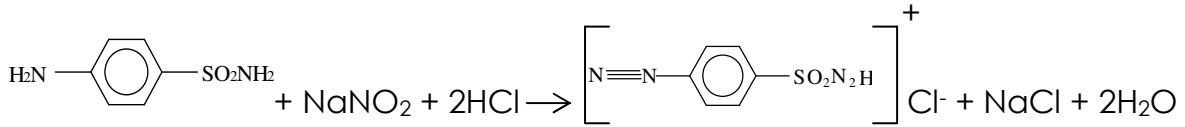
$$\text{mg Askorbik asit} = (M_{\text{I}_2} \times 50.0) - (M_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \times V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3})/2 \times 176$$

Bulunan mg askorbik asit, tartılan askorbik asit numunesindeki saf askorbik asit miktarıdır. Basit bir orantı ile tartılan numunedeki saf askorbik asit yüzdesine geçebilir.

$$\begin{array}{l}
 \dots \text{ mg tartılan numunede} \qquad \dots \text{ mg saf askorbik asit varsa} \\
 100 \text{ mg} \qquad \qquad \qquad \text{X} \\
 \hline
 \text{X} = \% \text{ Askorbik asit}
 \end{array}$$

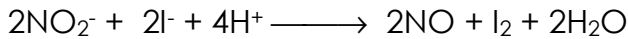
NİTRİTOMETRİ

Yapılarında primer aromatik amin taşıyan veya herhangi bir kimyasal reaksiyon sonucu bu grubun ortaya çıktığı maddeler, asitli ortamda sodyum nitritle diazonyum tuzu vererek reaksiyona girerler. Bu reaksiyon eğer şartlar uygun biçimde düzenlenirse tek yönlü ve kantitatif olarak yürür. Böylece yapısında aromatik amin grubu taşıyan pek çok maddenin miktar tayinini yapmak mümkün olur. Sülfonamidler için reaksiyon denklemi aşağıda verilmiştir:



Titrasyonun dönüm noktası herhangi bir dahili indikatörle saptanamaz. Titrasyonun dönüm noktasında diazonyum tuzunun oluşumu tamamlanmış ve ortamda NaNO_2 aşırı duruma geçmiş demektir. Burada dönüm noktasını tesbit etmek amacı ile indikatör olarak potasyum iyodürlü nişasta kağıdı kullanılır.

Çözeltilerden bir cam baget yardımı ile alınan bir damla, potasyum iyodürlü nişasta kağıdına damlatılır. Kağıt üzerinde hemen oluşan mavi-mor leke titrasyonun dönüm noktasını belirler. Mavi-mor renk, ortamda aşırı duruma geçen sodyum nitritin KI 'den iyodu açığa çıkarması ve çıkan iyodun da nişasta ile reaksiyona girmesi ile oluşur.



Diazonyum tuzları yüksek ısıda kolayca bozunduğu için titrasyon sırasında ısının $0-10^\circ\text{C}$ arasında olması gerekir. Bu nedenle çözelti dışarıdan buz ile soğutulur.

Titrasyon süresince çözeltinin çok iyi çalkalanarak nitröz asidin ($\text{NaNO}_2 + \text{HCl}$) hızla reaksiyona girmesi sağlanmalıdır. Titrasyonun sonuna doğru diazonyum tuzunun oluşumu yavaşlar. Bu nedenle dönüm noktası civarında sodyum nitrit ilaveleri küçük miktarlarda olmalı ve çözelti çok iyi çalkalanmalıdır.

Reaksiyon ortamı mutlaka asitli olmalıdır. Asitlendirilme işlemi HCl çözeltisiyle yapılır.

0.1 M Sodyum Nitrit (NaNO₂) Çözeltisinin Hazırlanması

0.1 M 1 L NaNO₂ çözeltisi hazırlamak için, etüvde 105°C de 3 saat kurutulmuş sodyum nitritten 7.0000 g hassas olarak tartılır. Suda çözülür ve distile su ile 1000 mL ye tamamlanır.

Hazırlanan 0.1 M NaNO₂ Çözeltisinin Ayarlanması

105 °C de 3 saat kurutulmuş Sülfanilamid'den 0.3000 g hassas olarak tartılır. 50.0 mL su ve 5.0 mL derişik HCl karışımında çözülür. Erlen buz banyosunda soğutulurken üzerine ayarlanacak sodyum nitrit çözeltisi büretten damla damla eklenir, erlen sık sık kuvvetle çalkalanır. Ekivalent noktaya yaklaştıkça eklenen sodyum nitrit miktarı azaltılmalıdır. Ekivalent noktada bagetle çözeltiden alınan bir damla, potasyum iyodürlü nişasta kağıdında derhal mavi-mor bir leke oluşturmaktadır. Bu rengin damlatıldığı anda oluşması önemlidir.

$$\text{mmol NaNO}_2 = \text{mmol Sülfanilamid}$$

$$M_{\text{NaNO}_2} \times V_{\text{NaNO}_2} = \frac{\text{mg Sülfanilamid}}{\text{mol. ağı Sülfanilamid}}$$

$$\text{mol. ağı Sülfanilamid} = 172.22 \text{ g/mol}$$

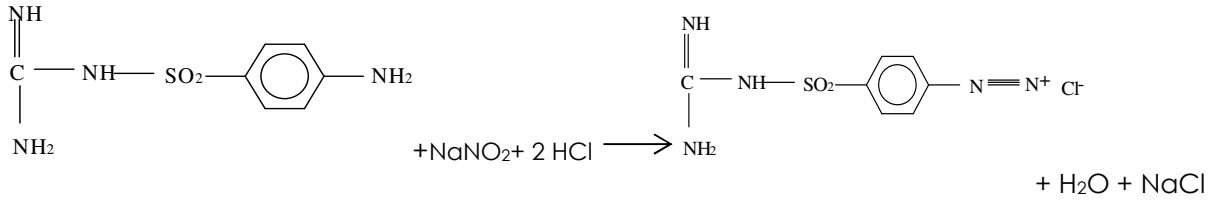
$$M_{\text{NaNO}_2} \times V_{\text{NaNO}_2} = \frac{\text{mg Sülfanilamid}}{172.22}$$

Harcanan V_{NaNO_2} 'den hareketle NaNO₂ çözeltisinin molaritesi bulunur.

SÜLFAGUANİDİN MİKTAR TAYİNİ

0.2500 civarında tam tartılmış sülfaguanidin numunesi 50.0 mL su + 5.0 mL derişik HCl karışımında çözülür. Çözelti dışından buz banyosunda soğutularak 0.1 M NaNO₂ standart çözeltisi ile titre edilir. Dönüm noktasına yaklaştıkça NaNO₂ ilaveleri daha küçük miktarlarda yapılır. Dönüm noktasında, çözeltiden alınan bir damla, potasyum iyodürlü nişasta kağıdı üzerine damlatıldığı anda oluşan mor leke gözlenmelidir.

Reaksiyonun Denklemi:



$$\text{mmol NaNO}_2 = \text{mmol Sülfaguanidin}$$

$$M_{\text{NaNO}_2} \times V_{\text{NaNO}_2} = \frac{\text{mg Sülfaguanidin}}{\text{mol. ağı Sülfaguanidin}}$$

$$\text{mol. ağı Sülfaguanidin} = 232.3 \text{ g/mol}$$

$$M_{\text{NaNO}_2} \times V_{\text{NaNO}_2} = \frac{\text{mg Sülfaguanidin}}{232.3}$$

$$\text{mg Sülfaguanidin} = M_{\text{NaNO}_2} \times V_{\text{NaNO}_2} \times 232.3$$

Bulunan mg sülfaguanidin, tartılan numunedeki saf sülfaguanidin miktarıdır. Basit bir orantı ile tartılan sülfaguanidin numunesindeki yüzde sulfaguanidin miktarına geçilir.

... mg tartılan numunede
100 mg

... mg saf sulfaguanidin varsa
X

X = % Sülfaguanidin

POTANSİYOMETRİ

Laboratuvarda uygulanacak potansiyometrik yöntemler iki ana başlık altında toplayabilir:

- 1)Direkt potansiyometri
- 2)Potansiyometrik titrasyonlar

1)Direkt Potansiyometri

Kantitatif analizler için uygun indikatör elektrodu bulunan iyonlar bu yöntemle tayin edilebilirler. Kullanılan elektrotlara genel olarak iyon seçici elektrotlar adı verilir. Günümüzde pek çok iyon ya da organik molekül için geliştirilmiş iyon seçici elektrotlar mevcuttur.

Yöntem numune potansiyelini, derişimi (aktifliğı) bilinen bir seri standart çözeltisinin potansiyeli ile karşılaştırma esasına dayanır. Potansiyel, elektrot yüzeyine seçici olarak bağlanan iyon tarafından oluşturulur. Fakat bazı durumlarda çözeltideki diğer iyonların varlığı bu potansiyel değerinin doğru olarak okunmasını engeller. Bu durumda zararlı etkileri bulunan iyonların ortamdan ayrılması gerekir. Elektrod numune için spesifik cevap verdiği sürece, yani bağlanma tam olduğu sürece bir ön ayırma işlemine gerek yoktur.

İyon seçici elektrotlar iki yarı hücreden oluşmuş elektrokimyasal sistemlerdir. Yarı hücrelerden biri referans yarı hücre, diğeri ise ölçüm yarı hücresidir. Bu elektrokimyasal sistem bir çözeltiye batırıldığında hücrenin okunan potansiyeli şu bileşenlerden oluşur:

$$E_{ref} > E_{ölçüm} \text{ ise } E = E_{ref} - E_{ölçüm}$$

$$E_{ref} < E_{ölçüm} \text{ ise } E = E_{ölçüm} - E_{ref}$$

İdeal halde $E_{ölçüm}$ ile ölçülen iyonun aktivitesi (a_i) arasında Nernst eşitliğine uyan bir bağıntı vardır.

$$E_{ölçüm} = K \pm 0.059/n \log a_i$$

$E_{ölçüm}$ değeri yukarıdaki denklemde yerine konur ve gerekli düzenlemeler yapılırsa okunan hücre potansiyelinin, ölçülen iyon aktivitesinin logaritmasıyla doğrusal olarak değiştiğı görülür. Bu durumda elde edilen bilgiler derişim değil aktivite cinsindendir. Bir iyonun aktifliğı ile derişimi arasında $a=f.C$ şeklinde bir ilişki vardır. Eğer f değeri biliniyorsa C değeri hesaplanabilir.

Ölçülecek iyonun bir seri standart çözeltisinin potansiyellerinin saptanması işlemine, elektrodun kalibrasyonu adı verilir. Direkt potansiyometri için kalibrasyon işlemleri birkaç yöntemle yapılabilir:

a)İyon aktifliğı kesin olarak bilinen bir seri standart çözelti hazırlanır ve elektrodun bu çözeltiler içindeki potansiyel değerleri saptanır. Bu değerler aktifliklerin logaritmasına karşı grafiğe geçirilir. ($E=K \pm (0.0591/n)\log a_1$). Daha sonra elektrot, iyon aktifliğı bilinmeyen çözeltiye batırılır ve elektrodun kazandığı potansiyel değeri ölçülür.

Daha önce çizilen grafik yardımıyla numunedeki iyonun aktiflik değeri bulunur. Eğer bu çözeltinin iyonik şiddeti ve aktiflik katsayısı biliniyor ya da hesaplanabiliyorsa, iyonun derişimi de hesaplanabilir. Çözeltinin iyonik içeriğı bilinmiyorsa sonuçları derişim cinsinden hesaplamak imkansızdır.

b) Ölçüm sonuçlarını derişim cinsinden almak için kullanılabilecek yol, ampirik bir kalibrasyon yapmaktır. Bu yöntemin başarılı olması için standart çözeltilerin iyonik bileşiminin bilinmeyen çözeltinin iyonik bileşimine çok benzer ve hatta mümkünse aynı olması istenir. Bu durumda aynı iyonik içerik ve aynı iyonik şiddet sağlanmış olur. Sonuç olarak bu çözeltilerdeki aktiflik katsayıları (f) yaklaşık aynı değerler olduğundan ölçülen aktiflikler derişimlerle doğru orantılı olacaktır. Fakat komplike numunelerde bu şartı sağlamak pratikçe imkansızdır. Bu durumda gerek standart çözeltilere ve gerekse numune çözeltilerine eşit miktarda yüksek iyonik şiddete sahip inert bir elektrolitten belli miktarda ilave etmekle, ortamın iyonik şiddetini yüksek ve sabit bir değere getirerek çoğu zaman başarılı sonuçlar elde edilebilir.

Eğer standart çözeltiler içindeki iyonun derişimi biliniyorsa ampirik kalibrasyon doğrusundan okunan sonuçlar da derişim cinsinden elde edilecektir. Ortamın iyonik şiddetini ayarlayan çözeltilere TİSAB (Total Ionic Strength Adjustment Buffer), ortamın iyonik şiddetini ayarlayıcı tampon çözeltiler adı verilir. Standart ve numune çözeltilerinde bulunacak farklı iyonların iyon şiddetine etkileri diğer iyonlarca çok zengin olan bu ortamda ihmal edilir.

c) Standart ilavesi metodu da kullanılabilir. Hacmi bilinen numune çözeltisi içine elektrot sistemi batırılır ve potansiyel değeri ölçülür. Sonra bu çözelti üzerine az miktarda derişimi bilinen standart çözelti ilave edilir ve potansiyel değeri ölçülür. Burada standart ilavesiyle analizlenecek çözeltinin iyonik şiddetinin önemli derecede değişmeyeceği varsayılır. Standart ilavesinden önce ve sonra ölçülen potansiyellerden derişim saptanır.

$$C_{\text{örnek}} = Q \times C_{\text{standart}}$$

$C_{\text{örnek}}$: Numune derişimi

C_{standart} : Standart derişimi

Q: Standart ilavesiyle en fazla %10 hacim değişikliği için hesaplanacak sabit

$$Q = \frac{p}{[(1+p) 10^{E_2 - E_1/m}] - 1}$$

E_2 : Standart ilavesinden sonra ölçülen potansiyel

E_1 : Standart ilavesinden önce ölçülen potansiyel

m: Eğim değeri (1 değerli iyon için 25°C da 59.1 mV)

p: Standart hacmi/örnek hacmi

Bu yöntemin çok önemli bir uygulaması, iyon seçici iyonların sağlıklı çalışıp çalışmadıkları hakkında çok kısa sürede bilgi sahibi olmakta kullanılmasıdır.

$E = K \pm (0.0591/n) \log(f.C_i)$ eşitliğinden görüldüğü gibi C_i , 10 katı artırılır ya da azaltılırsa okunan potansiyeldeki değişim 1 değerli iyon için 25°C de 59.1 mV olacaktır. Eğer elektrot potansiyeli bu değere yakın bir değer kazanıyorsa kullanıma uygundur denebilir.

DİREKT POTANSİYOMETRİK YÖNTEM İLE DİŞ MACUNLARINDA FLORÜR ANALİZİ

Günümüzde diş macunları içine florür iki şekilde girmektedir. Genellikle jel tipi ve çocuklar için geliştirilmiş diş macunlarında Florür iyonu NaF şeklinde bulunmaktadır. İkinci bir tip olan çift florür etkili macunlarda ise Florür NaF + $\text{FNa}_2\text{O}_3\text{P}$ (sodyum monoflorofosfat) şeklinde bulunmaktadır. Çift florür etkili bir diş macununda 3 tip florür analizi yapılabilir.

- 1) İyonik Florür (F^-) (suda çözünabilen florür) tayini
- 2) Sodyum mono florofosfat tayini
- 3) Suda çözünen sodyum mono florofosfat tayini

$\text{FNa}_2\text{O}_3\text{P}$ tayinlerinde hidroliz ve distilasyon basamakları bulunduğu ve laboratuvar şartlarında uzun süreler gerektirdiğinden bu bileşiğin tayini yapılmayacaktır.

Uygulamada jel, antitartar tip ya da çocuk tipi diş macunlarında Florür miktar tayini ya da çift florür etkili diş macunlarında yalnızca iyonik Florür (suda çözünen) miktar tayini yapılacaktır.

TISAB II* çözeltisi içinde hazırlanmış 1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ standart NaF çözeltisinden hareketle 0.1- 1.0 - 10.0 ve 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ NaF içeren çözeltiler, 10.0 mL lik polietilen tüpler içinde hazırlanır. Bu çözeltilerin potansiyel değerleri, florür elektrodu ile ölçülür. X eksenine derişimlerin logaritması ve Y eksenine okunan potansiyel değerleri alınarak bir kalibrasyon doğrusu çizilir veya regresyon analizi yapılarak doğru denklemi elde edilir.

Yaklaşık 0.2-0.3 g diş macunu polietilen kaptan tartılıp TISAB II çözeltisi ile çözülerek hacim 10 mL ye tamamlanır. İyon seçici florür elektrodu ile bu çözeltinin potansiyel değeri ölçülür. Daha önce çizilen kalibrasyon doğrusu veya regresyon denklemi yardımıyla çözelti derişimi hesaplanır.

Seyreltme oranları da göz önüne alınarak ... g numunedeki NaF miktarı μg NaF/g diş macunu olarak hesaplanır.

* TISAB II: Total Ionic Strength Adjustment Buffer II, Hazırlanışı: 85.0 g sodyum nitrat, 68.0 g sodyum asetat, 92.4 g sodyum sitrat distile suda çözülerek 1000.0 mL'ye tamamlandı.

2)Potansiyometrik Titrasyonlar

Potansiyometrik titrasyon eşdeğerlik noktasının potansiyel ölçümüne dayanarak belirlendiği titrasyondur. Ölçüm için, bir referans elektroda, bir indikatör elektroda ve potansiyel ölçen bir cihaza ihtiyaç vardır.

Bir potansiyometrik titrasyon, direkt ölçümden farklı bilgiler verir. Potansiyometrik olarak saptanan dönüm noktası indikatörlerle bulunanlardan daha doğrudur.

Bir titrasyonun sonunun potansiyometrik olarak belirlenmesinin avantajları ve dezavantajları vardır.

Avantajları:

- Dönüm noktası çok daha hassas tayin edilebilir.
- Renkli veya bulanık çözeltiler titre edilebilir.
- Polifonksiyonel asitlerin K_a ları arasındaki oran 1000'e eşit veya daha büyükse basamaklı olarak titrasyonları yapılabilir.
- Çok seyreltik çözeltilerde tayin yapılabilir.

Dezavantajları:

- İndikatör kullanılarak yapılan titrasyonlardan daha fazla zaman ve düzeneğe gerektirir.

POTANSİYOMETRİK TİTRASYONLA ASİDİK VEYA BAZİK ÇÖZELTİLERİN TAYİNİ

Deneyde kullanılacak elektrot kombine cam elektrottur ve ölçüm yarı hücresi ile referans yarı hücresini aynı anda içermektedir. Cam elektrot, bir membran elektrottur ve bulunduğu ortamdaki hidrojen iyonu derişimine (aktifliğine) bağılı olarak bir potansiyel kazanır. Bu değışen potansiyel bir voltmetre ya da bir pH metre ile okunabilir.

Deneyde kombine cam elektrot ve bir pH metre yardımıyla titre edilen çözeltinin pH değeri titrasyon boyunca belirlenir ve bu değeri yardımıyla asit çözeltisinin NaOH çözeltisi ile titrasyonunda eşdeğerlik noktası saptanır.

Kesin molaritesi tayin edilecek 0.1 M civarında hazırlanmış hidroklorik asit çözeltisinden 10.0 mL pipet yardımı ile 150.0 mL lik bir behere konur. Üzerine 100.0 mL distile su eklenir. İçine orta büyüklükte bir manyet atılır ve manyetik karıştırıcı üzerine yerleştirilir.

Daha önceden en az iki farklı tampon çözelti ile kalibrasyonu yapılmış pH metreye bağılı kombine cam elektrot manyetten yaklaşık 1.5 cm yükseklikte olacak şekilde titrasyon ortamına yerleştirilir. Molaritesi bir primer standart maddeye karşı ayarlanmış NaOH çözeltisinden bir büret yardımıyla 0.5 mL lik ilaveler yapılır, her ilaveden 1 dakika sonra ortamın pH değeri okunur. Bu değeri yardımıyla oluşturulan grafik, grafik kağıdına geçirilir, bu grafiğin 1. ve 2. türev değeri hesaplanarak grafiğe geçirilir. 2. türev grafiğinde eğrinin X eksenini kestiğı nokta (ekivalent noktada harcanan titrantın mL olarak hacmi) bulunur ve asit çözeltisinin kesin molaritesi hesaplanır.

$$\text{mmol}_{\text{HCl}} = \text{mmol}_{\text{NaOH}}$$

$$M_{\text{HCl}} \times V_{\text{HCl}} = M_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}}$$

Potansiyometrik Titrasyonda Dönüm Noktasının Saptanması

Potansiyometrik titrasyon sonucu elde edilen verilerden hareketle çizilen titrasyon eğrii üzerinden dönüm noktası gözle bulunabildiğı gibi sigmoid eğri için özel cetveller yardımıyla da hassas sonuçlar elde edilebilir. Ancak en uygun sonuçlar, verilerin Gran eğrii yöntemi veya türev yöntemiyle değerlendirilmesiyle elde edilebilir.

Her iki yöntemden biri ile elde edilen sonuç, aynı asit çözeltisinin aynı baz çözeltisi ile indikatör yardımıyla yapılan titrasyonundan hesaplanan molarite değeri ile karşılaştırılır.

a)Türev Yöntemi

Potansiyometrik titrasyon ile elde edilen pH değeri yardımı ile türev eğrii şu şekilde çizilir ve değerlendirilir:

0.1 M HCl'nin 0.1 M NaOH ile potansiyometrik titrasyonunda ilave edilen baz hacmine karşı okunan E veya pH değeri grafiğe geçirilirse sigmoid bir eğri elde edilir. Ancak elde edilen bu sigmoid eğri üzerinden dönüm noktasının saptanması zor olduğı için 1. ve 2. türev eğrii çizilir. Amaç, dönüm noktasının daha hassas olarak saptanmasıdır.

1. türev eğrisi, V_{ort} değerlerine karşılık $\Delta pH/\Delta V$ değerlerinin grafiğe geçirilmesi ile elde edilir. Bu eğride dönüm noktası eğimin en büyük olduğu veya türevin maksimum olduğu noktadır. Fakat eğri her zaman simetrik olmadığı için tepe noktasının kullanılmasında bir miktar hata olur. Daha duyarlı olarak dönüm noktasını saptamak için ikinci türev eğrisi çizilir.

2. Türev eğrisinde V'_{ort} değerlerine karşılık $\Delta(\Delta pH/\Delta V)/\Delta V$ değerleri grafiğe alınır. Eğrinin X eksenini kestiği nokta dönüm noktasıdır.

$\Delta pH = pH_2 - pH_1$: Ard arda gelen iki pH arasındaki fark

$\Delta V = V_2 - V_1$: Ard arda gelen iki V arasındaki fark

ΔV_{ort} = Ardarda gelen iki V_{ort} arasındaki fark

$V_{ort} = \frac{V_1 + V_2}{2}$: Ardarda gelen iki V değerinin ortalaması

V'_{ort} = Ardarda gelen iki V_{ort} değerinin ortalaması, olmak üzere elde edilen değerler aşağıda verilen tablolarda değerlendirilir.

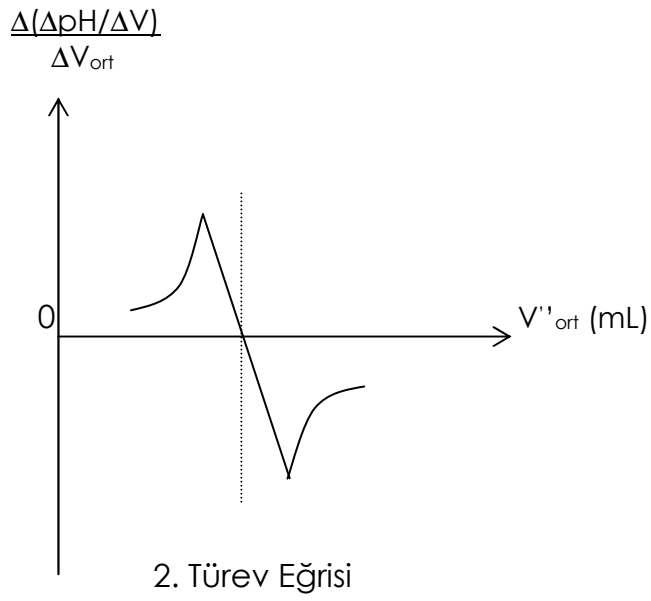
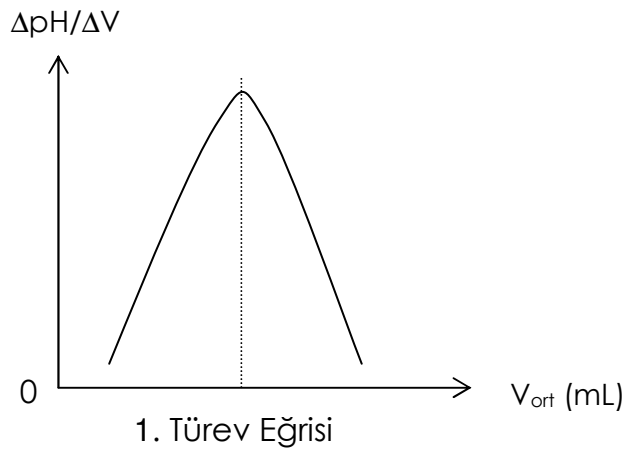
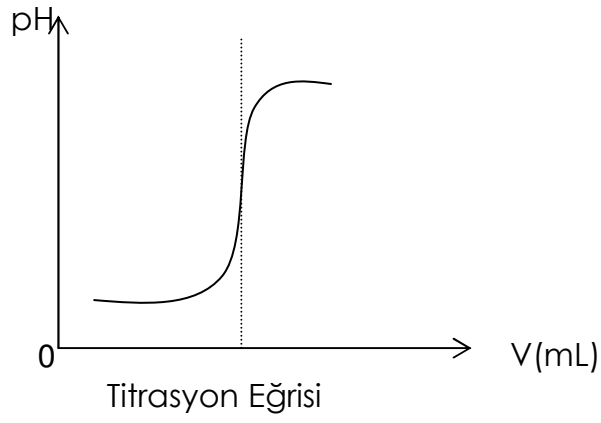
V(mL)															x
PH															y

1.Türev hesaplamaları:

ΔpH															
ΔV															
$\Delta pH/\Delta V$															y
V_{ort}															x

2.Türev hesaplamaları:

$\Delta(\Delta pH/\Delta V)$															
ΔV_{ort}															
$\frac{\Delta(\Delta pH/\Delta V)}{\Delta V_{ort}}$															y
V'_{ort}															x



$$mmol_{HCl} = mmol_{NaOH}$$

$$M_{HCl} \times V_{HCl} = M_{NaOH} \times V_{NaOH}$$

b)Gran Eğrisi Yöntemi

Türev eğrileri yardımıyla ekivalent nokta saptanmasında fazla sayıda deney sonucunun kullanılması ve uzun hesaplama işlemleri gereklidir. Gunnar Gran isimli araştırmacının 1950 yılında önerdiği bir diğer hesaplama yöntemi ile çok daha az sayıda deneysel veriler kullanılarak ekivalent nokta saptanabilir.

Örneğimizdeki asidin bazla titrasyonu sırasında cam elektrodun kazandığı potansiyel,

$$E_{\text{elektrot}} = E^{\circ} + 0.0591 \log [H^{+}] \text{ olup } E^{\circ} \text{ sabit bir değerdir.}$$

$$\log [H^{+}] = \frac{E_{\text{elektrot}} - E^{\circ}}{0.0591}$$

$$\log [H^{+}] = \frac{1}{0.0591} E_{\text{elektrot}} - \frac{E^{\circ}}{0.0591}$$

$$\frac{E^{\circ}}{0.0591} = K = \text{sabit ilişkisinde her iki tarafın antilogaritması alınır};$$

$$\log [H^{+}] = 16.92 E_{\text{elektrot}} - K$$

$$[H^{+}] = \text{antilog } (16.92 E_{\text{elektrot}} - K) \text{ olur.} \quad (1)$$

Titrant baz (NaOH) çözeltisinin hacmi V_{NaOH} , derişimi M_{NaOH} , titre edilen asit (HCl) çözeltisinin hacmi V_{HCl} , derişimi M_{HCl} olmak üzere ekivalent noktanın öncesinde;

$$[H^{+}] = \frac{V_{\text{HCl}} \times M_{\text{HCl}} - V_{\text{NaOH}} \times M_{\text{NaOH}}}{V_{\text{HCl}} + V_{\text{NaOH}}} \quad (2)$$

ilişkisi geçerlidir.

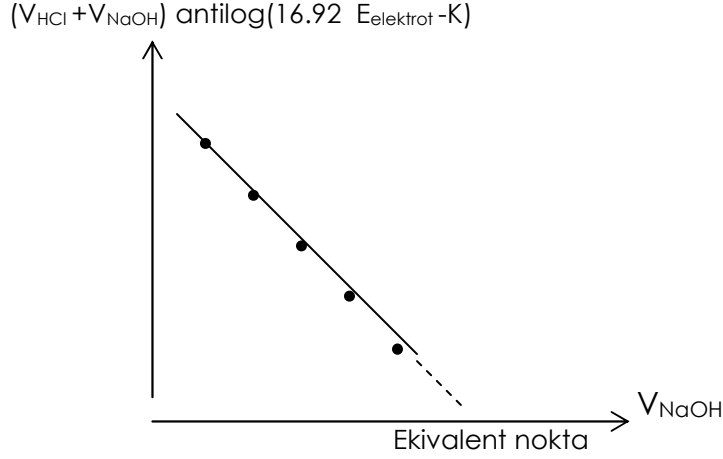
(1) ve (2) ilişkilerinden ekivalent nokta öncesinde ,

$$\frac{V_{\text{HCl}} \times M_{\text{HCl}} - V_{\text{NaOH}} \times M_{\text{NaOH}}}{V_{\text{HCl}} + V_{\text{NaOH}}} = \text{antilog } (16.92 E_{\text{elektrot}} - K)$$

$$V_{\text{HCl}} \times M_{\text{HCl}} - V_{\text{NaOH}} \times M_{\text{NaOH}} = (V_{\text{HCl}} + V_{\text{NaOH}}) \text{antilog } (16.92 E_{\text{elektrot}} - K) \quad (3)$$

ilişkisi yazılabilir.

Böylece iki değişken olan V_{NaOH} (titrant hacmi) ile E_{elektrot} (cam elektrodun ortama V mL NaOH ilavesiyle kazandığı potansiyel) arasında doğrusal bir ilişki kurulur. X eksenine V_{NaOH} , y eksenine $(V_{\text{HCl}} + V_{\text{NaOH}}) \cdot \text{antilog } 16.92 E_{\text{elektrot}} - K$ değerleri işaretlenerek aşağıdaki grafik elde edilir.



Ekivalent noktada (3) ilişkisinin sol tarafı sıfıra eşit olmaktadır. Bu durumda grafikte işaretlenen, elde edilen noktaların ekstrapolasyonu ile V_{NaOH} eksenini kestirilirse bulunan hacim değeri ekivalent noktayı verir.

Uygulama:

Ekivalent noktadan önceki 4 nokta için $(V_{\text{HCl}} + V_{\text{NaOH}}) \cdot \text{antilog}(16.92 E_{\text{elektrot}} - K)$ değerleri hesaplanıp V_{NaOH} değerlerine karşı grafiğe alınır ve ekstrapolasyonla V_{NaOH} değeri belirlenir.

KONDÜKTOMETRİ

Elektrik akımı ileten ortamlara iletken adı verilir. Katı iletkenlerin yanı sıra iyon içeren çözeltiler de (elektrolit çözeltiler) elektrik alanında pozitif yüklü taneciklerin katoda, negatif yüklü taneciklerin anoda doğru yönelmeleriyle elektriksel iletkenlik gösterirler. İletkenlik, çözeltideki yüklü parçacıkların sayısına ve cinsine bağlıdır. İletkenlik olayına bütün iyonlar katkıda bulunur.

Bir çözeltinin elektriksel iletkenliği, çözeltide bulunan her bir iyonun derişimine ve çözeltideki iyonların davranışlarına bağlıdır. Örneğin 1 M NaCl çözeltisi, 0.1 M NaCl çözeltisinden daha iyi bir elektriksel iletkenliğe sahiptir. Bu sonuç, daha derişik çözeltilerde birim hacimde daha çok sayıda iyon bulunmasından ileri gelir. Bununla birlikte akım, yalnız çözeltideki iyon sayısına bağlı olmayıp, iyonların hızından da önemli ölçüde etkilenir. Örneğin 1 M HCl çözeltisi, 1 M NaCl çözeltisinden daha büyük bir iletkenliğe sahiptir. Bunun nedeni çözeltideki hidrojen iyonlarının, sodyum iyonlarına oranla yaklaşık yedi kat daha hızlı hareket etmeleridir.

Kondüktometrik titrasyon konusunun anlaşılabilmesi için aşağıdaki kavramların bilinmesi gerekir.

Direnç (R): Bir iletkenin direnci, üzerinden geçen elektrik akımına gösterdiği tepkidir. İletkenin iki ucu arasına uygulanan potansiyel farkının o anda iletken üzerinden geçen akım şiddetine oranlanması ile bulunur. Potansiyel (V), volt ve akım şiddeti (I), amper olarak ölçüldüğünde direnç ohm olarak belirlenir.

$R = V/I$ şeklinde verilen bu ilişki Ohm Kanunu olarak bilinir.

İletkenlik (L): Direncin tersi olarak tarif edilir. $L = 1/R$ şeklinde formüllendirilir. R ohm ise L ohm⁻¹ cinsinden verilmiştir. İletkenlik ölçümleri daima direnç ölçümlerine dayanır.

Özdirenç (ρ) ve Öziletkenlik (κ): Bir iletkenin direnci iletkenin kesidi ile ters, boyu ile doğru orantılı olarak değişir. Bu durumda iletkenlerin kesitlerini ve boyutlarını standardize ederek direnç veya iletkenlikleri karşılaştırılabilir. 1.0 cm² kesitli 1.0 cm uzunluğundaki bir iletkenin direnci onun öz direncidir (ρ), öz direncin tersi (1/ρ) öziletkenlik olarak tanımlanır (κ). Elektrolit çözeltilerin dirençleri (ve buna bağlı olarak iletkenlikleri) paralel elektrotlar içeren kaplar (iletkenlik ölçüm hücreleri) içerisine çözelti konularak ölçülür. Elektrotların yüzeyi 1 cm² ve aralarındaki uzaklık 1.0 cm ise söz konusu ölçüm hücresinde çözeltinin özdirenci ve öziletkenliği ölçülmüş olur.

Eşdeğer İletkenlik ($\Lambda_{eş}$): Elektrolit çözeltilerin iletkenliklerinin kıyaslanmasında teorik derslerde anlatılan nedenlerle eşdeğer iletkenliklerin ve limit eşdeğer iletkenliklerin esas alınması gerekmektedir. Eşdeğer iletkenlik ($\Lambda_{eş}$) aralarında 1.0 cm uzaklık olan paralel iki elektrot arasındaki çözelti 1.0 eşdeğer gram çözünmüş madde içerirken ölçülen iletkenliktir.

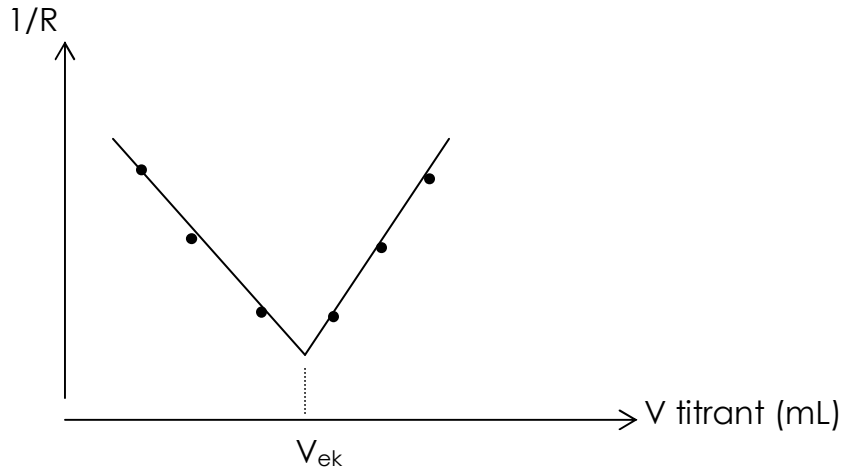
$$\Lambda_{eş} = \frac{\kappa}{C} \times 1000$$

formülü yardımı ile öziletkenliğe (κ) ve çözeltinin derişimine (C) bağılı olarak hesaplanır.

Direncin Ölçülmesi: Bir elektrolitin direnci bir akım kaynağı, bir voltmetre ve ampermetre kullanılarak ölçülebilir. Burada kullanılacak kaynak alternatif akım kaynağı olmalıdır. Çünkü doğru akım kaynağı kullanıldığında çözelti elektroliz olur ve elektroliz sırasında çözeltinin direnci değişebilir, ayrıca elektrotlarda oluşacak polarizasyon da direncin değişmesine neden olur. Bu sakıncaları ortadan kaldırmak için yeterli derecede yüksek ve düzgün frekanslı bir alternatif akım kullanılmalıdır. Uygulamada şehir şebekesinin 50 Hz frekanslı alternatif akımı potansiyeli bir transformatör tarafından düşürülerek kullanılacaktır.

Kondüktometrik Titrasyonlar

Kuvvetli bir asit çözeltisi, kuvvetli bir baz çözeltisi ile titre edilirse örneğin, HCl-NaOH titrasyonunda, $(H^+ + Cl^-) + (Na^+ + OH^-) \longrightarrow Na^+ + Cl^- + H_2O$ reaksiyonu oluşur. Başlangıçta çözeltide bulunan ve iletkenlikleri büyük olan H^+ iyonları harcanarak yerine iletkenliği daha küçük olan Na^+ iyonları gelmiş olur. O halde çözeltiye baz ilave edildikçe, çözeltinin iletkenlik değeri ekivalent noktaya gelene kadar azalır. Bu noktadan sonra titrant bazdan gelen OH^- iyonları ortamda kalacakları için ve iletkenlikleri de büyük olduğundan baz ilavesi ile iletkenlik şiddetle artar. Ekivalent noktada iletkenlik değeri en küçük değerdedir. Buna göre eklenen baz miktarı X ekseninde, çözeltinin iletkenliği de y ekseninde işaretlenmek üzere bir grafik çizilirse iletkenlik önce azalır sonra artar.



Uygulamada titre edilecek çözelti oldukça seyreltik alınır. Toplam hacmin değişmemesi için eklenen baz çözeltisi mümkün olduğu kadar değişik olmalıdır.

İletkenlik, $1/R$ ile orantılı olduğundan X ekseninde doğrudan $1/R$ kullanılabilir. Titrasyon sırasında kullanılan titrantın derişimi çok derişik değilse, titrasyon sırasındaki hacim değışmelerinden ileri gelen hataları düzeltmek için $1/R$ yerine toplam V_{toplam}/R kullanılır. V_{toplam} çözeltinin o anki toplam hacmidir.

İletkenlik titrasyonlarının analitik kimyada önemi, özellikle dönüm noktası indikatörlerle kolayca görülemeyen, renkli veya bulanık çözeltilere uygulanabilir olmasındadır. Ayrıca zayıf veya kuvvetli asit karışımlarının ayrı ayrı miktarları da iletkenlik ölçümlerinden yararlanarak belirlenebilir.

KONDÜKTOMETRİK TİTRASYONLA ASİDİK VEYA BAZİK ÇÖZELTİLERİN DÖNÜM NOKTASININ SAPTANMASI

Kesin molaritesi tayin edilecek asit çözeltisinin 10.0 mL si, bullu pipetle alınarak 150 mL lik bir behere konur. Üzerine 50.0 mL distile su eklenir, içine orta büyüklükte bir manyet atılır ve manyetik karıştırıcı üzerine yerleştirilir. Beherin tabanından yaklaşık 1.5 cm yükseklik kalacak şekilde kondüktometrik elektrot çözeltiye batılır. AC güç kaynağı, AC Voltametre ve AC Ampermetre bağlantıları yapılır ve kontrol edilir. Kesin molaritesi bir primer standart maddeye karşı kondüktometrik yöntemle ayarlanmış baz çözeltisi bürete konur ve büret, beherin üzerine gelecek şekilde bir spora tutturulur. Sisteme potansiyel uygulanır. Her seferinde 0.5 mL lik baz çözeltisi eklenerek potansiyel ve akım değeri saptanır ve tablolanır. Elde edilen verilerden hareketle Direnç ve İletkenlik değerleri hesaplanır, grafik çizilerek ekivalent noktadaki mL değeri saptanır.

$$V = I \times R$$

$$V = \text{Uygulanan AC potansiyel farkı}$$

$$I = \text{Okunan akım şiddeti}$$

$$R = \text{Direnç (Ohm)}$$

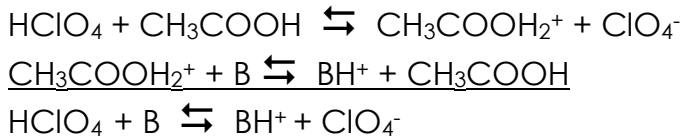
$$\kappa = 1/R$$

Baz (mL)												
AC pot (volt)												
AC Akım (amper)												
Direnç (ohm)												
V _{toplam}												
V _{top} /R												

SUSUZ ORTAMDA PERKLORİK ASİTLE YAPILAN TİTRASYONLAR

Proton aktarılması ile yürüyen asit baz titrasyonları genelde sulu çözelti ortamlarında yapılmakla birlikte asit-baz olgusu sadece sulu ortam ile sınırlanmamıştır. Asit proton veren madde olarak düşünüldüğünde bu tip olayların başka ortamlarda da gerçekleşebileceği ortaya çıkar.

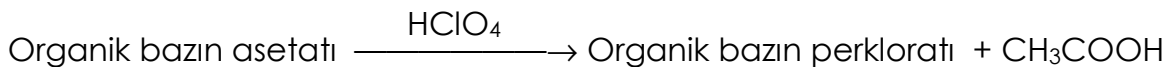
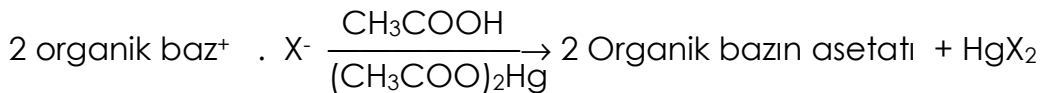
K_a ve K_b değerleri 10^{-7} derecesinden daha küçük olan asitler ve bazlar sulu ortamda titre edilemezler. Örneğin sulu ortamda titre edilmesi düşünülen bazik madde sudan daha zayıf baz ise, bu maddenin proton bağlama eğilimi, sudan daha az olup, titrasyon sırasında eklenen asit çözeltisiyle gelen protonlar suya bağlanırlar. Reaksiyon ortamı (çözücü) olarak proton alma eğilimi daha az olan bir başka çözücü kullanılarak titrasyon gerçekleştirilebilir. Çözücü olarak glasiyel asetik asit kullanılarak, zayıf bir bazın (B), perklorik asidin glasiyel asetik asitteki çözeltisi ile titrasyonu şu şekilde gösterilebilir.



Bu şekilde K_a ve K_b değerleri 10^{-11} derecesine kadar olan asitler ve bazlar susuz ortamda titre edilebilirler.

Sulu çözeltilerde bir asit yardımıyla titre edilemeyen zayıf bazik karakterli birçok farmasötik madde, glasiyel asetik asit ya da dioksidanlı ortamda perklorik asit çözeltisi ile titre edilebilirler. Böylece alifatik aminler, amin tuzları, amino asitler, amino alkoller, alkaloidler, aromatik aminler, guanidin türevleri, morfolin türevleri, purin türevleri, pirazolon türevleri, piridin ve kinolin türevleri, sülfonamidler, kuarterner amonyum gibi birçok bileşiğin miktar tayini yapılabilir.

Analizi yapılacak maddenin belli bir miktarı, susuz asetik asitte çözülür ve çözelti dioksan ya da glasiyel asetik asit içinde hazırlanmış perklorik asitle titre edilir. Reaksiyonun bitiş noktası ya potansiyometrik olarak ya da kristal viole gibi bir indikatör yardımı ile saptanır. Organik bazların halojenür tuzları tayin edileceği zaman ortama merkürü asetat koymak gerekir. Merkürü asetat, hafif bazik karakter gösteren halojenür iyonlarının glasiyel asetik asit sisteminde reaksiyona katılmasını önler.



0.1 M Perklorik Asit (HClO₄) Çözeltisinin Hazırlanması

Önce 1 L lik balonjoje içersine 500 mL glasiyel asetik asit konur. Üzerine %72 lik perklorik asit stok çözeltisinden 8.5 mL eklenir, 21 mL anhidr asetik asit eklenerek soğutulur ve glasiyel asetik asit 1000 mL ye tamamlanır. Bir gece bekletildikten sonra ayarlanır.

Hazırlanan 0.1 M HClO₄ Çözeltisinin Ayarlanması

50 mg civarında hassas olarak tartılmış potasyum hidrojen ftalat, 50-60 mL glasiyel asetik asitte ısıtılarak çözülür. İndikatör olarak 3-5 damla kristal viyole çözeltisi eklendikten sonra perklorik asitle renk sarıdan zümrüt yeşiline dönünceye kadar titre edilir.

KİNİN HİDROKLORÜR MİKTAR TAYİNİ

Kinin hidroklorür (C₂₀H₂₄N₂O₂.HCl.2H₂O), beyaz renkli, kokusuz, acı, parlak billur tozudur. Su, etanol, gliserin ve kloroformda çözünür, eterde çok az çözünür.

0.1000 g civarında kinin hidroklorür numunesi hassas olarak tartılır. 20.0 mL glasiyel asetik asitte çözülür ve üzerine 3 mL asetik asitli merkürü asetat çözeltisi ilave edilir. 0.1 M HClO₄ çözeltisi ile kristal viyole varlığında yeşil renge kadar titre edilir.

$$\text{mmol HClO}_4 = 2 \text{ mmol Kinin.HCl}$$

$$M_{\text{HClO}_4} \times V_{\text{HClO}_4} = \frac{2 \times \text{mg Kinin.HCl}}{\text{mol. ağı Kinin HCl}}$$

$$\text{mol. ağı Kinin HCl} = 396,5 \text{ g/mol}$$

$$M_{\text{HClO}_4} \times V_{\text{HClO}_4} = \frac{2 \times \text{mg Kinin.HCl}}{396.5}$$

$$\text{mg Kinin HCl} = M_{\text{HClO}_4} \times V_{\text{HClO}_4} \times 396.5/2$$

Bulunan mg Kinin.HCl tartılan numunedeki saf Kinin.HCl miktarıdır. Basit bir orantı ile tartılan Kinin HCl numunesindeki yüzde Kinin HCl miktarına geçilir.

... mg tartılan numunede
100 mg

... mg saf Kinin HCl varsa
x

$$X = \% \text{ Kinin HCl}$$

GRAVİMETRİ

Gravimetrik analiz, tayin edilecek maddenin veya bileşimi bilinen bir türevinin ağırlığının ölçülmesine dayanan bir kantitatif analiz yöntemidir. Ağırlık ölçümü analitik terazi ile yapılır. Üç tip gravimetrik analiz vardır:

- 1)Çöktürme işlemi ile gerçekleştirilen gravimetrik analiz
- 2)Uçucu hale getirme işlemi ile gerçekleştirilen gravimetrik analiz
- 3)Elektroliz işlemi ile gerçekleştirilen gravimetrik analiz

Gravimetri, kantitatif analizin önemli dallarından biridir. Gravimetrik yöntemler geniş uygulama alanları bulunan hassas yöntemlerdir. Yöntemin klasik aletlerle uygulanabilmesi de önemli bir avantajdır.

Çöktürme İşlemi ile Gerçekleştirilen Gravimetrik Analiz

Çöktürme işlemi ile gerçekleştirilen gravimetrik analizde tayini istenen bileşik veya elementin ya kendisi veya bileşimi bilinen bir türevi uygun bir reaktif ilavesiyle çöktürülür. Aynı bileşimde veya belirli ve sağlam bir başka bileşimde sabit tartıma getirilir, tartılır.

Gravimetride kullanılacak çökeleğin şu özellikleri taşıması gerekir:

- 1)Çözünürlüğü az olmalıdır.
- 2)Kolayca süzulebilmelidir.
- 3)Belli bir bileşimde sabit tartıma getirilebilmelidir.
- 4)Analitik işlemler sırasında havada bozunmamalıdır.
- 5)İri kristalli olmalı ve kolayca nem çekmemelidir.
- 6)Çökme sırasında yabancı maddeleri absorbe etmemelidir. Katı çözelti oluşturmamalıdır.
- 7)Çökeleğin formül ağırlığı büyük olmalıdır. Bu durum, tartımdan kaynaklanan bağıl hatanın düşük olmasını sağlar.

Gravimetrik Analizde Uygulanacak İşlemler:

- 1)Ön işlemler
- 2)Çöktürme
- 3)Olgunlaştırma
- 4)Çökeleği süzme ve yıkama
- 5)Çökeleği kurutma ve kül etme
- 6)Çökeleği tartma
- 7)Hesaplamalar

1)Ön İşlemler: Çöktürmeye başlamadan önce ortamın çökelek oluşumunu kolaylaştıracak hale getirilmesi işlemleridir. Çözeltinin pH sı, hacmi ve sıcaklığı ayarlanır. Tayinde zararlı olabilecek maddeler uzaklaştırılır. Çöktürülecek iyon uygun oksidasyon basamağına getirilir.

2)Çöktürme: Tayin edilecek iyon, suda pratikçe hiç çözünmeyen bir bileşiği haline dönüştürülüp çöktürülür. Çöktürme işlemi çoğu kez bir beherde yapılır ve çöktürücü ajan içeren çözelti, bir pipet yardımıyla beherdeki numuneye sıçratılmadan yavaş yavaş eklenir. Çöktürme sırasında çözelti karıştırılır. İri taneli çökelek elde edilmesi için çöktürme işlemi çoğu kez sıcakta yapılır. Seyreltik çökeleklerden çöktürme yapmak suretiyle, adsorbsiyon nedeniyle çökeleğin kirlenmesinin önüne geçmeye çalışılır. Çöktürmenin tamamlanıp tamamlanmadığı bir süre beklenip, çökeleğin üstündeki kısım berraklaşınca birkaç damla çöktürücü ajan çözeltisi eklenerek kontrol edilir, bulanma olmuyorsa çöktürme tamamlanmıştır.

3)Olgunlaştırma: Çökelek sıcak su banyosu üzerinde ucuna lastik takılmış baget ile arada bir karıştırılarak 1 saat bekletilir. Bu sırada beherin üzerinin bir saat camı ile kapatılması gerekir. Bu işlemle çöken taneciklerin büyümesi ve adsorbsiyon kirliliklerinin azalması sağlanmış olur.

4)Çökeleği süzme ve yıkama: Çökeleğin süzülmesinde kantitatif huniye yerleştirilen kantitatif süzgeç kağıtları veya özel süzgeç krozeleri kullanılır. Süzmede kullanılan kantitatif huniler, bir sıvı sütunu oluşmasına imkan verecek şekilde uzun boyunludur. Kantitatif süzgeç kağıtları da özel kağıtlardır ve yakıldığında ihmal edilebilecek kadar az kül bırakırlar. Süzgeç kağıdının cinsi çökeleğin niteliğine göre, çapı ise çökeleğin miktarına göre seçilir. Kağıdın çapı süzme işlemi sona erdiğinde çökelek, süzgecin yarısından fazlasını kaplayacak şekilde seçilmelidir. Çöktürmenin yapıldığı beherin dibindeki çökelek, üstündeki çözeltiyle dik tutulan fakat kağıda değdirilmeyen bir cam baget yardımıyla beherin ucundan huniye aktarılır. Aktarma işleminde huni hiçbir zaman aşırı doldurulmamalı, kağıdın üst seviyesinden en az yarım cm aşağıda kalınmalıdır. Süzme işlemi devamlı yapılmalı ve huni boynunda oluşan, süzmeyi kolaylaştıran su sütununun kopmasına meydan verilmemelidir. Önce berrak kısmın çoğu mümkün olduğunca bu şekilde süzildükten sonra çökelek de huniye aktarılır. Çöktürmenin yaptırdığı behere yapışmış çökelek distile su ile dip tarafa indirilir, sonra çökelek örtecek kadar su konup bu çökelek, cam bagetle karıştırılarak her tarafının su ile temas etmesi sağlanır. Çökelek içeren bu karışım daha önce anlatıldığı gibi tüm çökelek alınacak şekilde yeniden huniye aktarılır.

5)Çökeleği kurutma ve kül etme: Çökeleklerin kurutulması çok farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilebilir. Kurutma derecesi yüksek olmayan çökelekler süzgeç kağıdında veya süzgeç krozesinde etüvde kurutulurlar. Yüksek sıcaklıkta kurutulup sabit tartıma getirilen çökelekler, kroze içinde bek alevinde veya elektrikli fırınlarda kurutulurlar. Bazıları çöktükleri bileşimde bazıları ısı etkisiyle bozundukları için, yüksek sıcaklıklarda sabit bileşimli bir türevlerine dönüştürülüp tartılırlar.

Süzgeç kağıdındaki çökelek, kağıt henüz yaş iken kağıtla beraber huniden alınır, kağıdın üst kenarları içe doğru katlandıktan sonra sivri tarafı yukarı gelecek şekilde, sabit tartıma getirilmiş kroze konur. Kroze, bunzen bekinden 10 cm yukarıdaki bir kil üçgen üzerine yerleştirilir, önce küçük bir alevle süzgeç kağıdının kül edilmesi sağlanır, sonra gaz alevi kuvvetlendirilerek kızdırmaya devam edilir. Kroze bu işlemler sırasında dik değil, biraz yatık tutulmalıdır. Burada amaç kroze içinde bir hava akımı sağlayarak yanmayı kolaylaştırmaktır. Kroze kenarındaki karbon artıklarının tamamen yanması sağlandıktan sonra, ısıtılmış nikel maşa ile tutulan kroze, 1000°C ye kadar kızdırılmış kül fırınına konur, 30 dakika bekletildikten sonra nikel maşa ile tutularak fırından çıkarılan kroze, bir süre açıkta soğutulup desikatöre alınır. Belirli zamanlarda desikatörün kapağı aralanıp iç ve dış gaz basınçları eşitlenir.

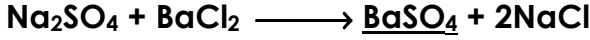
6)Çökeleğin tartılması: Desikatöre alınan kroze tamamen soğutulduktan sonra nikel maşa ile tutularak desikatörden çıkarılır ve tartılır. Kızdırma ve soğutma işlemleri kroze sabit tartıma gelinceye kadar tekrarlanır. Birbirini izleyen iki tartım arasındaki fark 0.2 mg veya daha az olduğunda kroze sabit tartıma gelmiş kabul edilebilir.

7)Hesaplamalar: Tayin edilecek maddenin sabit tartıma getirilen bileşiğinin bir formül gramındaki ağırlığı A, sabit tartıma getirilmiş bileşiğin formül ağırlığı B ise ve T g madde tartılmışsa, **tayin edilecek madde miktarı** = $(A/B) \times T$ dir.

A/B oranına Gravimetrik Faktör denir.

GRAVİMETRİK SÜLFAT (SO₄²⁻) TAYİNİ

Gravimetrik sülfat tayini, suda çözünen bileşik veya karışımlar içindeki sülfatın hafif asidik ortamda BaCl₂ ile çöktürülerek BaSO₄ halinde sabit tartıma getirilmesi esasına dayanır.



Balonjojede bulunan Na₂SO₄ içeren 20.0 mL lik numune çözeltisi distile suyla 100.0 mL ye tamamlanır. Buradan bullu pipetle alınan 20.0 mL, bir behere alınır. Üzerine 1/3 oranında seyreltilmiş HCl'den 4.0 mL konur ve bagetle karıştırılarak ve kaynatmamaya dikkat edilerek ısıtılır. Daha sonra 10-12 mL kadar %5 lik sıcak BaCl₂ çözeltisi pipetle damla damla numune üzerine eklenerek devamlı karıştırılır. 2-3 dakika çökelek oluşumu beklenir. Sonra üstteki berrak çözelti üzerine birkaç damla daha BaCl₂ çözeltisi eklenerek çökmenin tamamlanıp tamamlanmadığı kontrol edilir. BaCl₂ eklendiğinde çözelti bulanıyorsa, 3-5 mL daha BaCl₂ eklenir. Kontrol birkaç kez aynı şekilde tekrar edilir. Sonra beherin üzeri bir saat camıyla kapatılarak sıcak su banyosunda bir saat bekletilir ve olgunlaşma sağlanır. Kantitatif huniye yerleştirilmiş Whatman No.40, Whatman No.540 veya Schüller Schull mavi bantlı süzgeç kağıdından süzülür. Beherdeki kalıntı ılık su ile çalkalanarak ve bir lastikli baget ile karıştırılarak tekrar huniye aktarılır. Süzgeç kağıdındaki çökelek birkaç kez daha ılık su ile yıkanır. Yıkama ile elde edilen son süzüntüde Cl⁻ aranır. Negatif sonuç işlemin yeterli olduğunu gösterir. Süzgeç kağıdındaki çökelek, kağıt henüz yaş iken kağıtla beraber huniden alınır, kağıdın üst kenarı içe doğru katlandıktan sonra sivri tarafı yukarı gelecek şekilde, sabit tartıma getirilmiş kroze konur. Kroze, bunzen bekinden 10 cm kadar yukarıdaki bir kil üçgen üzerine yerleştirilir, önce küçük bir alevle süzgeç kağıdının kül edilmesi sağlanır, sonra gaz alevi kuvvetlendirilerek kızdırmaya devam edilir. Kroze bu işlemler sırasında dik değil biraz yatık tutulmalıdır. Çökelek ve kağıt iyice beyazlaşınca, ısıtılmış nikel maşa ile tutulan kroze, 1000°C ye kadar kızdırılmış kül fırınına konur. 30 dakika bekletildikten sonra nikel maşa ile tutularak fırından çıkarılan kroze, bir süre açıkta soğutulup desikatöre alınır. Belirli zamanlarda desikatörün kapağı aralanıp iç ve dış gaz basınçlarının eşitlenmesi sağlanır. Kroze bir süre sonra desikatörden çıkarılıp tartılır. Kızdırma ve soğutma işlemi kroze sabit tartıma gelinceye kadar tekrarlanır. Son iki tartım arasındaki fark en fazla 0.2 mg ise kroze sabit tartıma gelmiş demektir.

SPEKTROSKOPİ

Kantitatif amaçlı klasik yöntemlerde gravimetride olduğu gibi kütlenin tartılması, titrimetride olduğu gibi hacmin ölçülmesi söz konusudur. Bu yöntemler dışında maddenin bazı fiziksel özelliklerinin ölçülmesi ile kantitatif tayinlere olanak veren başka yöntemler de vardır. Özel bazı düzenekler gerektiren bu yöntemlere aletli analiz yöntemleri denir. Burada maddeye ilişkin fiziksel bir özellik, kimyasal analize ait bir sonuç elde etmek amacıyla ölçülmektedir. Bu yöntemler arasında en yaygın şekilde kullanılan yöntemler spektroskopik yöntemlerdir. Spektroskopik yöntemler, kısaca ışığın (elektromanyetik radyasyonun) madde tarafından absorplanması (soğurulması) veya emisyonu (yayılması) esasına dayanır. Spektrofotometreler yardımıyla absorpsiyon veya emisyon saptanır ve elektriksel bir sinyal haline dönüştürülür. Elde edilen sinyalin yorumu ile kalitatif ve kantitatif tayinler gerçekleştirilir.

Elektromanyetik Radyasyon

Elektromanyetik radyasyon, kaynaktan yayıldıktan sonra boşlukta büyük bir hızla yol alan bir enerji şeklidir. Işık ışını da bir elektromanyetik radyasyon olarak tanımlanabilir. Bundan sonra elektromanyetik radyasyon yerine ışık* kelimesi kullanılacaktır.

Işık enerjisini karakterize eden özellikler şunlardır:

Dalga Boyu: Elektromanyetik radyasyonun oluşturduğu elektriksel ve manyetik alanların şiddeti sinuzoidal dalga hareketi şeklinde değişir. Bir ışığın dalga hareketinde ard arda gelen maksimum iki nokta arasındaki uzaklığa dalga boyu denir. Dalga boyu (λ) ile gösterilir ve uzaklık birimleri ile ifade edilir. Örneğin μ , $m\mu$, nm gibi.

Frekans: Dalga hareketinde birim zamandaki titreşim sayısıdır. Saniyedeki titreşim sayısı Hertz olarak tanımlanır. Bir ışığın frekansı içinden geçtiği ortama bağlı değildir, sadece kendini oluşturan kaynağa bağlıdır. Frekans (ν) ile gösterilir.

Hız: Işığın birim zamanda aldığı yoldur. Her tür ışığın vakumdaki hızı $v=3 \times 10^8$ m/s dir. Vakum dışı bir ortamda ışığın hızı frekansına ve ortama bağlı olarak azalır.

Dalga sayısı: Birim uzunluktaki dalga sayısıdır, (ν) ile gösterilir. Dalga boyu λ cm cinsinden verilirse dalga sayısının birimi cm^{-1} olur. Çünkü $\nu = 1/\lambda$ dir.

Enerji: Işığın bir fotonunun** enerjisi, $h=6.6256 \times 10^{-27}$ erg-s olmak üzere, $E=h\nu$ ifadesiyle ışığın frekansına bağlı olarak tanımlanır.

*Işık: Doğrusal dalgalar halinde yayılan elektromanyetik dalgalara verilen addır. 380-780 nm. dalga boyları arası dalgaboyu gözle görülebilir ancak bilimsel terminolojide gözle görünmeyen dalga boylarına da ışık denilebilir. Işığın özellikleri, radyo dalgalarından gamma ışınlarına kadar gidebilen, elektromanyetik dalganın boyuna göre değişir. **Foton:Elektromanyetik dalganın toplam enerjisini oluşturan enerji paketçiklerinden her biri için kullanılan isimdir.

Elektromanyetik Spektrum

Elektromanyetik spektrum, dalga boyları 10^{-12} cm den başlayan kozmik ışıklardan dalga boyları yüzlerce metreyi bulan radyo dalgalarını kapsayan geniş bir alana yayılır. Bu spektrumda gözle görünen ışıkların kapladığı kısım oldukça azdır.

Gama Işınları	X Işınları	VakumUV	UV	Görünür
0.005-1.4 Å	0.1-100 Å	10-180nm	180-380 nm	380-780 nm

Yakın IR	IR	UzakIR	Radyo Dalgaları
780-2500nm 12500-4000 cm^{-1}	2500-25000nm 4000- 400 cm^{-1}	25000-300000 nm 400 cm^{-1} -	10^{-2} - 10^{-1} m

Elektromanyetik spektrum

Işığın Absorplanması

Saydam bir kap içerisindeki madde çözeltisinden I_0 şiddetinde monokromatik bir ışık geçerse bu ışığın şiddeti, çözeltiden geçerken azalır. Aynı doğrultuda çıkan ışık şiddetine I dersek, I_0/I 'dır. Bunun nedeni çözeltideki maddenin ışığı absorblamasıdır. I/I_0 oranına **transmittans** (T), I_0/I oranının logaritma değerine ise **absorbans** (A) denir. Absorbans, Beer-Lambert Kanununa göre ışığın dalga boyuna, absorpsiyon yapan maddenin cinsine, çözelti içinde alınan yola ve çözeltinin derişimine bağlıdır.

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon \cdot C \cdot l$$

Yani, I_0 gücündeki monokromatik ışık, bir örnek çözeltinin içinden "l" ışık yolunu katederek geçtiğinde gücü azalır ve I olur. $\log (I_0/I)$ değerine absorbans denir ve absorbans değeri, çözeltinin derişimine (C) ve ışığın çözelti içindeki yoluna (l) bağlıdır.

ϵ , tayin edilen maddenin cinsine ve çalışılan dalga boyuna bağlı bir sabit sayıdır ve kullanılan derişim birimine göre farklı tanımlanır. $C=g/L$ ise ϵ , Spesifik Absorbtivite Katsayısı, $C= \text{mol/L}$ ise ϵ , Molar Absorbtivite Katsayısı adını alır.

Ayrıca çoğu kez klasik kitaplarda çeşitli maddeler için A_1^1 değerleri verilir. Bu değer, maddenin %1 lik (100 mL de 1 g madde içeren) çözeltisinin 1.00 cm ışık yolundaki absorbans değeridir. Örneğin Ergotamin tartarat için $\lambda=316$ nm de sulu çözeltide $A_1^1=133$ olarak verilmişse, 100 mL de 1 g, yani 1 mL de 0.01 g = 10mg = 10000 μg madde varken absorbans 133 dır. Bu durumda 10 $\mu\text{g/mL}$ lik çözeltinin absorbansı ise 0.133 olur. Bu değerler miktar tayini çalışmalarında yardımcı olur.

Beer-Lambert Kanununun Kantitatif Amaçla Kullanımı:

$A = \epsilon \cdot C \cdot l$ denklemine göre sabit bir dalga boyunda ve ışık yolu (l) sabit tutularak çalışılırsa, absorbans yalnızca derişim ile doğru orantılı olarak değişir. ϵ ve l sabit tutulunca A ve C arasında doğrusal bir ilişki söz konusudur. Böyle bir doğrunun denklemi $y = ax$ şeklinde ifade edilebilir. Ancak gerek deney hataları gerek Beer-Lambert kanunundaki sapmalar nedeniyle bu doğru denklemi $y = ax + b$ veya $y = ax - b$ olabilir.

Çalışılan maddenin çeşitli derişimlerde hazırlanmış bir dizi standart çözeltisinden monokromatik ışık geçirilerek herbir derişim için absorbans değerleri okunur. Derişim değerlerine karşılık gelen bu absorbans değerleri yardımıyla bir doğru çizilir (Derişim değerleri x , absorbans değerleri y eksenine gelmek üzere). Bu doğru yardımıyla aynı maddenin derişimi bilinmeyen bir çözeltisinin derişimi bulunabilir. Bu çözeltinin aynı dalga boyunda absorbans değeri okunur ve doğru grafiğinden bu absorbans değerine karşılık gelen derişim bulunur. Bilinmeyen numunenin derişimini bulmak için ikinci yol ise $y = ax + b$ denklemindeki a , b değerlerini bulduktan sonra y yerine absorbans değerini koyup derişimi (x 'i) bulmaktır.

Beer-Lambert Kanunundan Sapma Nedenleri

- 1) Kanun, seyreltik çözeltiler için geçerlidir. Derişim arttıkça sapma fazlalaşır. Okunan absorbans değerleri 0,2 - 0,9 arasında olmalıdır, 10^{-3} ile 10^{-5} M çözeltilerle çalışıldığında bu sınırlar arasında kalınabilir. Ayrıca klasik kitaplardan bulunacak A_1^1 değerleri yardımıyla çalışma derişim aralığı belirlenebilir.
- 2) Ölçüm yapılan çözeltide ortaya çıkacak kimyasal olaylar (dissosiasyon, assosiasyon, yoğunlaşma, floresans gibi) kanundan sapmalara neden olur.
- 3) Ölçüm kabının kirliliği ve uygun olmaması sapma nedenidir.
- 4) Çözeltinin berrak olmaması, partiküller ışığın saçılmasına neden olacağı için bir hata nedenidir.

ULTRA VIOLET-VISIBLE SPEKTROSKOPİ

Elektromanyetik spektrumun, dalga boyları 200-380 nm arasında olan ışıkları kapsayan bölgesi UV bölge, 380-800 nm arasında olan ışıkları kapsayan bölgesi VIS (visible;görünür) bölge olarak adlandırılır. Her iki bölgeye birlikte UV-VIS bölge adı verilir. Bu bölgedeki ışıklar yüksek enerjileri nedeniyle etkileştikleri moleküllerin elektronik enerji seviyelerinde, titreşim ve dönme enerji seviyelerinde değişmelere (artışlara) neden olurlar, bu esnada absorplanırlar. Bir molekülde elektronik, titreşim ve dönme enerji seviyeleri geçiş ihtimalleri çok fazla sayıda olduğundan UV-VIS bölgedeki farklı dalga boylu ışınlar peşpeşe bir molekülün üzerine yollanırsa pek çoğu molekül tarafından absorplanır. Absorpsiyonun şiddeti neden olduğu geçişin türüne bağlı olarak her dalga boyu için farklıdır. Absorplanan ışıkların oluşturduğu topluluğa söz konusu molekülün UV-VIS absorpsiyon spektrumu denir. Pek çok dalga boyunun absorplanması sonucu UV-VIS absorpsiyon spektrumu kesiksiz bir bant spektrumu şeklindedir. Farklı maddelerin UV-VIS absorpsiyon spektrumlarının farklı şekillerde olması kalitatif analiz amaçlarına hizmet edebilir, ayrıca belli bir molekülün belli bir dalga boyunda neden olduğu absorpsiyonun şiddeti, rastlaması ihtimali olan molekül sayısı ile yani numune çözeltisinin derişimi ve ışığın numune içinde aldığı yolun uzunluğu ile orantılıdır. Beer-Lambert kanunuyla daha önce verilen bu sayısal ilişkinin kantitatif amaçlarla nasıl kullanılacağı ışığın absorplanması bölümünde anlatılmıştır.

Ultra Violet-Visible Spektrofotometre

Analizlenecek numuneyi içeren çözeltiye UV-VIS bölgedeki ışıkların peşpeşe gönderilmesini ve numune moleküllerinin farklı dalga boylarını ne şiddette absorplandığının belirlenmesini mümkün kılan aletlere UV-VIS spektrofotometre denir. Bir UV-VIS spektrofotometrede başlıca şu kısımlar bulunur.

a)Işık Kaynağı: UV-VIS bölgedeki ışıkları yayan lamba.

b)Dalga Boyu Seçici (Monokromatör): Lambanın yaydığı farklı dalga boylu ışıkların birbirinden ayıran düzenek.

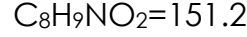
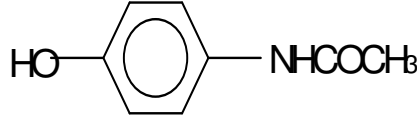
c)Slit: Dalga boyu seçiciden çıkan farklı dalga boylu ışıkların, sırasıyla numune bölmesine gönderilmesini sağlayan yarıklar.

d)Numune Kabı (Küvet): Analizlenen madde çözeltisini ışık yolu üzerinde tutan, çalışılan bölgede geçirgen olan, ışık yolu uzunluğu hassas olarak belli kaplar. UV bölgede kuvars, görünür bölgede cam numune kapları kullanılır.

e)Dedektör: Işık şiddetini (sırasıyla I_0 ve I) ölçen, ışık enerjisini elektrik enerjisine çeviren ve $\log (I_0/I)$ değerinin belirlenmesini mümkün kılan düzenek.

f)Yazıcı: Fark dalga boyları için elde edilen absorbands değerlerini grafiğe alan düzenek.

ULTRA VİOLET SPEKTROSKOPİ YÖNTEMİ İLE PARASETAMOL MİKTAR TAYİNİ



1 k Parasetamol, 70 k suda, 10 k etanolde ve 13 k asetonda çözünür. Parasetamol'ün 0.1 M HCl çözeltisi içinde spektrumu alındığında 245 nm de maksimum absorpsiyonu olduğu gözlenir. Parasetamol miktar tayini için bu dalga boyunda çalışılır.

Standart Çözeltilerin Hazırlanması:

25 mg parasetamol hassas olarak tartılır ve 250 mL'lik bir balon jojeye alınır. 25.0 mL etanol ilavesiyle çözülür ve 0.1 M HCl ile 250.0 mL'ye tamamlanır. Bu durumda bu çözeltinin 1 mL'sinde 100 µg parasetamol vardır. Hazırlanan bu stok çözeltiden sırayla 4, 6, 8, 10 ve 12 mL alınarak 100 mL'lik balon jojeye konur ve balonjojeler 0.1 M HCl ile 100.0mL'ye tamamlanır.

Spektrofotometrede UV bölgede çalışma yaparken kuvars küvetler kullanılır. Bu küvetlerden birine referans çözelti olarak 0.1 M HCl çözeltisi konur. Diğer küvete hazırlanan çözeltiler sırayla konarak 245 nm de absorbans değerleri okunur.

Parasetamol için asidik çözeltide 245 nm de $A_{1\%}^1 = 668$ olarak verilmiştir. İyi bir kantitatif çalışmada okunacak absorbans değerlerinin 0.2-0.9 arasında olması istendiğine göre kalibrasyon grafiği için verilen derişim değerlerinin uygunluğunu kontrol ediniz.

Bilinmeyen numunenin derişimi iki yöntemle bulunabilir:

1)Stok çözeltiden hareketle hazırlanan çözeltilerin bilinen derişim değerleri (µg/mL) apsise, bunlara karşılık gelen absorbans değerleri ordinata konur ve doğru çizilir. Derişimi bilinmeyen numunenin aynı koşullarda okunan absorbans değerinden, çizilen doğru yardımıyla derişime geçilir.

2)Bilinmeyen numunenin derişimi doğru denklemi yardımıyla da bulunabilir. Stok çözeltiden hareketle hazırlanan çözeltilerin derişimleri (X) ve bunlara karşılık gelen absorbans değerleri (Y) alt alta yazılır. ΣX , ΣY , ΣX^2 , ΣY^2 ve ΣXY değerleri hesaplanır. Örneğin;

X	Y	X ²	Y ²	XY
4	0.200	16	0.040	0.800
6	0.302	36	1.012	1.811
-	-	-	-	-
-	-	-	-	-
-	-	-	-	-
+ $\frac{\quad}{\quad}$	+ $\frac{\quad}{\quad}$	+ $\frac{\quad}{\quad}$	+ $\frac{\quad}{\quad}$	+ $\frac{\quad}{\quad}$
ΣX	ΣY	ΣX^2	ΣY^2	ΣXY

Bulunan bu değerler aşağıda verilen istatistik denklemlerde yerine konarak $y = ax + b$ denklemindeki a ve b değerleri bulunur. Aynı koşullarda gerçekleştirilen numune çalışması sonucunda bulunan y değeri (absorbans) denklemde yerine konarak numunenin derişimi (x) hesaplanır.

Kullanılan İstatistik Denklemler:

$y = ax + b$ için;

$$a = \frac{\Sigma XY - \frac{\Sigma X \cdot \Sigma Y}{n}}{\Sigma X^2 - \frac{(\Sigma X)^2}{n}}$$

$$b = \frac{\Sigma X^2 \cdot \Sigma Y - \Sigma X \cdot \Sigma XY}{n \Sigma X^2 - (\Sigma X)^2}$$

$$r = \frac{n \cdot \Sigma XY - \Sigma X \cdot \Sigma Y}{\sqrt{[n \cdot \Sigma X^2 - (\Sigma X)^2] [n \Sigma Y^2 - \Sigma Y^2]}}$$

a , b ve r^* değerleri, hesap makinaları kullanılarak da bulunabilir.

Numune Çözeltisinin Hazırlanması:

100-125 mg arasında toz numune dikkatle tartılır. Bir erlene aktarılır. 15.0 mL etanol ilave edilip 5 dakika kuvvetle çalkalanır ve pileli süzgeç kağıdından 100 mL'lik balonjojeye süzülür. Balonjoje 0.1 M HCl ile hacme tamamlanır. Bu çözeltiden 2.0 mL alınıp 100 mL'lik balonjojeye aktarılır. 0.1 M HCl ile hacme tamamlanır. Bu çözeltinin 0.1 M HCl'ye karşı 245 nm deki absorbansı saptanır. Bulunan değer grafik yöntemi veya doğru denkleminde yerine koyma yöntemi ile değerlendirilerek numune derişimi hesaplanır.

r^* : Korelasyon katsayısı

ULTRA VIOLET – VISIBLE TÜREV SPEKTROSKOPİ

Numunenin birden fazla maddeyi bir arada içermesi durumunda karışımındaki her bir maddenin ayrı ayrı spektroskopik miktar tayinlerinin yapılabilmesi için çeşitli olanaklar teorik derslerde anlatılmaktadır. En ideal durum maddelerin, diğerlerinin hiç absorpsiyon yapmadığı bir dalga boyunda absorpsiyon maksimumlarının olmasıdır. Fakat genelde bir arada bulunan maddelerin absorpsiyon spektrumlarında bu durum sağlanamaz ve absorbans değerlerinin toplanabilir olması sonucu maddelerin karışımının total bir absorpsiyon spektrumu elde edilir.

Absorpsiyon spektrumlarının da potansiyometrik titrasyon eğrilerinde anlatıldığı şekilde türevleri hesaplanarak türev eğrileri çizilebilir. Günümüzde UV-VIS spektrofotometrelere ilave edilen mikro işlemciler yardımıyla bu işlem aletler tarafından gerçekleştirilebilmektedir, türev alma işlemi sonucunda elde edilen türev spektrumlarında farklı maddelerin absorpsiyon spektrumlarında üstüste binmiş olan pikleri ayrılabilir. Uygulama şu şekilde yapılır; karışımında bulunan ve absorpsiyon spektrumları çakışan maddelerin her birinin çözeltileri kullanılarak alınan türev spektrumlarında maddelerden biri için türev değerinin sıfır olduğu bir dalga boyunda ikinci madde için bir türev değeri bulunabilmektedir. Bu dalga boyunda bir dizi standart çözelti yardımıyla elde edilen derişim-türev değeri grafiği yardımıyla ve aynı koşullarda karışım numunenin türev değeri okunarak ikinci maddenin miktar tayini gerçekleştirilebilmektedir.

Bu uygulamada absorpsiyon ve türev spektrumları alınan bir maddenin bu spektrumlardaki pik yerlerinin değişiminin incelenmesi amaçlanmıştır. Daha sonra absorpsiyon ve türev spektrumlarında seçilmiş uygun dalga boylarında aynı maddenin bir dizi standart çözeltisi ile okumalar yapılmış ve kalibrasyon grafikleri çizilerek miktar tayinlerinin yapılması amaçlanmıştır. Ayrıca ikili bir karışımında türev spektroskopisi kullanılarak miktar tayini çalışması amaçlanmıştır.

TÜREV SPEKTROSKOPİ YÖNTEMİ İLE KOBALT KLORÜR (CoCl_3) MİKTAR TAYİNİ

- Yaklaşık 10^{-3} M CoCl_3 sulu çözeltisinin absorpsiyon spektrumu alınır, maksimumlarının hangi dalga boyunda ve hangi spektral bölgede olduğu saptanır.
- Aynı çözeltinin 1. ve 2. Türev spektrumları alınarak pik yerlerinin değişimi incelenir.
- Absorpsiyon spektrumunda ve 1. Türev spektrumunda seçilen dalga boylarında bir dizi standart çözelti kullanılarak ölçülen absorpsiyon ve türev değeri verileri yardımıyla kalibrasyon doğruları çizilir. Bu doğrular kullanılarak derişimi bilinmeyen CoCl_3 çözeltisinin tayini yapılır.

TÜREV SPEKTROSKOPİ YÖNTEMİ İLE PARASETAMOL-ASETİL SALİSİLİK ASİT (ASPİRİN) KARIŞIMLARINDA PARASETAMOL MİKTAR TAYİNİ

Parasetamol ile birlikte asetil salisilik asit içeren preparatlarda bu iki maddenin spektrumlarının çakışması nedeniyle miktar tayini türev spektroskopisi yöntemi ile yapılabilir.

1 kısım parasetamol 70 k suda, 10 k etanolde ve 13 k asetonda çözünür. Etanollü çözeltisi 249.2 nm'de absorpsiyon maksimumu verir.

1 k asetil salisilik asit, 30 k suda, 7 kısım etanolde, 17 k kloroformda ve 20 k eterde çözünür. Etanollü çözeltisi 278 nm'de absorpsiyon maksimumu verir.

0.1000 g civarında parasetamol hassas olarak tartılır. 100 mL'lik balonjojede etanol ile hacme tamamlanır. Bu çözeltiden alınan 1.0 mL tekrar etanol ile 100.0 mL'ye seyreltilir. Elde edilen çözeltinin derişimi 10 µg/mL'dir. Bu çözeltinin UV spektrumu ve 2. derece türev spektrumu çizilir.

- Aynı çalışma asetil salisilik asit için tekrarlanır.
- Parasetamol ve asetil salisilik asidin UV ve 2. Türev spektrumları incelenir. Parasetamol miktar tayini için uygun çalışma dalga boyu seçilir. Bu dalga boyunda asetil salisilik asidin türev değeri sıfır olmalıdır.
- Parasetamol stok çözeltisinden (10 µg/mL) 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0 mL'ler 100 mL'lik balonjojelere alınıp etanol ile hacme tamamlanır. Elde edilen bu serinin, parasetamol miktar tayini için 2. Türev spektrumunda seçilen dalga boyunda türev değerleri okunarak derişim-ikinci türev kalibrasyon doğrusu çizilir.
- Parasetamol- asetil salisilik asit içeren numune için aynı dalga boyunda ve aynı koşullarda okunan 2. türev değerinden kalibrasyon doğrusu yardımıyla parasetamol miktar tayini yapılır.

INFRARED SPEKTROSKOPİ

Elektromanyetik spektrumun, dalga boyları 800-25000 nm arasında olan ışıkları kapsayan bölgesi IR bölge olarak adlandırılır. Analitik amaçlı kullanılan IR bölge sınırları ise 2500-25000 nm'dir. Bu bölgenin dalga boyları yerine dalga sayısı ile tanımlanması söz konusudur. Bu durumda analitik amaçlarla kullanılan IR bölgenin sınırları 4000-400 cm^{-1} 'dir. IR spektrumlarında ayrıca dalga sayılarına karşı absorpsiyon değerleri yerine %T (yüzde transmittans) değerleri grafiğe alınır.

Bu bölgedeki ışıklar moleküllerdeki titreşim enerji seviyelerinde değişkenliklere neden olarak absorplanırlar, bu arada dönme enerji seviyelerinde de değişiklikler olduğundan pek çok geçiş söz konusu olur ve absorplanan pek çok ışık band şeklinde bir absorpsiyon spektrumu oluşturur. Teorik derslerde anlatılan gerilme ve eğilme titreşim hareketleri moleküldeki atomlar arasında oluşur. Bir arada bulunan belli atomların oluşturduğu $-\text{NH}_2$, $-\text{SH}$, $-\text{C}=\text{O}$ gibi fonksiyonel gruplar için söz konusu olan titreşim hareketleri ve bu hareketlerden kaynaklanan enerji geçişleri gruplara özeldir ve grubun bağlı bulunduğu ana iskelete göre yeri pek fazla değişmeyen belli dalga sayılı IR ışıklarının absorplanmasına neden olurlar.

Belirli fonksiyonel grupların 4000 ile 1300 cm^{-1} arasında görülen IR absorpsiyon pikleri grupların teşhisinde yararlı olurlar. Bu nedenle IR spektroskopisi yapı aydınlatma çalışmalarında sıkça kullanılır. Ayrıca fonksiyonel grupların bağlandığı ana iskeletin titreşimlerinden doğan her maddenin kendisine özgü IR pikleri, 1300-650 cm^{-1} aralığında (parmak izi bölgesi) bulunur ve standart spektrumlarla karşılaştırma suretiyle maddenin kalitatif analizini mümkün kılar.

Infrared Spektrofotometre

IR spektrofotometre UV-VIS spektrofotometrelere benzer bölümler içerir.

Işık Kaynağı: Infrared ışık kaynağı olarak 1700-2000°C'ye kadar ısıtılmış siyah cisimler kullanılır. Nernst ve Globar çubukları bu özelliktedir.

Monokromatör: Kaynaktan gelen ışık demetini dalga boylarına göre ayıran düzeneklerdir. Merceklerdeki cam ve kuvarsın IR ışığını absorblaması nedeniyle, IR monokromatörlerinde mercekler bulunmaz. Mercekler yerine çok sayıda ayna kullanılır. Gelen ışını tek dalga boylu demetlere ayırmak için ise hem prizmalar hem de yansıtıcı kırınım ağları kullanılır. Kullanılan prizmalar IR bölgede geçirgen olan sodyum klorür prizmaları ve kalsiyum florür prizmalarıdır. Prizma maddelerinin çoğu nem çekici ve nemden zarar görebilen olduğu için IR cihazlarının çok iyi korunması gerekir.

Numune Kabı: Numunenin KBr içerisinde basılmasıyla hazırlanan tabletin yerleştirileceği bir taşıyıcı kısım vardır. Bazı durumlarda numune IR bölgede geçirgen olan NaCl, LiF lamlar arasında Nujol içerisinde viskoz bir süspansiyon haline getirilerek ışık yolu üzerine yerleştirilir. Çözelti halindeki numunelerle çalışılması çok nadirdir ve bu durumlarda özel numune taşıyıcı düzenekler kullanılır.

Dedektörler: UV'de kullanılan ışık enerjisini elektrik enerjisine dönüştüren foto dedektörler IR sahadaki ışınların enerjileri düşük olduğundan IR'de kullanılamaz. Bu ışınların ısıtma özelliğinden faydalanılarak termal (ısıya duyarlı) dedektörler kullanılır.

Infrared Spektrofometrenin İşleyiş Yolu:

Kaynaktan elde edilen IR frekans bölgesine ait ışıklar, numune ışık demeti ve referans ışık demeti olarak iki ışık demetine ayrılır. Biri numunenin bulunduğu pencereden diğeri referans penceresinden geçer. Herhangi bir frekansta bu iki ışık demetinin yoğunlukları fotometrik sistem tarafından kıyaslanır. Numune ışık demetinin yoğunluğundaki değişim, (numunenin ışığı absorplaması nedeniyle ortaya çıkan azalma) numune ve referans ışıklar optik enerji farkıyla orantılı olarak, bir elektrik sinyali halinde görülür. Bu sinyal, kalemi idare eden motoru harekete geçirir. Referans ve numune ışık demetlerinin enerjileri yeniden eşit olana dek, referans ışığın intensitesi özel bir ışık kesici yardımıyla azaltılır. Işık kesicinin bu hareketi, ışık kesiciye bağlı kalem tarafından sinyal olarak işaretlenir.

Infrared Spektroskopide Numune Hazırlama Teknikleri:

IR spektroskopisinde numunenin gaz, katı ve sıvı halde spektrumu alınabilir. IR'de UV'nin aksine oldukça derişik numunelerle (% 0.1-10) çalışılır.

1)Numune katı halde ise: Numune katı haldeyken veya çözelti haline getirilerek spektrum alınır. Madde katı haldeyken, dimerleşme söz konusu olabilir veya madde moleküller arası hidrojen bağları verebilir. Çözelti halindeyken ise çözücü molekülleriyle çeşitli şekillerde etkileşebilir. Katı ve çözelti halindeyken, bu etkileşimler söz konusu değilse, iki halin spektrumları birbirinin aynıdır. Bu nedenle bir madenin katı ve çözelti hallerinin spektrumlarının ayrı ayrı alınması, yapısı hakkında daha yararlı bilgi verebilir.

a)Tablet (disket) Haline Getirme Tekniği: Tablet hazırlanırken IR absorpsiyonu olmayan KBr kullanılır. Formül ağırlığı 200.0 gramın altındaki maddelerden yaklaşık 1 mg tartılır. Hazırlanacak tabletin toplam ağırlığı ise 100-150 mg arasında olmalıdır. Yani bu tablet içindeki etken madde oranı %1-3 olmalıdır. Etken maddeden kalitatif çalışmada ~1 mg alınır. ~100 mg KBr ile agat havanda ezilerek ince homojen bir karışım yapılır. Tozun tane büyüklüğü IR ışıklarının dalga boyundan küçük olmalıdır. Büyük olursa ışığın büyük bir kısmı etrafa yayılır . Toz bir düzeneğe konur, üzeri düzeltilir. Preste ince bir disk haline getirilir. Preslerken önce vakum uygulanır. 3-4 dakika sonra 10 ton/cm²'lik basınç uygulanır. Bu işleme 3-4 dakika devam edilir. Gereğinden fazla basınç diskte yıldız şeklinde çatlamalara neden olabilir. Vakum işlemi diskte hava kabarcığı kalmasın diye mevcut havayı almak için yapılır. Disk hazırlama süresi gereksiz yere uzatılırsa, spektrumda sudan ileri gelen 3450 ve 1640 cm⁻¹'de iki absorpsiyon piki oluşabilir.

b)Çözelti Haline Getirme Tekniği: Maddenin uygun çözücünde oldukça derişik bir çözeltisi hazırlanır (%0.1-10 gibi). Çözelti koymak için kullanılan IR hücrelerinin ışık demeti geçen pencereleri IR ışıklarını geçiren maddelerden yapılmıştır. Çözücü olarak su kullanıldığı zaman NaCl, LiF gibi suda çözünen maddelerden yapılan pencereler kullanılmaz. Yani kullanılan çözücü, pencerenin yapıldığı maddeyi çözmemelidir. CCl₄, kloroform, karbon sülfür, tetraklor etilen, benzen, sikloheksan, n-pentan kullanılan çözücülerdir.

c)Süspansiyon Haline Getirme Tekniği: Katı numune viskoz bir sıvı ortamında süspansiyon haline getirilip iki geçirgen lam arasında spektrumu alınır. Viskoz sıvı olarak genellikle sıvı parafin karışımları kullanılır. Bunların en çok bilineni nujol'dur. Eğer C-H gerilme pikleri gözlenecekse nujol yerine hekzaklorobutadien veya perflorakerosen (fluorolube) kullanılır. 3-5 mg numune agat havana konur (cam havan kullanılmaz, çünkü camdan gelecek parçacıklar 1000 cm⁻¹'de absorpsiyon piki verir). 1-2 damla nujol konur ve iyice karıştırılır. Bu süspansiyondan KBr veya NaCl'den hazırlanmış diskin üzerine bir damla damlatılır. Üzerine diğer disk kapatılarak süspansiyon yayılır. Diskin yüzeyinden elle tutulmaz, yandan tutulur. Disklerin çapı 1-2 cm, kalınlıkları da 0.2-0.4 cm kadardır. İki disk arasındaki süspansiyon filminin kalınlığını ölçmek pek kolay değildir. Diskleri temizlemek için genellikle susuz polar olmayan çözücüler kullanılır. Diskler temizlendikten sonra ince bir kağıtla kurutulur. Aksi halde diskler üzerinde su toplanır ve diski çözer. Diskler kurutulduktan sonra bir desikatörde saklanır. Süspansiyon halde numune konulmuş diskler, özel olarak yapılmış metalik çerçevelere yerleştirilerek spektrum alınır.

2)Numune sıvı halde ise:

- a)IR ışınlarına geçirgen disk üzerine küçük bir damla numune damlatılır ve aynı cinsten iki disk arasına yayılarak ince bir film haline getirilir.
- b)Numune, kalınlığı sabit ve ayarlanabilir bir küvete konur.

3)Numune Gaz Halde ise: Düşük sıcaklıklarda kaynayan maddelerin ve gazların spektrumları özel olarak yapılmış vakuma dayanıklı numune kaplarında alınır. Gazlarda ışık demetinin geçtiği yoldaki absorplayici tanecikler çok az olduğundan ışık demetlerinin yolu aynalar yardımıyla uzatılır.

Infrared Spektrofotometrenin Kullanım Alanları

IR spektroskopi genellikle yapı aydınlatmada kullanılır. Katı maddelerle çalışma olanağı vermesi de oldukça önemlidir. Belirli fonksiyonel grupların belirli dalga boylarında vereceği piklerden hareketle, maddenin hangi grupları içerdiği tayin edilir. Ayrıca IR safsızlık tayininde de kullanılır. Yapısı bilinen maddenin spektrumu, aynı maddenin saf halinin spektrumu ile karşılaştırılır. Numune spektrumunda görülen fazla pikler, safsızlıkları gösterir. Fonksiyonel grupların hangi dalga sayısında absorpsiyon verdikleri bellidir. Ayrıca her maddenin IR spektrumları atlaslar halinde verilmiştir.

Molekülün taşıdığı diğer fonksiyonel grupların etkisiyle, pikler beklenen yerde çıkmayabilir. Bazı hallerde incelenen madde, kimyasal reaksiyona sokulup sonra tekrar spektrum alınarak incelenebilir. Örneğin alkol olabileceği düşünülen madde oksidasyona uğratılıp keton piki aranabilir.

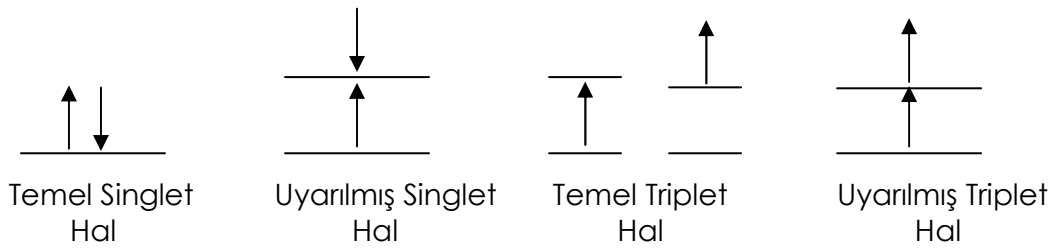
MOLEKÜLER LÜMİNESANS SPEKTROSKOPİSİ

Bir atom ya da molekülün en kararlı elektron konfigürasyonu, elektronların en düşük enerjili hallerde yerleşimi ile ortaya çıkar ve bu durum atom ya da molekülün temel enerji düzeyini veya temel halini oluşturur. Elektronların daha üst enerji düzeyine yerleşmesiyle atom ya da molekülün uyarılmış hali oluşur. Uyarılmış hal kararsızdır ve fazla enerjisini atarak temel hale dönmek ister. Atom ya da molekül temel enerji düzeyine dönerken fazla enerjisinin hepsini veya bir kısmını ışık şeklinde yayabilir. Bu olaya genel olarak *lüminesans* adı verilir.

Atom ya da molekül, gerekli uyarılma enerjisini çeşitli yollarla sağlayabilir. Bu sağlanan yola bağlı olarak gözlenen lüminesans farklı isimler alır.

Singlet ve Triplet Uyarılmış Haller

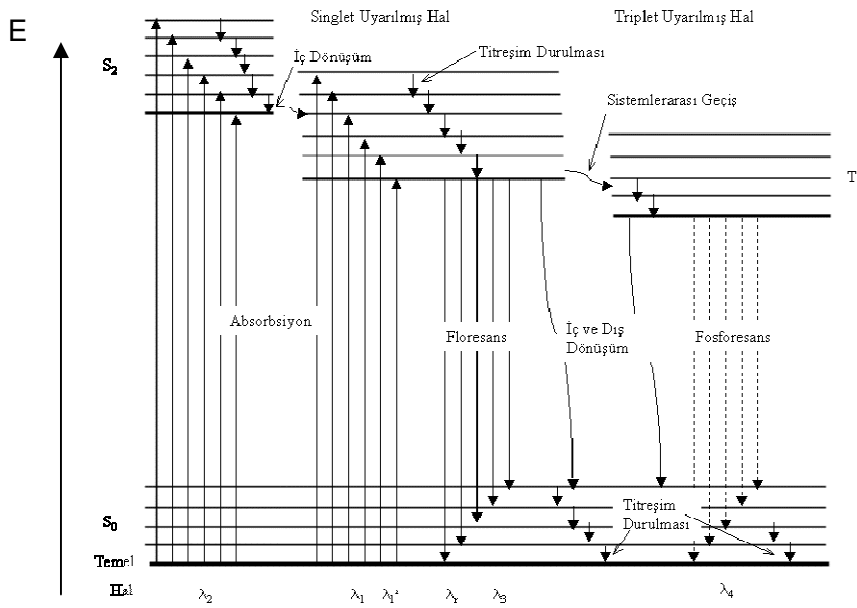
Atom ya da moleküllerin elektronları, orbitallere spinleri ters olarak yerleşmişse bu hale *singlet hal*, orbitallerin birinde tek bir elektron varsa *dublet hal*, iki ayrı orbitalde spinleri birbirine paralel birer elektron varsa *triplet hal* ortaya çıkar. Singlet, dublet ve triplet haldeki bir sistem temel enerji düzeyinde bulunabileceği gibi uyarılmış enerji düzeyinde de bulunabilir. Uyarılmış singlet halde, uyarılmış elektronun spini temel haldeki elektron ile eşleşmiş durumdadır. Ancak triplet halde, iki elektronun spinleri eşleşmemiş durumda birbirine paraleldir. Bu durumlar aşağıdaki şekilde gösterilebilir:



Burada uyarılmış triplet halin enerji düzeyinin singlet halin enerji düzeyinden düşük olması önemlidir. Uyarılmış triplet haldeki molekül ile uyarılmış singlet haldeki molekülün özellikleri birbirinden farklıdır. Ayrıca singlet/triplet geçişler, singlet/singlet geçişine göre daha az oranda gerçekleşir. Bir singlet halin uyarılmış haldeki ortalama ömrü 10^{-5} - 10^{-8} saniye kadarken bir uyarılmış triplet halin ömrü ise 10^{-4} s'den birkaç saniyeye kadar uzanabilir.

Floresans ve Fosforesans Spektroskopisi

Aşağıdaki şekil, Jablonski diyagramı olarak bilinen, fotolüminesans bir molekülün uyarılması ve deaktivasyon yollarını içeren enerji düzeyleri diyagramını göstermektedir. En alttaki koyu çizgi, S_0 molekülün temel hal enerjisini göstermektedir. Molekül uygun enerjili bir foton tarafından uyarıldığında son enerji yörüngesindeki elektron S_1 ile gösterilen ilk uyarılma düzeyine veya S_2 ile gösterilen ikinci uyarılma bölgesine gider. Uyarılmış bir molekül temel haline dönerken almış olduğu enerjiyi ışıma şeklinde verebileceği gibi ışıma yapmadan da temel hale dönebilir.



Şekil 1. Fotolüminesans bir sistem için enerji diyagramı (Jablonski diyagramı)

Sönüm İşlemleri

Titreşimsel Durulma: Şekilde görüldüğü gibi elektronik uyarılma sırasında bir molekül birçok titreşim düzeylerinden birine uyarılabilir. Titreşim enerjisi, uyarılmış türlerin birbiri ve çözücü molekülleri ile çarpışması sonucu kaybedilir ve uyarılmış halin elektronik enerji düzeyine iner. Buradan elektron temel halin titreşim düzeylerinden herhangi birine dönebileceğinden birbirine yakın pek çok pik oluşur. Daha sonra elektron, tekrar titreşimsel durulma ile temel elektronik halin en düşük enerji düzeyine döner. Titreşimsel durulma işlemi oldukça hızlıdır ve uyarılmış enerji düzeyi için ortalama ömrü 10^{-12} s veya daha azdır. Titreşimsel durulma sonucunda floresans bandı absorpsiyon bandından daha uzun dalga boylarına kayar.

İç Dönüşüm: İç dönüşüm bir molekülün, ışıma yapmadan daha düşük bir elektronik enerji düzeyine geçmesi ile ilgili molekül içi olayı ifade eder. Bir molekülün elektronik enerji düzeyleri, titreşim enerji düzeylerinin üst üste çakışmasına olanak sağlayacak kadar yakınsa şekilde gösterdiği gibi S_2 'den S_1 'e iç dönüşüm olayı gerçekleşir. Örtüşen iki enerji düzeyi arasındaki iç dönüşüm ihtimali genellikle floresans ile enerji kaybından daha yüksektir. S_1 'den S_0 'a iç dönüşüm olayının mekanizması tam olarak anlaşılmamakla beraber temel halin titreşim enerji düzeylerinin birinci uyarılmış elektronik halin enerji düzeyi ile örtüşmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Ancak bu olayın oluşması S_2 'den S_1 'e geçişe göre çok daha zayıf ihtimaldedir. Bu geçiş, floresans ve fosforesans olayları ile yarışmalı haldedir.

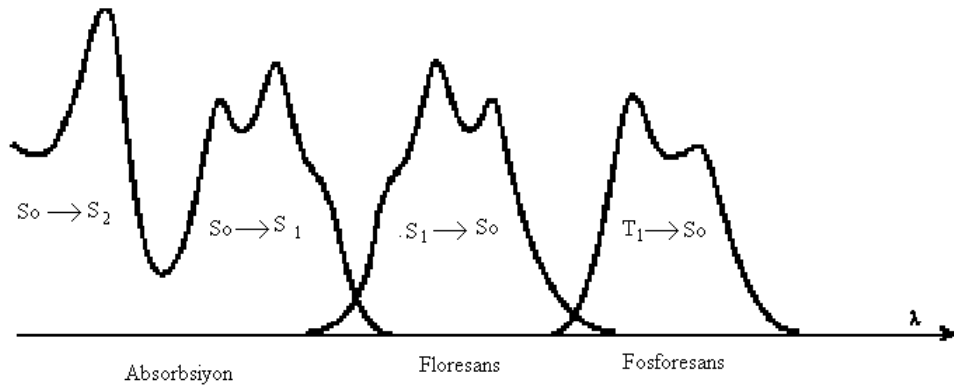
Dış Dönüşüm: Uyarılmış bir elektronik halin sönümlenmesi, uyarılmış bir molekül ve çözücü veya diğer çözünenler arasındaki etkileşimi ve enerji aktarılmasını kapsayabilir. Bu olaylarının hepsine dış dönüşüm adı verilir.

Sistemler Arası Geçiş: Sistemler arası geçiş, uyarılmış bir elektronun spininin ters dönmesi ile gerçekleşir. Şekilde görüldüğü gibi S_1 enerji düzeyi ile T_1 enerji düzeyinin titreşim enerji düzeyleri örtüşüyorsa singlet/triplet geçişi gerçekleşir. Sistemler arası geçiş iyot, brom gibi ağır atomların etkisi ile artar. Çözeltide oksijen gibi paramanyetik türlerin bulunması da sistemler arası geçiş ihtimalini artırır ve floresans ihtimali azalır.

Fosforesans: Bir molekül uyarılmış triplet halden iç veya dış dönüşüm, sistemler arası geçiş, fosforesans ile temel hale dönebilir. Uyarılmış bir triplet halin ortalama ömrü 10^{-4} ile 100 s arasındadır. Bu nedenle böyle bir geçişten kaynaklanan emisyon, ışınlama kesildikten sonra da sürebilir. Fosforesans olasılığı düşük sıcaklıklarda, çok viskoz veya katı ortamlarda artar. Triplet halin titreşim enerji düzeyleri S_1 'in enerji düzeyinden daha düşük olduğundan fosforesans spektrumu floresans spektrumundan daha uzun dalga boylarına kayar.

Floresans: Uyarılmış bir singlet sistemden (S_1) temel haldeki bir singlet sisteme (S_0) geçiş sırasında yayılan ışığa floresans denir. Floresans olayında yayılan ışığın frekansı ile sistemi uyaran ışığın frekansı birbirine eşit ise buna *rezonans floresans* adı verilir. Rezonans floresans olayı daha çok atomlarda ve katı haldeki moleküllerde gözlenir. Genelde ise uyarılmış moleküller almış oldukları enerjinin bir kısmını titreşimsel durulma ile kaybettiğinden dolayı gözlenen floresansın dalga boyu uyarma dalga boyundan daha uzundur. Genellikle molekülün absorpsiyon spektrumu ile floresans spektrumu ayna görüntüsü şeklindedir ancak floresans spektrumu bahsedilen nedenden dolayı daha uzun dalga boyuna kaymıştır. Bu olaya *Stokes kayması* denir (Şekil 2).

Ayrışma: Elektron, doğrudan bağın kırılmasına sebep olacak kadar yüksek bir titreşim seviyesine uyarılır.



Şekil 2. Absorbsiyon, floresans ve fosforesans spektrumu

Floresans ve Fosforesansı Etkileyen Değişkenler

Moleküler yapı ve kimyasal çevre, lüminesansın gerçekleşip gerçekleşmemesine ve ayrıca şiddetine etki eder.

Kuantum Verimi: Floresans ve fosforesans kuantum verimi, floresans veya fosforesans yapan moleküllerin sayısının, toplam uyarılmış molekül sayısına oranı olarak tanımlanır. Kuantum verimi (ϕ), floresans (k_f), sistemler arası geçiş (k_s), dış dönüşüm (k_{dd}), iç dönüşüm (k_{id}) ve ayrışma (k_a) olayları tarafından etkilenir. Bu ilişkilerdeki eşitlik şu şekilde ifade edilebilir:

$$\phi = \frac{k_f}{k_f + k_s + k_{dd} + k_{id} + k_a}$$

Floresansta Geçiş Tipleri: Bir molekülün ışığı absorblaması ne kadar yüksek olursa floresans ışması da o kadar yüksek olur. $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin molar absorbtivite katsayısı yaklaşık 10000 olup bu moleküllerde gözlenen $\pi^* \rightarrow \pi$ floresansı da oldukça şiddetlidir. Heteroatom içeren bileşiklerde ise $n \rightarrow \pi^*$ geçişi söz konusudur ve bu geçişin molar absorbtivite katsayısı yaklaşık 1000 olduğundan bu moleküllerin yaptığı floresans daha düşük şiddetlidir. $n \rightarrow \pi^*$ türü bir geçişten sonra oluşan sistemler arası geçiş olasılığı $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi sonrası oluşan geçişe göre daha yüksektir. Bu nedenle heteroatom içeren bir molekülde triplet hal oluşması olasılığı dolayısıyla fosforesans oluşma ihtimali daha yüksektir.

Yapının Etkisi: Moleküllerde düzlemsellik, dönmenin engellenmiş olması, konjugasyon ve halka sayısının artması genellikle floresans verimini artırır. Halkalı bir yapıda elektron yoğunluğunu arttıran substitüentler de floresans kuvantum verimini artırır. Ancak yapıya halojenlerin substitüsyonu sistemler arası geçişi arttırdığı için floresansı düşürür.

Sıcaklık ve Çözücü Etkisi: Sıcaklığın artması ile uyarılmış atomların da çarpışma olasılığı artacağından iç dönüşüm artar ve floresans azalır. E-türü gecikmiş floresansın gözleendiği sistemlerde ise sıcaklığın artmasıyla iç dönüşüm olayının artması floresansı artırır. Çözücü viskozitesinin artması ile floresans verimi artar. Floresans verimi, ağır atomların bulunduğu çözücü sistemlerinde azalır.

pH'in Etkisi: Bileşiğin pH'a bağlı olarak iyonlaşmış veya iyonlaşmamış halde bulunması floresansı etkiler. Bu tip bileşiklerin emisyonundaki değişimler, rezonansın değişmesinden kaynaklanır.

Çözülmüş Oksijenin Etkisi: Bir çözeltide oksijen bulunması genellikle floresans verimini düşürür. Oksijenin paramanyetik özelliğinden dolayı sistemler arası geçiş ve triplet hal oluşumu artar.

Derişimin Etkisi: Floresans olayında, absorblanan ve yayılan ışığın şiddetleri arasında

$$I_L = \phi (I_0 - I_L)$$

ilişkisi vardır. Eşitlikte I_L , floresans şiddeti, I_0 kaynaktan gelen ışığın şiddetidir. Bu eşitlik Beer yasasından ($I = abc$) çıkarılarak

$$I_L = \phi I_0 (1 - e^{-2.303 abc})$$

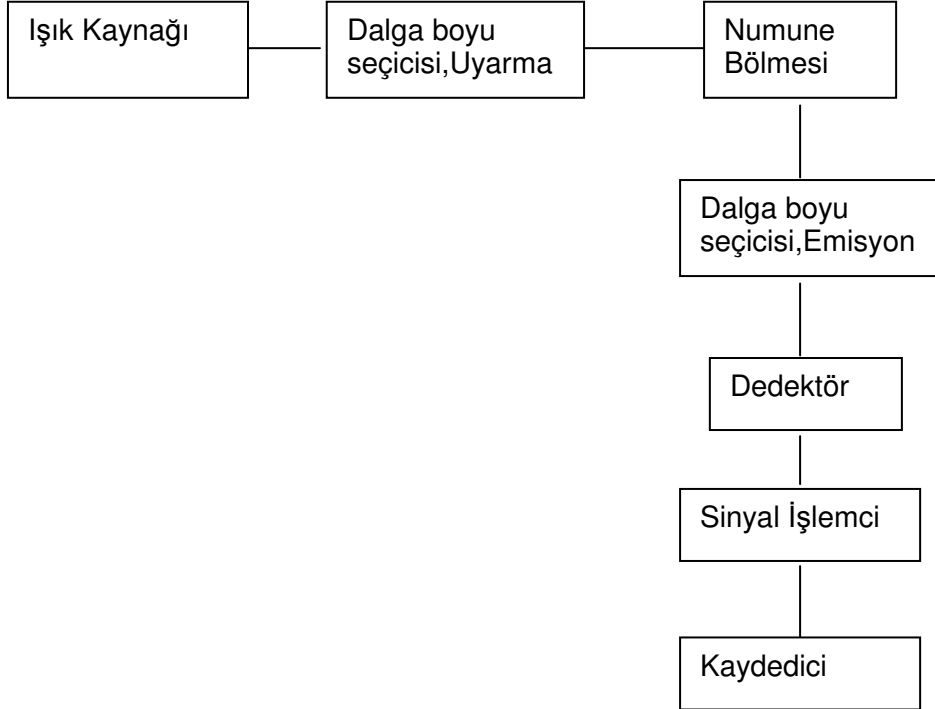
şeklinde yazılabilir. $abc < 0.05$ A olmak şartıyla seyreltik çözeltiler için bu eşitlik sabit ışık şiddetinde

$$I_L = K c \text{ şeklindedir.}$$

Yüksek derişimlerde doğrusallıktan negatif yönde sapma, iki nedene bağlıdır. Bunlardan biri uyarılmış moleküller arası çarpışma sonucu oluşan kendi kendine sönüm, diğeri ise emisyon dalga boyunun absorbsiyon piki ile örtüşmesi sonucu gerçekleşen kendi kendine absorbsiyondur.

Floresans Spektrofotometreleri

Fotolüminesans ölçümü için kullanılan genel bir cihaz şeması, Şekil 4'te gösterilmiştir.



Şekil 3. Bir spektrofotometrenin bileşenleri

UV ve görünür bölgede ışık yayan bir ışık kaynağından gelen ışık, monokromatörden geçtikten sonra numuneye gönderilir. Numuneden yayılan emisyon, genellikle ışık kaynağına göre 90° lik bir açıdan toplanarak dedektöre gönderilir. Böylece ışık kaynağından gelen ışığın dedektöre ulaşması engellenir.

Floresans fotometrelerinde ışık kaynağı olarak en yaygın kullanılan lamba civa buhar lambasıdır. Bu lamba 254, 302, 313, 546, 578, 691 ve 773 nm'lerde çizgi ışması yapar. Sürekli ışık kaynağı olarak ksenon ark lambaları yaygın olarak kullanılır. Bu ışık kaynaklarının yanında çeşitli tipte lazerler de uyarma kaynağı olarak kullanılırlar.

Uyarma ve emisyon dalga boylarının seçimi için monokromatörler de kullanılır. Dalga boyu seçicisi olarak monokromatör kullanılan cihazlar spektrofotometre olarak isimlendirilir. Daha basit cihazlarda filtreler de kullanılmıştır.

Floresans ölçümlerinde cam veya kuvartsdan yapılmış numune hücreleri kullanılır.

Lüminesans şiddeti genellikle düşük olduğundan ölçülebilmeleri için yükseltilmeleri gerekir. Bu amaçla amplifikatörler ve dedektör sistemi olarak fotoçoğaltıcı tüpler kullanılır.

Floresansın ölçüldüğü dalgaboyu sabit tutulup uyarma dalgaboyunun taranması ile elde edilen spektruma uyarma spektrumu, uyarma dalgaboyunun sabit tutulup emisyon dalgaboyunun tarandığı spektruma emisyon spektrumu denir

SPEKTROFLORİMETRİK YÖNTEMLE ASETİL SALİSİLİK ASİT (ASİRİN) MİKTAR TAYİNİ

Standart Çözeltilerin Hazırlanması

50 mg asetil salisilik asit hassas olarak tartılıp 50mL' lik balonjojede 20 mL etanol ile çözülüp distile su ile hacme tamamlanır. Buradan 1.0-2.0-4.0-6.0 ve 8.0 mL alınarak 100 mL'lik balonjojelerde distile su ile hacme tamamlanır. Elde edilen bu çözeltilerin uyarma dalga boyu olarak 300 nm seçilerek 410 nm' de emisyon değerleri ölçülür. Derişime karşı emisyon değerlerinden hareketle kalibrasyon doğrusu çizilir.

Verilen numunenin emisyon değeri okunarak kalibrasyon doğrusu yardımı ile numune çözeltisi içerisindeki asetil salisilik asit miktarı hesaplanır.

ATOMİK ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİ

Atomik absorpsiyon spektroskopisi, ışığın gaz halindeki atomlar tarafından absorbe edilmesi ve bu absorpsiyonun ölçülmesi ilkesine dayanır. Işığı absorplayan atomlar, temel enerji düzeylerinden kararsız uyarılmış enerji düzeylerine geçerler. Uyarılma, yalnızca atomda bir veya birden çok elektronun üst enerji düzeyine yükseltildiği elektronik bir süreçte meydana gelir. Absorplanan ışının enerjisi, iki hal arasındaki enerji farkıyla aşağıdaki şekilde ilişkilidir;

$$E_1 - E_2 = h\nu = \frac{h\nu}{\lambda}$$

ν = frekans, λ = dalga boyu, c = ışık hızı (3.0×10^8 m/s),
 h = Planck sabiti (6.63×10^{-34} J.s)

Atom veya iyonlar için belli bir halin enerjisi, çekirdek etrafında dönen elektronların hareketinden kaynaklanır. Bunun sonucu olarak, çeşitli enerji halleri, **elektronik haller** olarak tanımlanır. Moleküllerde **elektronik haller** ek olarak **titreşim halleri** ve **dönme halleri** de vardır. Atomlar için yalnızca elektronik haller söz konusu olduğu için atomların absorpsiyon hatları çizgi şeklindedir.

Atomik absorpsiyon spektroskopisi ile kantitatif analiz, Beer-Lambert yasasına dayanır.

Atomik Absorpsiyon Spektrometrelerinin en önemli bileşenleri, analiz elementinin absorplayacağı ışığı yayan **ışık kaynağı**, ışık kaynağından ve alevden gelen ışımaların birbirinden ayrılmasını sağlayan **kaynak modülatörü (kesici)**, örnek çözeltinin atomik buhar haline getirildiği **atomlaştırıcı**, çalışılan dalga boyunun diğer dalga boylarından ayrıldığı **monokromatör (dalga boyu seçici)** ve ışık şiddetinin ölçüldüğü **dedektördür**.

Atomik absorpsiyon cihazlarında iki tür lamba kullanılır:

Oyuk Katot Lambaları: Atomik absorpsiyon spektroskopide en kullanışlı ışık kaynağı, oyuk-katot lambasıdır. Bu kaynak, 1-5 torr arasında basınca sahip olan argon gibi bir inert gaz ortamında kapatılmış bir cam boruda tungsten bir anot ve silindir şeklinde bir katottan ibarettir. Katod, analitin metalinden yapılmıştır veya o metalin kaplamasına destek olabilecek yapıdadır. Elektrodlar arasına potansiyel uygulanınca inert gaz atomları iyonlaşır, iyonlar ve elektronlar elektrodlara göçerken 5-15 mA lik bir akım oluşur. Potansiyel farkı yeterliyse, yüksek hızda katoda çarpan katyonlar, katod yüzeyindeki atomlardan bazılarını koparıp gaz fazına geçirir. Bu süreç sıçratma adını alır. Sıçratılan metal atomların çoğu uyarılmış haldedir ve bunlar temel hallerine dönerken karakteristik ışın yayarlar.

Elektrodsuz-Boşalım Lambaları: Aynı element için yapılmış oyuk-katot lambalarına göre 10 ile 100 kat fazla ışın şiddeti sağlayabilir. Tipik bir lamba, bir kaç torr basınçlı argon gibi inert gaz ortamında, analiti metal veya bir tuzu şeklinde içeren kapalı bir kuvars borudur. Bu kaynak elektrod içermez; bunun yerine şiddetli bir radyo frekansı veya mikrodalga ışıma alanı ile gerekli enerji sağlanır. Bu alanda argon iyonlaşır; iyonlar alanın yüksek frekanslı bileşeni ile hızlandırılırlar ve böylece spektrumu istenilen metalin atomlarını uyuracak enerjiye ulaşırlar. Ticari olarak elektrodsuz-boşalım lambaları birkaç element için bulunabilir.

Kaynak Modülasyonu: Bir atomik absorpsiyon ölçümünde, ışık kaynağından ve alevden gelen ışımaların birbirinden ayrılması gereklidir. Alev ile dedektör arasına yerleştirilen monokromatör, alev ışımalarının büyük bölümünü ortadan kaldırır. Bununla birlikte, monokromatörün ayarlandığı dalga boyunda da alevdeki atomların ısı ile uyarılması sonucu oluşan ışımaya gözlenir. Bu sinyal giderilmezse girişim oluşturabilecek bir kaynak olarak davranır. Genellikle bir motor tarafından çalıştırılan dairesel bir ışık biçerin kaynak ile alev arasına konulmasıyla modülasyon işlemi gerçekleştirilir. Metal ışık biçerin bazı açısız parçalarının çıkarılmasıyla ışın demetinin zamanının bir bölümünde etkilenmeden yoluna devam etmesi, diğer bölümünde ise yansması sağlanır. Işık biçerin sabit bir hızla döndürülmesiyle aleve ulaşan ışının periyodik olarak sıfırdan maksimum şiddete, sonra tekrar sıfıra dönmesi sağlanır.

Çözelti veya katı haldeki numuneler doğrudan atomlaştırıcı içine yerleştirilerek verilebildiği gibi sisleştirme, elektrotermal buharlaştırma veya hidrür oluşturma teknikleriyle de atomlaştırıcıya gönderilir.

Absorpsiyon hücresi olarak da işlev gören atomlaştırıcının görevi, analizi yapılacak elementin temel düzeydeki atom buharını oluşturmaktır. Atomik Spektroskopide kullanılan atomlaştırıcı tipleri ve tipik atomlaştırma sıcaklıkları aşağıda verilmiştir;

Alev	1700-3150°C
Elektrotermal	1200-3000°C
Argon Plazma	4000-6000°C

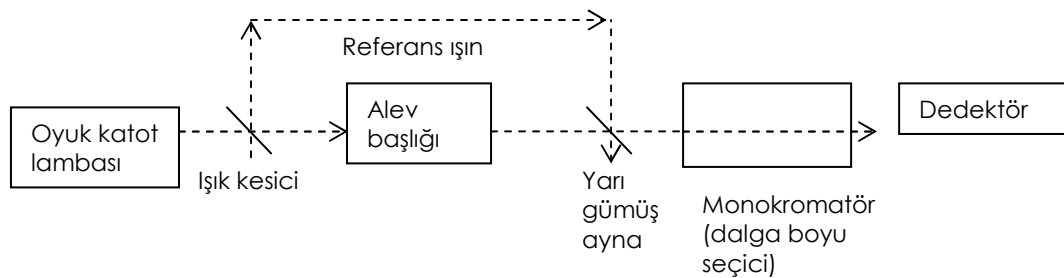
Atomlaştırıcı olarak alev kullanıldığında, yanıcı gazlar ve yükseltgenler ile ulaşılan sıcaklık aralıkları aşağıda verilmiştir;

Yanıcı / Yükseltgen	Sıcaklık (°C)
Doğalgaz/Hava	1700-1900
Doğalgaz/O ₂	2700-2800
H ₂ /Hava	2000-2100
H ₂ /O ₂	2550-2700
C ₂ H ₂ (Asetilen)/Hava	2100-2400
C ₂ H ₂ /O ₂	3050-3150
C ₂ H ₂ /N ₂ O	2600-2800

Atomik Absorpsiyon Spektroskopide, her element için, o elemente özgü ışık yayan lambalar kullanıldığı için çok yüksek ayırma gücüne sahip monokromatör kullanmaya gerek yoktur.

Atomik Absorpsiyon Spektroskopide ışık sinyalinin elektrik sinyaline dönüştürülmesi için fotoçoğaltıcı tüpler kullanılır.

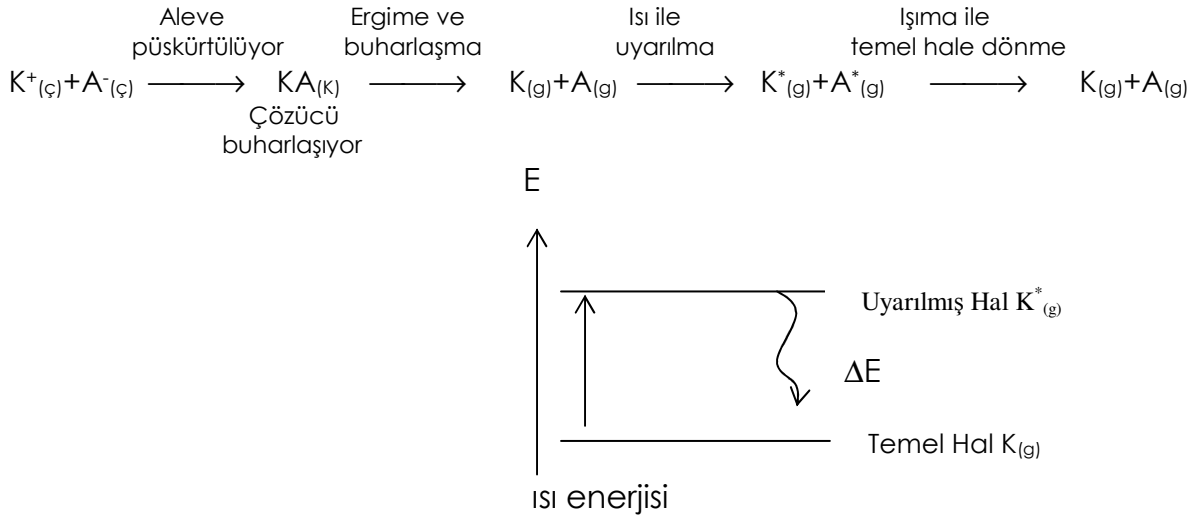
Atomik Absorpsiyon Spektroskopi için Cihazlar



ALEV FOTOMETRİ

Alev fotometri kullanılmak suretiyle alkali ve toprak alkali metallerin katyonlarının kantitatif analizleri gerçekleştirilir. Alev fotometri uygulaması kolay, diğer aletli analiz yöntemlerine kıyasla daha ucuz bir donanım gerektiren bir tekniktir. Eczacılık uygulamalarında biyolojik sıvılarda Na^+ ve K^+ tayinleri ve parenteral çözeltilerde Na^+ tayini rutin olarak yapılan analizlerdir. Sularda alkali ve toprak alkali katyonlarının tayinlerini kapsayan su analizleri de eczacılık açısından önemli analizlerdendir. Bütün bu tayinler alev fotometri ile gerçekleştirilebilir.

Alev fotometri daha önce uygulamaları görülen spektroskopik yöntemlerden temel prensip açısından farklıdır. UV-VIS ve IR spektroskopi yöntemleri, absorpsiyon yöntemleriyken, alev fotometri bir emisyon yöntemidir. Aleve gönderilen numune bir dizi değişime uğrar; çözücü buharlaşır, katı halde alev ortamında kalan tuz ergir, buharlaşır ve atom buharları alevde ısı enerjisi ile uyarılırlar (valens elektronları daha üst enerji seviyelerine çıkar), bu elektronlar belli bir süre sonunda temel hale dönerken enerjilerini ışık enerjisi şeklinde yayarlar. Analitik amaçla ölçülen bu ışımadır.



Yöntemin neden sadece alkali ve toprak alkalilerinin tayininde kullanıldığını anlamak ve geleceği hakkında fikir sahibi olabilmek için Boltzmann ilişkisinin anlaşılması gereklidir. Atomların temel hali ile uyarılmış hali arasındaki enerji farkı ΔE ise "T" °K sıcaklığında N temel haldeki ve N^* uyarılmış haldeki atomların kesri olmak üzere,



$$\frac{N^*}{N} = A \cdot e^{-\frac{\Delta E}{kT}}$$

ilişkisi geçerlidir (Boltzmann ilişkisi). Burada $A(p^*/p)$, uyarılmış durumdaki elektron sayısı (p^*)nın kararlı durumdaki elektron sayısı (p)na oranı, k, Boltzmann sabiti (1.28×10^{-23} J/K)dir.

Bu ilişkiye göre ΔE farkının azalması ve T değerinin yükselmesi dengedeki uyarılmış atom sayısını artırır. Klasik alevlerle ulaşılabacak sıcaklık dereceleri 2000-3000°K ile sınırlı olduğundan alkali ve toprak alkali metaller dışındaki metallerde ΔE değerleri büyük olduğundan, alevde bulunan atomlardan uyarılmış halde olanların kesri çok küçüktür. Alev koşullarında ortaya çıkacak kontrol edilemeyen sıcaklık değişimleri sonunda uyarılmış atomların sayısında oluşacak küçük bir mutlak değişme, bağıl olarak önemli bir değişmedir. Emisyon yöntemleri uyarılmış haldeki atomlara dayalı yöntemler olduğundan belirtilen büyük bağıl değişme önemli bir hata kaynağı olur. Alkali ve toprak alkali metallerde ΔE değerleri nispeten küçük olduğundan klasik alevler kullanılarak emisyon spektroskopi yöntemi ile bunların miktar tayinleri yapılabilir.

Örnek problem: Sodyum atomu için $\Delta E = 3.37 \times 10^{-19}$ joule/atom, Zn atomu içinse $\Delta E = 9.31 \times 10^{-19}$ joule/atomdur. 2600 °K de her iki atom için N^*/N oranını hesaplayınız. Aynı hesaplamayı 2610 °K için yaparak sonucu yorumlayınız ($k=1.38 \times 10^{-23}$ Joule K^{-1} , $A=3$).

Na için,

$$2600^\circ K \text{ 'de } \frac{N^*}{N} = 3 \cdot e^{-\frac{3.37 \times 10^{-19}}{1.38 \times 10^{-23} \times 2600}}$$

$$\ln \frac{N^*}{N} = \ln 3 - \frac{3.37 \times 10^{-19}}{1.38 \times 10^{-23} \times 2600}$$

$$\ln \frac{N^*}{N} = \ln 3 - 9.39 = -8.29$$

$$\frac{N^*}{N} = 2.517 \times 10^{-4}$$

Aynı düşünce tarzıyla 2610 °K 'de $\frac{N^*}{N} = 2.59 \times 10^{-4}$ bulunur.

Uyarılmış Na atomlarının kesrindeki bağıl değişme:

$$\frac{100 (2.59 - 2.51)}{2.51} = \% 3.19$$

$$\text{Zn için } 2600^{\circ}\text{K'de } \frac{N^*}{N} = 1.62 \times 10^{-11}$$

$$2610^{\circ}\text{K'de } \frac{N^*}{N} = 1.78 \times 10^{-11}$$

Uyarılmış Zn atomlarının kesrindeki bağıl değişme;

$$\frac{100 (1.78 - 1.62)}{1.62} = \% 9.88$$

Alevden 10°K 'lik bir sıcaklık değişimi ile dengede bulunan ve emisyonu neden olan uyarılmış atom yüzdesi değişimi, Zn için yaklaşık 3 kere daha büyüktür. Bu değişimin emisyon yöntemlerinde hata nedeni olduğu daha önce belirtilmişti.

Günümüzde alev yerine plazma konularak geliştirilen aletlerle plazmada ulaşılan çok yüksek sıcaklık dereceleri nedeniyle N^*/N oranı alkali ve toprak alkaliler dışındaki elementler için de bağıl hataları önemsiz kılacak büyüklüklere getirilebilmektedir, sıcaklık derecesinin artması N^*/N oranını büyötmektedir.

Alev Fotometre

Alev fotometrelerinde absorpsiyon spektrofotometrelerinden farklı olarak ışık kaynağı yoktur. Numune alev içine püskürtölür. Tayini yapılan elemente özgü ışıkları geçiren, alevden gelen diğer parazit ışıkları geçirmeyen bir filtre yardımıyla fotosele, uyarılmış atomların yaydığı elemente özgü ışık gönderilir. Işığın şiddetiyle orantılı bir sinyal elde edilir. Standart çözeltilerin fotometrede okunan emisyon değerleriyle elde edilen kalibrasyon doğruları yardımıyla veya standart katma yöntemleri yardımıyla kantitatif analiz gerçekleştirilir.

Alev fotometreleri lamba ve ışık ayırıcı sistemler içermediğı için diğer spektrofotometrilere kıyasla daha basit ve ucuz aletlerdir. Işık ayırıcı sistemler içermedikleri için spektrofotometre sayılmazlar ve fotometre olarak adlandırılırlar.

ATOMİK EMİSYON SPEKTROFOTOMETRESİ (ALEV FOTOMETRESİ) ile SODYUM (Na⁺) TAYİNİ

Stok Na⁺ Çözeltisi Hazırlanması: 10 mg/L Na⁺ içeren stok çözelti hazırlamak için 127.0 mg NaCl tartılır ve distile su ile 100.0 mL'ye tamamlanır. Bu çözeltinin Na⁺ derişimi 500 mg/L'dir. Bu çözeltiden 2.0 mL alınıp distile su ile 100.0 mL'ye tamamlanarak 10 mg/L Na⁺ içeren stok çözelti elde edilmiş olur.

Hesaplamalar:

58.5 g NaCl X	23 g Na ⁺ 0.5 g Na ⁺	1.0 L 0.1 L	1.27 g NaCl x
------------------	---	----------------	------------------

$$X = 1.27 \text{ g NaCl}$$

$$X = 0.127 \text{ g NaCl}$$

NaCl: 58.5 g/mol, Na⁺: 23 g/mol

$$10.0 \text{ mg/L} \times 100.0 \text{ mL} = 500.0 \text{ mg/L} \times V$$

$$V = 2.0 \text{ mL}$$

Numune Çözeltilerinin Hazırlanması

Çeşme Suyu: 5 mL çeşme suyu alınıp distile su ile 10 mL'ye seyreltilir.

Soda: 2 mL soda çözeltisi alınıp distile su ile 10 mL'ye seyreltilir.

a) Kalibrasyon Doğrusu Yöntemi: 5 adet 50 mL'lik balonjoje alınır, hazırlanan stok NaCl çözeltisinden sırasıyla 1.0, 2.0, 3.0, 4.0 ve 5.0 er mL her bir balonjojeyeye konur ve distile su ile hacme tamamlanır. Seyreltme faktörü dikkate alınarak mg/L cinsinden Na⁺ derişimleri hesaplanır. Bu çözeltilerin emisyon değerleri alev fotometre ile okunur. Hesaplanan derişimlere karşı okunan emisyon değerleri grafiğe geçirilir. Aynı şartlar altında numune çözeltisinin emisyon değeri okunur ve çizilen grafik yardımıyla numune çözeltisinin içerdiği Na⁺ derişimi bulunur.

Numunenin Na⁺ derişimini bulmak için ikinci yol ise doğru denklemini kullanmaktır. Derişimi bilinen standart Na⁺ çözeltilerine karşı okunan emisyon değerlerini kullanarak hesap makinelerinin lineer regresyon modları aracılığıyla $y=ax+b$ denklemindeki a , b değerlerini bulunur. Denklemden y yerine okunan numune emisyonu değeri konur ve numunenin Na⁺ derişimi (x) hesaplanır.

b) Tek Standart Katma Yöntemi: 2 adet 50 mL'lik balonjoje alınır, içlerine numune çözeltisinden 10.0'er mL konur. Bu balonjojelerden birinin üzerine hazırlanan stok çözeltiden eklenir ve her iki balonjoje distile su ile hacme tamamlanır. Çözeltilerin alev fotometre ile emisyon değerleri okunur ve derişimlere karşı grafiğe geçirilir. Benzer üçgenler yardımıyla numune çözeltisinin derişimi hesaplanır.

c) Çoklu Standart Katma Yöntemi: 5 adet 50 mL'lik balonjoje alınır, her birine 10 er mL numune çözeltisi ve 2. balonjojeden başlamak üzere 1, 2, 3 ve 4 er mL standart çözelti eklenir ve distile su ile hacme tamamlanır. Çözeltilerin emisyon değerleri alev fotometre ile okunur ve derişimlere karşı grafiğe geçirilir. Elde edilen doğrunun ekstrapolasyonu yardımıyla numune çözeltisinin derişimi hesaplanır.

AYIRMA YÖNTEMLERİ

Ayırma yöntemleri, bir karışımda bulunan maddeleri birbirinden ayırmayı amaçlayan yöntemlerdir. Klasik ayırma yöntemlerinden olan fraksiyonlu çöktürme, kalitatif analiz uygulamalarında grupların ayrılmasında kullanılmıştır. Sıvı karışımların ayrılmasında başvurulan distilasyon yöntemleri de klasik ayırma yöntemlerindendir.

Katı karışımlarda bulunan veya çözelti içindeki maddelerden bir tanesini ayırmada yaygın kullanılan bir yöntem de ekstraksiyondur. Günümüzde çok kullanılan bir ayırma tekniği olan sıvı-sıvı kromatografisi de bir dizi ekstraksiyon olarak kabul edilebilir.

Bu bölümde yer alan ayırma yöntemleri ile ilgili ilk deneyde ekstraksiyon teorisine ait bir çalışma yapılacaktır. Daha sonra günümüzde çok yaygın kullanım alanı bulunan ve eczacılık uygulamalarında da sıkça kullanılan kromatografik tekniklere yer verilecektir.

EKSTRAKSİYON

Ekstraksiyon, katı karışımlardan veya çözeltilerden bir maddeyi ayırmak için yapılan işlemlerdir. Katı karışımlar, karışımdan ayrılmak istenen maddeyi çözen diğerlerini çözmeyen uygun bir çözücü ile muamele edilir (Katı-sıvı ekstraksiyonu). Çözeltide bulunan maddeler karışımından bir maddeyi ayırmak içinse, çözelti fazı ile karışmayan, çözünenlerden ayrılması istenen çözen bir diğer çözücünden yararlanılır (sıvı-sıvı ekstraksiyonu).

Sıvı-sıvı ekstraksiyonunda geçerli olan Nernst dağılma kanununa göre, karışmayan iki sıvıda farklı miktarlarda çözünen bir üçüncü maddenin her iki fazdaki derişimleri oranı denge kurulduğunda belli bir sıcaklıkta sabittir.

Ayırma hunisine alınan ekstre edilecek maddeyi de içeren çözelti üzerine, söz konusu maddeyi çözen ve ayrı faz oluşturan ikinci sıvı eklenip, çalkalanarak maddenin her iki fazdaki dağılma dengesi kurulduğunda, K, dağılma sabiti,

$$K_{\text{sabit}} = \frac{C_{(2.\text{faz})}}{C_{(1.\text{faz})}} \quad \text{ilişkisi geçerlidir.}$$

İlk fazda (çözeltide) birden fazla madde çözülmüşse ve bunlardan birinin K sabiti diğerlerinden çok farklı ve yeterince büyükse sıvı-sıvı ekstraksiyonu ile ikinci faza çekilen bu madde diğerlerinden ayrılmış olur. Birinci fazın sulu faz, ikinci fazın da organik faz olduğu düşünüldüğünde;

$$K_{\text{sabit}} = \frac{C_{\text{organik faz}}}{C_{\text{sulu faz}}} \quad \text{ilişkisi geçerlidir.}$$

Ekstre edici çözeltiyi tek ekstraksiyonda kullanmak yerine daha ufak porsiyonlar halinde kullanarak bir dizi ekstraksiyon yapıldığında ekstraksiyon verimi daha fazla olacaktır.

SULU ÇÖZELTİDEKİ İYODUN ORGANİK FAZA (CCl₄) ÇEKİLMESİ

Bu ekstraksiyon iyodun organik faz(CCl₄) ve sulu faz arasında sabit $K_{CCl_4/su}$ dağılıma katsayısına göre dağılması esasına dayanır.

1)Yaklaşık 0.1 M iyot çözeltisinden 20.0 mL bir ayırma hunisine alınır ve 20.0 mL CCl₄ ilavesiyle ekstraksiyon gerçekleştirilir. Ekstraksiyon sonrası ayrılan sulu faz, 0.05 M Na₂S₂O₃ ile titre edilerek sulu fazda kalan iyot miktarı hesaplanır. Bu değer toplam iyot miktarından çıkarılarak CCl₄ fazına geçen iyot miktarına ulaşılır.

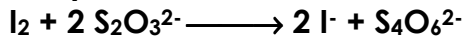
$$\frac{C_{CCl_4}}{C_{su}} = K_{CCl_4/su} \quad \text{ilişkisinden hareketle } K_{CCl_4/su} \text{ değeri hesaplanır.}$$

2)Aynı iyot çözeltisinden tekrar 20.0 mL alınarak bir ayırma hunisinde bu sefer 10.0 ar mL CCl₄ ilavesiyle peşpeşe iki kere ekstre edilir. (Önce sulu faz üzerine 10 mL CCl₄ eklenerek birinci ekstraksiyon yapılır. Birinci ekstraksiyon sonrası, organik faz ayrılır, ayırma hunisinde kalan sulu faz üzerine tekrar 10 mL CCl₄ eklenerek ikinci ekstraksiyon yapılır). İki ekstraksiyon sonrası, sulu faz, organik fazdan ayrılır ve 0.05 M Na₂S₂O₃ ile titre edilerek sulu fazda kalan iyot miktarı hesaplanır. Bu değer, yine toplam miktardan çıkarılarak CCl₄ fazına geçen iyot miktarı tekrar saptanır.

İki deney sonuçları kıyaslanır. Bu çalışmada çoklu ekstraksiyon sonrası organik faza geçen madde miktarının tekli ekstraksiyona göre daha fazla olması beklenir. Ayrıca ilk deneyde bulunan K_{CCl_4/H_2O} değeri yardımıyla ikili ekstraksiyon işleminde(2. deney) sulu fazda kalması gereken iyot miktarı teorik olarak hesaplanır. Teorik ve pratik sonuçlar karşılaştırılır.

Titrasyon:

1)Başlangıçtaki I₂ miktarının bulunması için iyot çözeltisinden (numune) 10,0 mL alınır. Üzerine 12.5 mL %10'luk H₂SO₄ çözeltisinden ilave edilir. İndikatör olarak kullanılacak nişasta çözeltisi titrasyonun sonuna doğru 1-2 mL ilave edilir. 0.05 M Na₂S₂O₃ çözeltisi ile, oluşan mor renk kayboluncaya kadar titrasyona devam edilir.



$$2M_{I_2} \times V_{I_2} = M_{Na_2S_2O_3} \times V_{Na_2S_2O_3}$$

$$M_{I_2} = \frac{M_{Na_2S_2O_3} \times V_{Na_2S_2O_3}}{2V_{I_2}}$$

Başlangıçta, sulu fazdaki iyot miktarı (g/L)= M_{I_2} (mol/L) x 254 g/mol

2)Tek ekstraksiyon sonrası sulu çözeltideki iyodun bulunması:

$$M_{I_2} = \frac{M_{Na_2S_2O_3} \cdot V_{Na_2S_2O_3}}{2V_{I_2}}$$

1. eks. sonrası sulu fazdaki iyot miktarı (g/L) = M_{I_2} (mol/L) x 254 g/mol

Başlangıçta sulu fazdaki iyot miktarı(g/L) — 1. eks. sonrası sulu fazdaki iyot miktarı (g/L) = CCl₄'e geçen iyot miktarı (g/L)

KROMATOGRAFI

Kromatografi, bir karışımda bulunan maddelerin biri sabit diğeri hareketli iki faz arasında dağılma, adsorpsiyon ve iyon değişimi özelliklerinin farklı olması nedeniyle ayrılması esasına dayanır. Sistemdeki fazlardan sabit olana sabit faz, hareketli olana hareketli faz denir. Analizi yapılacak maddelerin iki faz arasındaki dağılımı, her iki fazdaki madde derişimlerine bağlıdır. Bir süre sonra iki faz arasında bir denge sağlanır.

$$K \text{ (dağılma katsayısı)} = \frac{C_s \text{ (sabit fazdaki madde derişimi)}}{C_h \text{ (Hareketli fazdaki madde derişimi)}}$$

Denge halinde K değeri sabit olup, hareketli fazın özelliğine ve her bir fazda bulunan numune bileşenlerinin hareketli fazla etkileşmesine bağlıdır.

Kromatografide sıvı veya gaz olabilen hareketli faz devamlı olarak hareket eder ve numune karışımının sürüklenmesini sağlar. Sabit faz ise çok ince taneciklerden oluşmuş toz görünümünde bir katı (adsorban) olabileceği gibi, geniş bir yüzey alan sağlamak üzere küçük katı tanecikler üzerine emdirilmiş bir sıvı da olabilmektedir.

Kromatografik yöntemler, faz tiplerine, uygulama biçimine veya ayrılma mekanizmalarına göre sınıflandırılabilir.

Faz tiplerine göre;

- 1) Sıvı kromatografisi
 - a) Sıvı-katı kromatografisi
 - b) Sıvı-sıvı kromatografisi
- 2) Gaz kromatografisi
 - a) Gaz-katı kromatografisi
 - b) Gaz-sıvı kromatografisi

Uygulama biçimine göre;

- 1) Kolon kromatografisi
- 2) Düzlemsel kromatografi
 - a) Kağıt kromatografisi
 - b) İnce tabaka kromatografisi
 - c) Preparatif kalın tabaka kromatografisi
- 3) Gaz kromatografisi
- 4) Yüksek performanslı sıvı kromatografisi
- 5) Elektrokromatografi

Ayrılma Mekanizmalarına göre;

- 1) Adsorpsiyon kromatografisi
- 2) Partisyon (dağılma) kromatografisi
- 3) İyon değiştirme kromatografisi
- 4) İyon çifti kromatografisi
- 5) Moleküler eleme kromatografisi
- 6) Afinite kromatografisi

KAĞIT KROMATOĞRAFİSİ

Kağıt kromatografisi, numune bileşenlerinin sabit faz ile hareketli faz arasında seçici olarak dağılımları sonucu oluşan bir ayırma tekniğidir. Burada sabit faz, deneydeki diğer maddelerle etkileşmeye girmeyen (inert) katı bir destek (örneğin selüloz) üzerine bir film halinde sıvının emdirilmesi ile hazırlanmıştır. Kromatografi düzeneğinde kağıdın üst ucu, hareketli fazı içeren bir kabın içerisine batırılmış olarak tanka yerleştirilmişse solvan kağıt üzerinde yukardan aşağıya doğru ilerler (inen usul kağıt kromatografisi). Daha sık rastlanan bir diğer uygulamada kağıdın alt ucu tankın içindeki hareketli faza batırılmış şekilde bulunur, solvan kağıt üzerinde aşağıdan yukarıya doğru ilerler (çıkan usul kağıt kromatografisi). Bir karışımdaki bilinmeyen bileşenlerin kağıt kromatografisi ile R_f değerleri bulunduğundan sonra standartlarla karşılaştırılması yapılarak kalitatif analiz gerçekleştirilebilir.

$$R_f = \frac{\text{Maddenin sürüklendiği uzaklık}}{\text{Çözücünün sürüklendiği uzaklık}}$$

KAĞIT KROMATOĞRAFİSİ İLE KATYON ANALİZİ

Kromatografi tankına hareketli faz olarak aseton: derişik HCl: su (19:4:2 mL) karışımı konur. Tankın ağızı bir süre kapatılarak tank içi havanın çözücü buharları ile dengeye gelmesi sağlanır. 12 cm uzunluğunda kesilmiş özel kromatografi kağıdının üst ucundan 20 cm uzunluğunda bir iplik takılarak kağıt, tanka konmaya hazır hale getirilir. Bu kağıdın alttan 1 cm uzaklığından düz bir çizgi çizilir. Bu çizgi orijin çizgisidir. Kılcal bir boru ile numune çözeltilerinin her birinden tatbik edilir. Tatbik edilen çözelti çapı 0.5 cm, aralarındaki uzaklık ise 1.5 cm olmalıdır. Kağıt ipe asılır. Metal çözeltileri ve karışımları içeren numune tatbik noktaları çözücü sistemin içine girmeyecek şekilde kağıt tanka daldırılır. Tankın ağızı hemen kapatılır. Yaklaşık yarım saat beklendikten sonra kağıt çıkarılır ve çözücü uçmadan, hızla, kalem ile hareketli fazın ilerlediği en son uzaklık (front) belirlenir. Kağıt kuruduktan sonra gözlenen her bir leke için R_f değerleri hesaplanıp, renkleri kaydedilir.

Daha sonra oluşan lekeleri daha görünür bir duruma getirmek için birkaç mL derişik NH_3 çözeltisi bir desikatörün tabanına bir petri kutusu içine konur. Desikatörün seramik rafına kağıt kromatogram yerleştirilir. NH_3 buharları ile birkaç dakika içinde gözlenen, kaybolan ve renk değıştiren lekelerin R_f değerleri tekrar hesaplanır.

Diğer bir yöntemde ise, bir petri kutusuna birkaç mL dimetilglioksim çözeltisi konur ve kapağı kapatılır. Kromatogram hızla çözeltiye batırılıp çıkartılır ve kurutulur. Kromatogram çok ıslatılmamalıdır. Aksi halde lekeler dağılır. Sonunda birkaç mL NaOH çözeltisi petri kutusuna konur. Kromatogram bunun içine batırılıp çıkarıldıktan sonra kurutulur. Herhangi bir değışiklik varsa gözlenir. Standart ve bilinmeyen numunelerin R_f değerlerinin karşılaştırılması ve renk değışimlerinden yararlanılarak bilinmeyen çözeltideki iyonlar kalitatif olarak analiz edilir.

İNCE TABAKA KROMATOĞRAFİSİ

İnce tabaka kromatografisi, numune bileşenlerinin dolgu maddesinin yüzeyinde seçici olarak tutulmaları sonucu gerçekleşen bir ayırma işlemidir. Sabit faz, cam plaklar üzerine ince bir tabaka halinde kaplanmış bir adsorbandan oluşur. Alumina, silikagel, aktif kömür, magnezyum oksit, nişasta adsorban olarak kullanılır. En çok kullanılan adsorban silikageldir.

İNCE TABAKA KROMATOĞRAFİSİ İLE BOYA BİLEŞENLERİNİN ANALİZİ

Boya standartları ve karışımları 5x20 cm'lik silikagel ince tabaka plağın alt kenarından 2 cm yüksekliğinde, bir kılcal boru yardımıyla orijin çizgisi üzerine dik olarak uygulanır. Numune tatbik edildikten sonra oda sıcaklığında 10 dakika bekletilerek veya yaklaşık 1 dakika lekeler hava püskürtülerek çözücülerin uçuşması sağlanır. Ancak kurutma sıcakta olmamalıdır. Çünkü madde parçalanıp bileşimi değişebilir. Aşağıda bileşimleri verilen değişik çözücü sistemlerinden biri ile kromatografi tankı hazırlanıp tankın içinin çözücü buharları ile doyması için 10-15 dakika beklenir. Kromatografi tankının kapağı açılarak plak, numune tatbik yerleri çözücü içine girmeyecek şekilde yerleştirilir ve tankın kapağı hızla kapatılır. Hareketli faz, plak yüksekliğinin 2/3'ünü geçtikten sonra tankın kapağı kaldırılıp plak çıkarılır. 15 dakika beklenerek çözücünün uçuşması sağlanır. Karışım içindeki bileşenler renkli oldukları için lekeler gözle görülebilir, ayrıca diğer leke belirleme tekniklerine gerek yoktur. R_f değerleri hesaplanır. Aşağıda verilen 3 değişik çözücü sistemi içinde hangisinde ayırmanın en iyi olduğu hesaplanır.

Çözücü sistemleri

n-Butanol: Asetik asit : Su (60:15:25)

n-Butanol: Etanol : Amonyak (60:25:15)

Etil asetat: Metanol : Su (40:10:10)

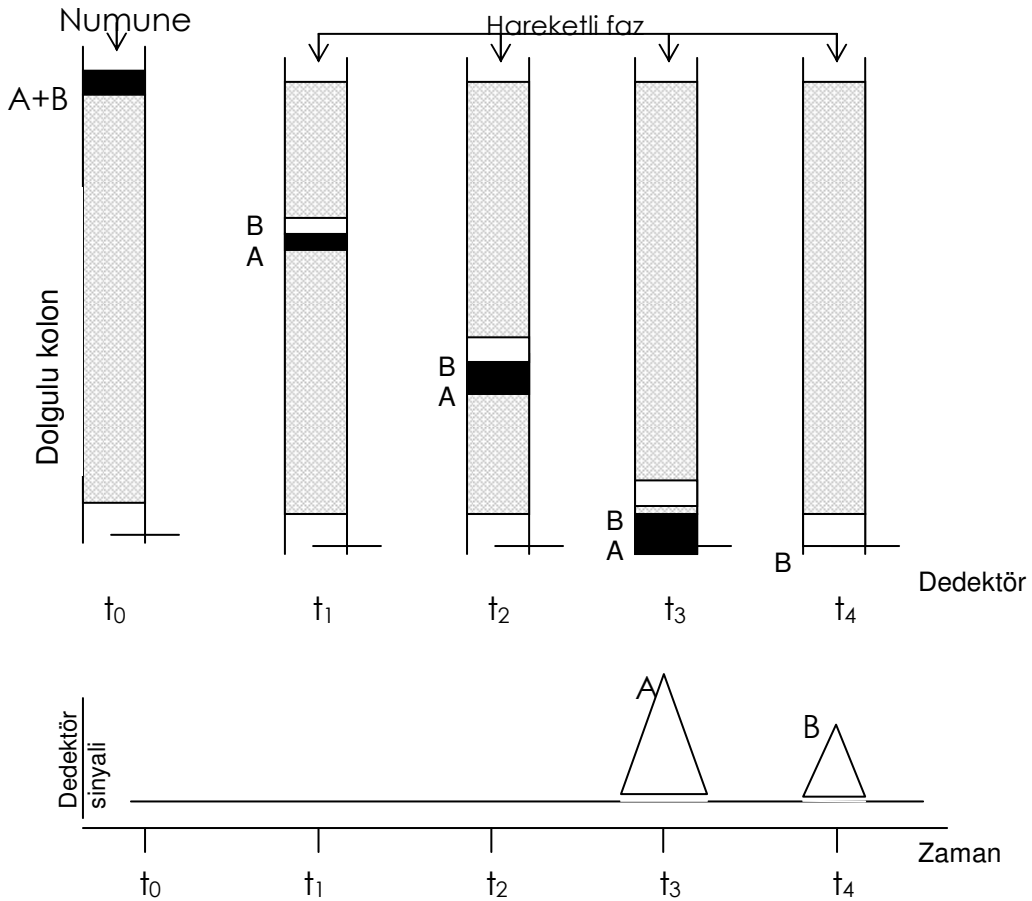
İNCE TABAKA KROMATOĞRAFİSİ İLE TABLETLERDEN KAFEİN ANALİZİ

Kafein içeren tabletler ve kafein standardı ince toz haline getirilir. Küçük santrifüj tüplerine her ikisinden alınır. Üzerlerine 3 mL NH_3 ve 1 mL kloroform eklenir ve iyice karıştırılır. Fazların ayrılması beklenir, gerekirse santrifüj edilir. Altta bulunan kloroformlu fazdan bir mikropipetle 5 μL alınır ve plağa (silikagel) tatbik edilir. 1:1 oranında kloroform:aseton hareketli fazı hazırlanır ve tanka doldurulur. Plak, tanka konur ve sürüklenme tamamlandıktan sonra tanktan çıkarılan plak 10 dakika kurutulur ve boş bir tanka alınır. Tankın dibine birkaç kristal I_2 konur ve kapağı kapatılır. Lekeler açık bir şekilde görülmeye başladığında plak tanktan çıkarılır ve leke yerleri işaretlenir. Bu lekelerin R_f değerleri hesaplanır ve standart kafein çözeltisinin R_f değerleriyle karşılaştırılır.

KOLON KROMATOĞRAFİSİ

Kolon kromatografisi, bir numunenin bileşenlerini adsorplama ilgilerinin farklı olması özelliğine dayanarak birbirinden ayırır. İki fazdan oluşur. **Hareketli faz**, karışımın kolondan geçmesini sağlayan bir sıvı veya gazdır. **Sabit faz** ise, ince taneciklerden oluşmuş toz görünümülü bir katı (adsorban) veya katı üzerine emdirilmiş bir sıvı olabilir. İki polar organik bileşik olan A ve B'yi polar olmayan bir çözücü olan hegzanla işleme tabi tutalım. A ve B silikajel gibi polar sabit faz üzerinde adsorblanır. Silikajelin A ve B'ye ilgisi, hegzanın A ve B'ye ilgisinden daha fazla olduğundan kolondan ne kadar hegzan geçirilirse geçirilsin adsorblanan A ve B bileşikleri sabit fazdan koparılamaz. Fakat kolona hegzanın yerine polar bir çözücü eklenmeye başlandığında A ve B kolondan aşağıya doğru hareket etmeye başlar.

Diğer taraftan etil alkol gibi çok polar bir çözücü kullanıldığında A ve B kolondan çok hızlı bir şekilde aşağıya ineceği için ayırma işlemi yapılamaz. A ve B bileşenlerinin hareketli faza olan ilgileri birbirinden farklı olduğundan bunlar kolon boyunca bant veya bölgeler şeklinde ayrılırlar. Bu sırada kolona devamlı hareketli faz eklenerek bu oluşan bantların kolon boyunca hareket etmesi ve A ve B'nin birbirinden iyice ayrılması sağlanır.



KOLON KROMATOĞRAFİSİ İLE KMnO_4 ve $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ KARIŞIMLARININ ANALİZİ

Çözeltiler: 100 mL 0.1 M HNO_3

100 mL 1.0 M H_2SO_4

100 mL 0.01 M KMnO_4

100 mL 0.02 M $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

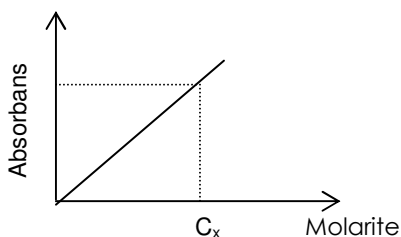
Yaklaşık 5.0 gr Al_2O_3 tartılarak bir beher içine alınır, üzerini kapatacak kadar distile su ilave edilir, karıştırılır. 50 mL' lik büretin içine bir miktar cam pamuğu musluk üzerindeki boğuma yerleştirilir. Hazırlanmış Al_2O_3 çamuru bürete aktarılır. Beherde kalan Al_2O_3 su ile yıkanarak tüm Al_2O_3 bürete aktarılır (Al_2O_3 içinde hava kalmamasına dikkat edilmelidir). Büretin musluğu açılarak suyun seviyesinin Al_2O_3 düzeyine inmesi sağlanır. Al_2O_3 'in üzerine bir miktar cam pamuğu yerleştirilir. 0.01 M KMnO_4 ve 0.02 M $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ çözeltilerinden 2 şer mL alınıp bir beher içinde karıştırılır. Bu karışımın 2 mL'si kolona konur. Büretin musluğu açılarak çözelti kolona emdirilir. Kolona az miktarda su ilave edilerek çeperde ve cam pamuğundaki KMnO_4 ve $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, Al_2O_3 'e emdirilir. Daha sonra 0.1 M HNO_3 hareketli faz olarak eklenerek KMnO_4 'in $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ' den ayrılıp kolondan yıkanması sağlanır. Kolondan ayrılan KMnO_4 50 mL'lik balonjojede toplanır ve distile su ile hacme tamamlanır. Tüm KMnO_4 kolondan ayrıldıktan sonra kolondaki $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 'in ayrılması için 1 M H_2SO_4 çözeltisi bürete eklenir. Yine kolondan ayrılan $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 50 mL'lik balonjojede toplanır ve su ile hacme tamamlanır.

Kalibrasyon doğrusunun çizilmesi:

KMnO_4 için: 0.01 M'lık stok KMnO_4 çözeltisinden 0.5, 1, 1.5, 2.0 ve 2.5 mL 100 mL'lik balonjojeye alınır ve distile su ile hacme tamamlanır. Hazırlanan çözeltilerin absorpsanları 525 nm'de ölçülür. Derişime karşı absorpsan değerlerinden kalibrasyon doğrusu hazırlanır. Kolondan toplanan KMnO_4 'in absorpsan değeri okunur, kalibrasyon doğrusunda yerine konarak derişimi bulunur ve % geri kazanım değeri hesaplanır.

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ için: 0.02 M'lık stok $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ çözeltisinden 0.5, 1.0, 2.0, 3.0 mL alınır 100 mL'lik balonjojeye konur ve su ile hacme tamamlanır. Çözeltilerin absorpsansı 440 nm'de ölçülür. Kalibrasyon doğrusu hazırlanır. Kolonda toplanan $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 'in absorpsan değeri okunur, kalibrasyon doğrusundan yararlanılarak derişimi hesaplanır ve % geri kazanım değeri bulunur.

Geri Kazanım (Verim) Hesaplamaları:



$$\text{mmol } \text{KMnO}_4 (\text{pratik}) = 50\text{mL} \times (C_x)$$

$$\text{mmol } \text{KMnO}_4 (\text{teorik}) = 1\text{mL} \times 0,01$$

$$\text{mmol } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 (\text{pratik}) = 50\text{mL} \times (C_x)$$

$$\text{mmol } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 (\text{teorik}) = 1\text{mL} \times 0,02$$

$$\% \text{ verim} = (\text{mmol}_{\text{pratik}} / \text{mmol}_{\text{teorik}}) \times 100$$

KOLON KROMATOĞRAFİSİ ile BOYAR MADDE KARIŞIMLARININ ANALİZİ

Boyutları 1.8X30 cm olan bir kolona 5-10 mL etanol konur. Küçük bir parça pamuk, kolonun dip kısmına baget yardımıyla sıkıca yerleştirildikten sonra 25 g kadar alumina (Al_2O_3) bir beherde etanol ile karıştırılıp kolona doldurulur. Doldurma işlemi sırasında adsorbanı bir seferde kolona yerleştirmeye dikkat etmelidir. Bu sırada kolonun musluğu açık tutulur. Adsorbanın hava ile temas ederek dağılmaması ve kolonun bozulmaması için sıvı yüzeyinin, katının altına düşürülmemesine özen gösterilmelidir. Kolondan birkaç defa daha etanol geçirilerek adsorbanın yeterince yerleşmesi sağlanır. Adsorbanın üst yüzeyine de ince bir pamuk tabakası yerleştirilir. Fazla etanol, pamuk üzerinde birkaç mm kalıncaya kadar, musluk açılarak alınır. Adsorban yüzeyi kesinlikle kurumamalıdır.

3 mg metil oranj ve 5 mg metilen mavisinin 50 mL % 95'lik metanoldeki çözeltisinden alınan 2.5 mL'lik kısmı kolonun üstünden yavaş yavaş ve dikkatlice eklenir. Kolonun musluğu dakikada 15 damla akıtacak şekilde ayarlanır. Numune üst kısımda birkaç mm kalınca kolona % 95'lik etanol eklenir. Bu işlemle metilen mavisi elüe edilir. Metilen mavisi tamamen ayrıldıktan sonra metil oranj su ile elüe edilir.

HPLC (YÜKSEK PERFORMANSLI SIVI KROMATOĞRAFİSİ)

Yüksek performanslı sıvı kromatografisi (High Pressure Liquid Chromatography ya da High Performance Liquid Chromatography, HPLC), esas olarak gaz kromatografisine benzer. Hızlı, tekrarlanabilir, doğru ve klinik laboratuvarlarda az miktar numuneyle çalışma olanağı sağlayan bu iki kromatografi yöntemi son yıllarda büyük gelişmeler göstermişlerdir. Ancak gaz kromatografisinde hareketli faz olarak kullanılan gazın ayırmayı etkileyici bir özelliğinin bulunmamasına karşılık HPLC de hareketli faz olarak kullanılan çözücülerin ayırmayı etkileyici özelliklerinin bulunması, gaz kromatografisinde sadece uçucu olan ya da uçucu hale gelebilen maddelerin analiz edilebilmesi, HPLC'nin daha geniş bir kullanım alanına sahip olmasını sağlamaktadır.

HPLC, pompa, numune giriş sistemi (enjektör), kolon, dedektör ve kaydedici olmak üzere beş ana bölümden oluşur.

Pompalar: Pompalar, sıkıca doldurulmuş kolon içinden hareketli fazın akışını sağlayan aletler olup, sabit basınçlı ve sabit akışlı pompalar olmak üzere iki türdür.

Numune Giriş Sistemleri (Enjektörler): Valf enjektörler ve şırınga enjektörler olmak üzere iki tip enjeksiyon sistemi vardır. Valf enjektörler dayanıklı olup daha az bakım gerektirirler ve bu yüzden rutin ilaç analizlerinde daha çok kullanılırlar.

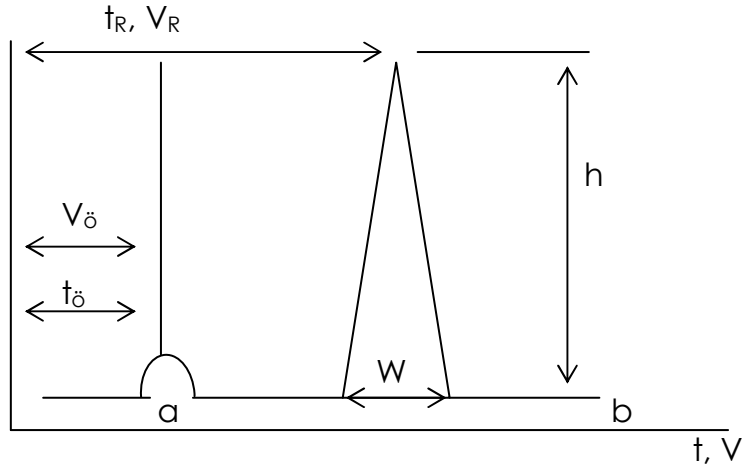
Kolonlar: Kolon, sistemin en önemli kısmıdır ve dolgu materyali ve taşıyıcı kısım olmak üzere iki bölümden oluşur. Dolgu materyalinin partikül yüzeyi ile partikül büyüklüğü, taşıyıcı kısmın ise uzunluğu, çapı ve üretildiği materyalin ayırma üzerinde etkileri vardır. Kolonlar daha dayanıklı olan paslanmaz çelikten veya plastikten yapılır. Analitik amaçlar için kullanılan kolonların en küçüğü 5, en büyüğü 150 cm uzunlukta olabilmekte ve iç çapları 1-8 mm arasında değişmektedir.

Basınç paslanmaz çelik kolonlarda 3500 psi, plastik kolonlarda ise 1500 psi'yi geçmemelidir. Çok pahalı olan analitik kolonların ömrünü uzatmak için iki tip kolon kullanılabilir. Bu koruyucu kolonlardan biri olan prekolon, pompa ile enjektör arasında yer almakta ve dolgu materyali olarak silika içermektedir. Hareketli fazın bu kolondan geçirilmesi, silika ile doyurulmasını sağlar ve böylece analitik kolon içindeki dolgu materyalinin hareketli fazda çözünmesi önlenmiş olur. Koruyucu kolonlardan ikincisi, enjektör ile analitik kolon arasına yerleştirilen ve iç çapı analitik kolona eşit olan 2-10 cm uzunluğundaki guard kolondur. Bu koruyucu kolon numune içindeki parçacıkları ve safsızlıkları tutmak suretiyle bunların analitik kolondaki dolgu materyaline bağlanmasına engel olur. Bu nedenle guard kolon içindeki dolgu materyali analitik kolon içindeki dolgu materyaline benzemelidir.

Dedektörler: Dedektörler kolondan çıkan elüentin bileşenlerini saptamaya yarayan aletler olup, universal ve seçici dedektörler olmak üzere ikiye ayrılırlar. Seçici dedektörlerden **floresans**, **elektrokimyasal** ve **ultraviole-visible dedektörler**, universal dedektörlerden de **refraktif indis dedektörleri** en çok kullanılan dedektörler arasında yer almaktadır. Universal dedektörler kolondan çıkan elüentlerin hemen hemen tümüne karşı duyarlı olan dedektörlerdir. Buna karşılık seçici dedektörler, elüe edilen bileşiklerin sadece bir kısmına karşı duyarlı ve bu nedenle daha yüksek bir hassasiyete sahip olan dedektörlerdir. Bu dedektörlerden başka kondüktivite, radyoaktivite, fotokondüktivite ve kütle dedektörleri gibi dedektörler bulunmaktadır.

HPLC'nin Dayandığı Teorik Esaslar

Bir madde örneği çözeltisi, sıvı kromatografisi cihazına enjekte edildiğinde dedektörden çıkan sinyalin bir Gauss eğrisi şeklinde derişim- zaman grafiği olarak yapılan kaydına **kromatogram** adı verilir. İlk enjeksiyondan alınan kromatogram, beklenenden daha az bir ayrılma olduğunu gösterirse ayrılmayı optimize etmek için sistemde bazı değişiklikler yapılması gerekmektedir. Bu nedenle bazı kavramlar incelenecektir:



- a: Kolonda tutulmamış solut piki
- b: Temel çizgi
- h: Pik yüksekliği
- t_R : Retensiyon (alıkonma) zamanı
- V_R : Retensiyon (alıkonma) hacmi
- t_0 : Ölü zaman
- V_0 : Ölü hacim
- W: Pik genişliği

Kolon Verimliliği: Kolon verimliliği pik genişliğini kontrol eden ve kolonun ne kadar iyi doldurulduğunu gösteren bir parametredir. Ve teorik plaka sayısı (N) ile karakterize edilir. Kolondaki teorik plaka sayısı (N), kolon uzunluğu, dolgu materyalinin partikül büyüklüğü ve çözücünün akış hızı ile ilişkilidir. Kolonun N değeri ne kadar büyük olursa o kadar dar pik elde edilmekte, pikler ne kadar dar olursa kolon verimliliği de o ölçüde iyi olmaktadır.

N : Teorik plaka sayısı

V_R : Pik için alıkonma hacmi

W : Pik genişliği

$$N = 16 \left(\frac{V_R}{W} \right)^2 \quad \text{olarak tanımlanmaktadır.}$$

Farklı kolonların kolon verimliliğinin tayin edilmesinde kullanılan bir diğer parametre, teorik plaka yüksekliği (H)'dir. H değeri kolon uzunluğunun (L), kolon verimliliğine bölünmesiyle bulunur.

$$H = \frac{L}{N}$$

Rezolüsyon (Kolon ayırma gücü): Rezolüsyon, iki kromatografik pikin birbirinden ayrılma derecesini tanımlayan bir parametredir. Rezolüsyon (R), matematiksel olarak iki pikin tepe noktaları arasındaki uzaklığın her iki temel çizgideki genişliklerinin ortalamalarına oranıdır.

$$R = \frac{V_{R2} - V_{R1}}{(W_1 + W_2)/2}$$

İdeal bir ayırma için rezolüsyonun 1,5 olması gerekir.

HPLC'de Ayırma Teknikleri

HPLC, adsorpsiyon, partisyon, iyon değiştirme ve eleme kromatografisi olarak dört ana gruba ayrılmakta ve bu grupların bazılarının kapsamına giren bağlı faz kromatografisi ve iyon çifti kromatografisi de kullanılan teknikler arasında yer almaktadır. Bu nedenle iyi bir ayırma için bu tekniklerden hangisinin seçileceği, bundan başka kolon dolgu materyalleri ve solutlarının sabit ve hareketli fazlarla olan ilişkileri (moleküler etkileşimler) tartışılmalıdır.

HPLC’de Kullanılan Özel Teknikler

Gradient Elüsyon ve isokratik elüsyon: HPLC’de tek bir hareketli faz kullanılmak suretiyle yapılan elüsyona **isokratik elüsyon**, analiz sırasında hareketli fazın bileşiminde değişiklik yapılmasına ise **gradient elüsyon** adı verilir. Gradient elüsyon, hareketli fazın elüsyon kuvvetinin, pH’nın, polaritenin ya da iyonik kuvvetlerin değiştirilmesi suretiyle, solutun kolonda tutulma süresini (alınma zamanı), dolayısıyla analiz süresini kısaltan ve bu yolla birbirinden çok farklı alınma zamanlarına sahip madde karışımlarını ayırmaya olanak veren önemli bir yöntemdir.

Türevlendirme: HPLC ile yapılan analizlerde hassasiyetin ve seçiciliğin artırılması gerektiğinde ya da ancak türevlendirilmiş solut için uygun olan bir dedektörün bulunabilmesi durumunda türevlendirme yoluna gidilir.

HPLC’de Çalışma Koşullarının Saptanması

HPLC’de analiz yapabilmek için ayrılacak bileşiğin polar ya da nonpolar çözücülerde çözünebilmesi gerekir. Bileşiğin yapısına uyan bir kolon, dedektör ve hareketli faz seçilmeli, ayrıca hareketli faz seçiminde kolonun dolgu materyali de dikkate alınmalıdır.

HPLC’de kullanılacak çözücülerin ve inorganik tuzların saflığı da çok önemlidir. Çünkü çözücüler içindeki safsızlıklar, düzgün bir temel çizgi (baseline) elde edilememesine ve istenmeyen piklerin (sahte pikler) çıkmasına, ayrıca dolgu materyalinin yüzeyinde tutulup kromatografik retensiyonunun değişmesine, pompa filtresinin gözeneklerinin ve boruların tıkanmasına neden olmaktadır.

Hareketli fazda çözünmüş olan hava da problem oluşturan etkenlerden biridir. Bu hava, pompa başında bir kabarcık oluştursa hareketli fazın akışını azaltacak ya da durduracaktır; dedektörde oluşan kabarcık ise sahte pikler oluşturacaktır. Hareketli fazın içindeki hava ultrasonik bir banyoda 20-30 dakika tutularak ve tercihen çok zayıf bir vakum uygulanarak çıkarılır ya da inert bir gaz olan helyum yardımıyla uzaklaştırılır. Hareketli faz hazırlandıktan, magnetik bir karıştırıcı yardımıyla 5-10 dakika karıştırıldıktan ve ultrasonik banyoda havası kovulduktan sonra uygun filtrelerden vakum uygulanarak süzülmesi gereklidir. Sulu karışımları hazırlamak için kullanılan su iki kez distile edilmiş olmalı ve 48 saat içinde tüketilmelidir.

Hareketli faz olarak tampon çözelti kullanılması halinde, bu çözeltilerin taze hazırlanmış olması, günlük çalışma sonunda kolonun distile su ile yıkanması ve sonra kolondan organik çözücü geçirilmesi gerekmektedir. Tampon çözeltiler içinde küf ve bakteri üremesi diğer çözeltilere göre daha hızlı olduğundan ve ayrıca tampon çözelti içindeki maddeler kolon içinde kristallenerek kolonu tıkayacaklarından, bu çözeltilerin kolon içinde bırakılmamasına özel bir önem verilmelidir.

Solutların enjeksiyon için hazırlanmasında kullanılacak çözücülerin seçimi de önemlidir. Ayrılacak analiz numunesinin hareketli fazda çözünebilmesi en ideal durumdur. Eğer ayrılacak numune hareketli fazda iyi çözünmüyorsa, numune hareketli fazla karışabilen ve dedektör cevabı küçük olan bir çözücüde çözüldükten sonra sisteme enjekte edilmelidir.

Ön hazırlıklar bu şekilde tamamlandıktan sonra çalışma için seçilmiş kolon, doldurulduğu yönde cihaza takılır. Pompa, dedektör ve kaydedici çalışma koşullarının gerektirdiği biçimde ayarlanır. Kolon içinden 5-10 mL hareketli faz geçirildikten sonra ideal hacim olan 20 µL solut sisteme enjekte edilir ve kromatogram alınır. Alınan bu ilk kromatogram incelenerek daha iyi bir kromatogram elde edebilmek için akış hızında, hassasiyette ya da enjeksiyon hacminde gerekli değişiklikler yapılır. Bu değişikliklere rağmen pik ya da pikler gerek şekil, gerekse rezolüsyon bakımından istenen nitelikte değilse hareketli fazda değişiklik yapmak (karışım oranlarını ya da bileşenlerini değiştirmek), bununla da istenen sonuç alınamıyorsa kullanılan kolonda bozulma olup olmadığına bakmak, ayrıca en uygun kolonun seçildiğinden emin olmak gerekir.

HPLC, değişik alanlarda karşılaşılan birçok analiz sorununa çözüm getirmek üzere son yirmi yıldır başarı ile kullanılmakta; farmasötik endüstrideki önemi ise, ilaç etken maddesinin tek halde ya da preparat içindeki analizini hızlı, duyarlı ve güvenilir bir şekilde yapabilmesinden kaynaklanmaktadır. Bu analizler saflık, kalite kontrolü, stabilite tayini ve reaksiyona girmemiş sentez maddelerinin saptanması alanlarını kapsamaktadır. HPLC, biyolojik materyaldeki ilaç ve ilaç metabolitlerinin analizine de olanak sağlamaktadır. Çevresel toksisite analizlerinde de HPLC'den yararlanılmakta, çok düşük derişimlerde çalışma olanağı sağlaması nedeniyle değişik ortam ve örneklerden alınan pestisit, herbisid ve kanserojen maddeler analiz edilebilmektedir. Hormon ve antibiyotik katkılı yemlerle beslenen hayvanlardan alınan et, süt, yumurta gibi besin maddelerini kontrol etmek için de HPLC'den yararlanılmaktadır.

HPLC ile Kantitatif Analiz

Sıvı kromatografisinde, kromatogramdaki piklerin alanı ya da yüksekliği, miktar tayini yapılacak maddenin derişimi ile doğrusal bir ilişki içinde olduğu zaman üç yolla miktar tayini yapılabilir:

- 1)İnternal (iç) standart yöntemi**
- 2)Eksternal (dış) standart yöntemi**
- 3)Standart katma yöntemi**

Kromatogramın değerlendirilmesinde ya pik yüksekliğinden, ya yarı yükseklikteki genişlikle yüksekliğin çarpımından, ya piki kesip tartmak suretiyle, ya bir planimetre ile pik alanı ölçümünden, ya da integratör ve bilgisayarlardan yararlanılmakta ve en hassas sonuçlar integratör ve bilgisayarlardan alınmaktadır.

1)İnternal Standart Yöntemi: Bu yöntemde yapı bakımından analizi yapılacak örneğe benzeyen, farklı retensiyon zamanına sahip olan ve miktarı bilinen bir standart, solutla birlikte sisteme enjekte edilmekte ve bu yolla numune hazırlanmasından, cihazdan, teknikten vb. gelebilecek hatalar minimuma inmektedir. İnternal standanın pik alanı (ya da pik yüksekliği) ile karışımda analizlenecek maddenin pik alanı ya da pik yüksekliği kıyaslanarak miktar miktar tayini yapılmaktadır.

Bir internal standart için gerekli olan koşullar şunlardır:

- 1)Karışımın içerdiği maddelere ait tüm pikler için kullanılabilir olmalıdır.
- 2)Karışımdaki tek bir maddenin analizi yapılacaksa, internal standardın retensiyon zamanı, bu maddenin retensiyon zamanına yakın olmalıdır.
- 3)Madde piki ya da pikleri ile yakın derişime ve benzer dedektör cevabına sahip olmalıdır.
- 4)Numunedeki maddelerle reaksiyon vermemelidir.
- 5)Çok saf olmalı ve kolayca sağlanabilmelidir.

İnternal standart yönteminde, referans standart maddenin stok çözeltisinden hareketle bilinen derişimlerde birkaç çözelti hazırlanır, her birine aynı ve bilinen derişimlerde internal standart ilavesinden sonra enjeksiyon yapılır. Elde edilen pik alanları oranı (A_x/A_{is}) ordinata, referans standart derişimleri absise yazılarak kalibrasyon doğrusu çizilir. Numune çözeltisine de bilinen derişimde internal standart eklenir ve alınan pik alanları oranından hareketle kalibrasyon doğrusu kullanılarak numune miktar tayini yapılır.

2)Eksternal Standart Yöntemi: Bu yöntemde ya miktar tayini yapılacak maddeye ait referans standardın belli miktarı sisteme enjekte edilerek bir kromatogram elde edilip bilinmeyen pik alanı ile kıyaslanır, ya da referans standardın değişik derişimlerindeki bir seri çözeltisi hazırlanır ve her biri aynı hacimde olmak koşulu ile sisteme enjekte edilir; pik alanları kullanılmak suretiyle bir kalibrasyon doğrusu çizilir ve bilinmeyen pik alanından miktara geçirilir.

3)Standart İlavesi Yöntemi: Bir ya da iki maddenin analizi için uygulanabilen bu yöntemde, aynı miktar numune içeren 5 ayrı çözelti hazırlanır. 1. çözelti hariç diğerlerine giderek artan miktarlarda standart çözelti eklenir. Herbiri için okunan pik alanı değerleri grafiğe geçirilir. Elde edilen doğrunun ekstrapolasyonu ile numunedeki madde miktarı tayin edilir.

Standart ilavesi yöntemi ile bilinmeyen miktarının hesaplanması :

$$H_A = \frac{\text{1. kromatogramdaki bilinmeyen pik yüksekliği}}{\text{Standardın pik yüksekliği}}$$

$$H_B = \frac{\text{2. kromatogramdaki (bilinmeyen+bilinen)'in pik yüksekliği}}{\text{Standardın pik yüksekliği}}$$

$$H = H_B - H_A$$

$$M_x = \frac{M_1 \cdot H_A}{H}$$

H: Pik yüksekliği oranlarının farkı

M₁: İlave edilen referans standardın miktarı

M_x: Bilinmeyen miktarı

Farmasötik Preparatlarda Penisilin ve Sefalosporinlerin HPLC ile Miktar Tayini

Kolon: Ters faz, C-18 bağlı faz

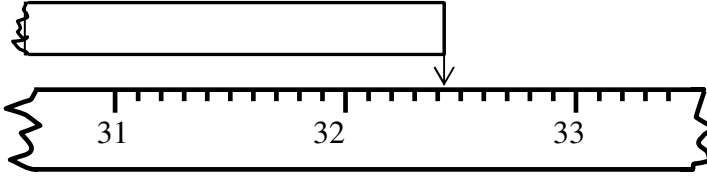
Hareketli faz: Metanol : Su

Dedektör: UV 254 nm

Yukarıda belirtilen koşullarda Penisilin ve Sefalosporin örneklerinin ayrılması ve kantitatif analizi gerçekleştirilir.

ANLAMLI SAYILAR

Ölçülen her nicelikte ölçü aracının duyarlılığına bağlı olarak bir miktar belirsizlik vardır. Bu verileri kullanarak yapılan matematiksel işlemlerin sonuçları da bir miktar belirsiz olur. Örneğin bir tahtanın boyunu milimetre ölçekli bir cetvelle ölçmek istersek yapmamız gereken tahtanın ucunu 0 çizgisine koyup diğer ucun hangi bölmeye geldiğini okumaktır. Burada tahtanın ucu tam milimetre çizgisi üzerine gelebileceği gibi iki çizgi arasındaki boşluğa gelme olasılığı da yüksektir. Bu durumda bir kişi bunu 324,4 mm bir başka kişi 324,3 mm veya 324,5 mm okuyabilir.



Ancak sonuç 324,42 mm olarak okunamaz. Burada dikkat edilmesi gereken nokta, virgülden sonraki değer ancak tahmin edilirken virgülden sonra ikinci basamağın okunması yanlıştır.

Anlamli rakamlar, bir ölçmeyle bulunan sayının kesin olarak okunan rakamlarıyla hatalı olan ilk rakamından meydana gelir.

16,4 → 3 anlamlı rakamdır, gerçek değer 16,3 ile 16,5 arasındadır.

16,384 → 5 anlamlı rakamdır, gerçek değer 16,383 ile 16,385 arasında yer alır.

Buna göre, anlamlı sayıları belirlerken aşağıdaki kurallara dikkat edilir:

1) Sıfır hariç tüm anlamlı sayılar anlamlıdır.

1238 → 4

15,85 → 4

12 → 2 anlamlı rakam içerir.

2) İki anlamlı rakam arasındaki 0'lar anlamlıdır.

205 → 3

12008 → 5

605007 → 6 anlamlı rakam içerir.

3) Ondalık basamağındaki sayılar ve 0'lar anlamlıdır.

15.0 → 3

2.90 → 3

307.0 → 4 anlamlı rakam içerir.

4) Anlamlı sayının sağındaki 0'lar anlamsızdır.

120 → 2

79200 → 3

5060 → 3 anlamlı rakam içerir.

5) Anlamlı sayının solunda ve ondalık noktanın sağındaki 0'lar anlamsızdır (Bunların görevi sadece sayılardaki ondalıkları göstermektir).

0.0056 → 2

0.0156 → 3

0.0120 → 3 anlamlı rakam içerir.

Örnekler:

809 → 3

0.0809 → 3

8090 → 3

8090. → 4

0.8090 → 4

809.000 → 6

50 → 1 anlamlı rakam (ondalık basamağı yok). Sadece 5 kesin olarak okunabilmektedir. Gerçek değer 45 ile 55 arasındadır. 5×10^1 şeklinde ifade edilir.

50. → 2 anlamlı rakam (ondalık basamak). "5" ve "0" anlamlıdır. Gerçek değer 49,5 ile 50,5 arasındadır. $5,0 \times 10^1$ şeklinde ifade edilir.

50.0 → 3 anlamlı rakam (ondalık basamak). "5" ve "0" lar anlamlıdır. Gerçek değer 49,95 ile 50,05 arasındadır. $5,00 \times 10^1$ şeklinde ifade edilir.

Anlamlı Sayılar ile İşlemler

Anlamlı sayılarla yapılan dört işlemde dikkat edilmesi gereken nokta cevaptaki ondalık basamakların sayısı işlemdeki ondalık basamağın en küçüğüne eşit olmalıdır.

Toplama kuralları

$$\begin{array}{ccccccc} 500,0 & + & 31,27 & = & \cancel{531,27} & \rightarrow & 531,3 \\ \downarrow & & \downarrow & & \downarrow & & \downarrow \\ \mathbf{4} & & \mathbf{4} & & \mathbf{5} & & \mathbf{4} \end{array}$$

500,0 dört, 31,27 de dört anlamlı rakam içerir. Ancak bulunan sonuç 531,27 ise beş anlamlı rakam içerir. Kurala göre sonuç dört anlamlı rakam içerecek şekilde yuvarlanmalıdır. Bu durumda sonuç 531,3 olmalıdır.

Çıkarma kuralları

$$\begin{array}{ccccccc} 58,925 & - & 18,2 & = & \cancel{40,725} & \rightarrow & 40,7 \\ \downarrow & & \downarrow & & \downarrow & & \downarrow \\ 5 & & 3 & & 5 & & 3 \end{array}$$

Çarpma kuralları

$$\begin{array}{ccccccc} 500 & \times & 4,2 & = & 2100 & \rightarrow & 2000 = 2 \times 10^3 \\ \downarrow & & \downarrow & & \downarrow & & \downarrow \\ 1 & & 2 & & 2 & & 1 \end{array}$$

İşlemden hesap makinesinden okunan değer 2100'dür. Ancak 500 bir anlamlı rakam olduğu için bulunan sonuç bir anlamlı rakam içerecek şekilde yuvarlatılır.

$$\begin{array}{ccccccc} 500. & \times & 4,2 & = & 2100 & = & 2,1 \times 10^3 \\ \downarrow & & \downarrow & & \downarrow & & \\ 3 & & 2 & & 2 & & \end{array}$$

Hesap makinesinden okunan değer yine 2100'dür. Ancak burada 500. üç anlamlı rakam içermesine rağmen 4,2 iki anlamlı rakam içermektedir. Bulunan sonuç da iki anlamlı rakam içerdiği için değer olduğu gibi bırakılır.

Bölme kuralları

$$\begin{array}{ccccccc} 4 & \leftarrow & \frac{100,0}{15} & = & 6,666... & \rightarrow & 6,7 \\ 2 & \leftarrow & 15 & & & & \downarrow \\ & & & & & & 2 \end{array}$$

Logaritma-Antilogaritma

Bir sayının logaritması alındığında bulunan sonuçta virgülün solundaki kısım "karakteristik", sağındaki kısım ise "mantis" adını alır.

$$\log 339 = \boxed{2} , \boxed{530}$$

$\downarrow \qquad \downarrow$
Karakteristik Mantis

Anlamlı sayılarla yapılan logaritmik işlemlerde, anlamlı sayının logaritmik değerinin mantisi, sayının anlamlı rakamı kadar anlamlı rakam içermelidir.

Örnek olarak en çok logaritmik değeri asit-baz çözeltilerinin pH'ını bulurken kullanıyoruz. Buna göre H^+ derişimi $4,29 \times 10^{-5}$ M olan bir çözeltilinin pH'ını hesaplarken,

$$[H^+] = 4,29 \times 10^{-5} \quad pH = -\log (4,29 \times 10^{-5}) = 4,3675427 \rightarrow 4,368 \text{ olmalıdır.}$$

Antilogaritmik işlemlerde ise antilogaritması alındıktan sonra bulunan sayı logaritmik değerin mantisindeki anlamlı rakam kadar anlamlı rakam içermelidir.

Benzer şekilde örneklersek pH'ı 8,72 olan bir çözeltilinin H^+ derişimini bulmak için,

$$pH = 8,72 \quad \text{Antilog}(-8,72) = 10^{-8,72} = 1,9054607 \times 10^{-9} \rightarrow 1,9 \times 10^{-9} \text{ şeklinde hesaplanır.}$$

Yuvarlama Kuralları

1) Eğer yuvarlatılacak basamağın sağındaki sayı 5' ten küçükse sayı olduğu gibi bırakılır.

$$1,743 \rightarrow 1,7$$

2) 5' ten büyükse bir üst rakama yuvarlanır.

$$1,5449 \rightarrow 1,545$$

3) Eğer 5 ise

a) 5'in solundaki sayı tek rakam ise bir arttırılır.

$$1,875 \rightarrow 1,88$$

b) 5'in solundaki sayı çift rakam ise olduğu gibi bırakılır.

$$2,345 \rightarrow 2,34$$

KAYNAKLAR

1. Aletli Analiz Deneyleri, H.Ü. Eczacılık Fakültesi Analitik Kimya Anabilim Dalı, Ankara, 1992.
2. Demir, M., Analitik Kimya Uygulaması (Nitel Analiz Laboratuvar Kitabı) Milli Eğitim Basımevi, İstanbul, 1985.
3. Ergenç, N., Gürsoy, A., Ateş, O., İlaçların Tanınması ve Kantitatif Tayini, İlk Gençlik Basımevi, İstanbul, 1989.
4. Gündüz, T., Kantitatif Analiz Laboratuvar Kitabı, Ankara Üniversitesi Basımevi, Ankara, 1974.
5. Gündüz, T., Enstrümental Analiz, Ankara Üniversitesi Basımevi, Ankara, 1988.
6. Kennedy, John H., Analytical Chemistry Practice, Harcourt Brace Jovanovich Publishers, San Diego, 1984.
7. Sener, B., Orbey, M.T., Temizer, A., Modern Analiz Yöntemleri, Seldem Ofset, Ankara, 1986.
8. Tulus, M.R., Kantitatif Kimyasal Analiz, Şirketi Mürettibiye Basımevi, İstanbul, 1971.
9. Ulusoy, E., Başer, İ., Sistemantik Analitik Kimya, Fatih Yayınevi Matbaası, İstanbul, 1982.
10. Skoog, D.A., West, D.M., Holler, F.J. Analitik Kimya Temelleri II.Cilt, Bilim Yayıncılık, Ankara, 1999. (Çeviri Editörleri: Kılıç, E., Köseoğlu, F.)
11. Yıldız, A., Genç, Ö., Enstrümantal Analiz, Hacettepe Üniversitesi Yayınları A-64, Ankara, 1993.
12. Zeren, M. A., Kimyacılar için Matematik, Birsan Yayınevi, İstanbul, 1997.
13. Gündüz, T., Kimyacılar için İstatistik, Gazi Büro Kitabevi, Ankara, 1998.