

Absorplamayan Türlerle İlgili Uygulamalar

Işın absorplamayan türler, bazı organik ve inorganik ligandlarla kompleks vererek ultraviyole veya görünür bölgede kuvvetle absorplayan ürünler oluştururlar.

Çok sayıda kompleksleştirici madde, inorganik türlerin tayininde uygulama bulur. Bu alanda tipik inorganik reaktifler;

demir, kobalt ve molibden için tiyosiyanat iyonu;
titan, vanadyum ve krom için hidrojen peroksitin anyonu;
bizmut, palladyum ve tellür için iyodür anyonudur.

Bunlara örnek, demir tayini için o-fenantrolin, nikel için dimetilglioksim, bakır için dietilditiyokarbamat ve kurşun için difenilditiyokarbazon gibi ligandlar verilebilir.

Absorbansı Etkileyen Değişkenler

Bir maddenin absorpsiyon spektrumunu etkileyen başlıca değişkenler çözücünün cinsi, çözelti pH' sı, sıcaklık, elektrolit derişimi ve bozucu maddelerin varlığıdır.

Bu değişkenlerin etkileri bilinmelidir ve analiz koşulları öyle seçilmelidir ki, absorbans, bunların büyüklüklerindeki ufak ve kontrol edilmeyen değişmelerden ciddi olarak etkilenmesin.

Absorbans ile derişim arasındaki bağıntının tayini

Analize uygun koşullara karar verdikten sonra, numunelerden beklenen derişim aralığını içine alacak biçimde bir seri standart çözeltiden bir kalibrasyon eğrisi hazırlamak gerekir.

Absorplayan Maddelerin Karışımlarının Analizi

Bir çözeltilin verilen bir dalga boyundaki toplam absorbansı, çözeltide var olan bileşenlerin bireysel absorbansları toplamına eşittir.

Spektrofotometrik Titrasyonlar

Daha seyreltik analit derişimlerinde, birden fazla ölçüm sonucunda kantitatif ölçümler yapılır. Tepkime tamlığının düşük olduğu çiftlerin titrasyonu için de uygundur.

A+T \rightleftharpoons Ü tepkimesi için Analitin, Titrantın ve Ürünün spektrofotometrik olarak aktif olduğu yani absorpsiyon yaptığı durumlarda titrasyon yapılır ve Dönüm noktası belirlenir.

Komplekslerin Spektrofotometrik İncelenmesi

Sürekli değişme yöntemi (Job Yöntemi)

Spektrofotometrik ölçümlerle ışığı absorplayan bir geçiş metali iyonu kompleksindeki, metal / ligand oranı, yani kompleksin stokiyometrisi belirlenebilir. Metal iyonu ile ligand arasında tek bir kompleksin oluştuğunu ve seçilen dalgaboyunda sadece bu kompleksin ışığı absorpladığını düşünelim. Bu yöntemde ligand derişimi CL ile metal iyonu derişiminin CM toplamının, $CT = CL + CM$ sabit tutulduğu bir dizi çözelti hazırlanır ve her bir çözeltiyle kompleksin absorbansı ölçülür. Bu absorbans değerleri metal iyonunun veya ligandın mol kesrine X, karşı grafiğe geçirilir.

Elde edilen eğrilerin yükselen ve alçalan kısımların uzatılması ile oluşturulan iki doğru parçası kesiştirilir. Kesim noktasına karşı gelen mol kesirlerinin oranı, XM/XL kompleksin formülünde bulunan metal iyonu/ ligand oranını verir. Bu değer 0,5 ise ML, 0.33 ise ML₂ 0,25 ise ML₃ 0,20 ise ML₄ kompleksi söz konusudur.

Elde edilen grafikte, özellikle stokiyometrik orana yakın olan yerlerde gözlenen doğrusallıktan sapmalar, $ML = M + L$ kompleks dengesinde, bir miktar kompleksin bozunmasından ve ışığı absorplayan ML türü yerine ışığı absorplamayan M ve L türlerinin oluşmasından kaynaklanır.

Bu sapma miktarının ölçülmesi ile kompleksin denge sabiti hesaplanabilir.

Metal iyonu/ ligand oranının bire eşit olduğu ML türü bir kompleks için elde edilen ve Şekilde görülen türden bir eğride herhangi bir mol kesri X değerinde ölçülen değeri ile doğru üzerinde bu noktaya karşı gelen teorik At değerinin oranı eşitliği ile belirlenir. Burada C değeri için metal iyonu veya ligandın hangisi küçükse ona ait değerler kullanılır. Bunun nedeni kompleksin ancak ortamda daha az bulunan tür kadar oluşabilmesidir