

## OPTİK VE SPEKTROSKOPİK YÖNTEMLER:

a. Refraktometri: Işığın farklı ortamlarda kırılması esasına dayanır.

Işık saydam bir ortamdan diğer saydam bir ortama geçerken yolundan sapar, bu olaya ışığın kırınımı olayı denir. Işığın kırınımı ortamların yoğunluğu ile değişir. İşte bu olaydan yararlanılarak yapılan konsantrasyon belirlemelerine refraktometri, bu amaçla kullanılan aletlere de refraktometre denir.

Işık az yoğun ortamdan çok yoğun ortama geçerken normaline yaklaşarak kırılır. Işığın geliş açısı  $\alpha$ , kırılma açısı  $\beta$  ise;

$$\sin \alpha / \sin \beta = n$$

oranına,  $n$ , ışığın kırılma katsayısı (= refraktif indisi) denir. Kırılma indisi aslında ışığın bir ortamdaki hızının diğer bir ortamdaki hızına oranıdır.

$$n = C(\text{boşlukta}) / C_1(\text{havada}) = 1,00029$$

görüldüğü gibi ışığın boşluktaki hızı havadaki hızından çok az farklıdır. Bundan dolayı hava için kırılma indisi 1 kabul edilebilir. Refraksiyon indekslerinde ışık daima havadan diğer bir ortama geçiyor kabul edilir. Bunun için de refraksiyon indisleri daima 1'den büyüktür.

Refraksiyon indisini etkileyen etmenler sabit tutularak her maddenin saf ve çözelti hallerinin belirli kırılma katsayıları bulunur. Önce bir çalışma eğrisi çizilir, sonra da bu eğriden yararlanılarak bileşimi bilinmeyen karışımın kırılma katsayısı ölçülmek suretiyle bileşimi belirlenir.

Kırılma katsayısı hem ışığın dalga boyuna ve hem de ortam sıcaklığına bağlı olarak değişir. Bu bakımdan kırılma katsayısı verilirken, bu katsayının ışığın hangi dalga boyunda ve kaç °C'de ölçüldüğü bildirilmektedir. Örneğin,  $n_{D20}$  ifadesi, 20°C sıcaklıkta ve sodyumun sarı ışığında ( $589,3 \text{ nm} = 6 \times 10^{-5} \text{ cm}$  dalga uzunluklu sodyum ışığının D hattında) ölçüm yapıldığını ifade eder. Kırılma katsayısı sıcaklığın artması ile düşer, azalması ile yükselir. Bu bakımdan belli sıcaklıklarda ölçüm yapıldığı zaman, eğer sıcaklık bir miktar sapsa, düzeltme etmeni kullanılarak gerçek kırılma katsayısı belirlenir. Ancak bu sapma miktarının +5°C'yi aşmaması gerekir.

$$F = 0,00035$$

$t_1$  (ölçümün yapıldığı sıcaklık derecesi) >  $t$  (ölçümün yapılması gerekli sıcaklık derecesi) ise

$$n_t = n_{t_1} + (t_1 - t) \times F$$

$t_1 < t$  ise  $n_t = n_{t_1} - (t - t_1) \times F$  olur.

Yöntemin Prensipleri

İçerisinde çözülmüş madde içeren çözeltilerde, ışık, yoğunluğu farklı ortamlardan birinden diğerine geçerken kırılır. Işığın kırılması, suda çözülmüş maddenin karakteristik özelliğidir ve onun konsantrasyonunun ölçüsüdür. Refraktometrenin kuru madde skalası 20 °C'daki saf sakkaroz çözeltisine göre ayarlanmıştır.

b. Polarimetri: Optikçe aktif maddelerin polarize ışığı çevirmeleri esasına dayanır.

POLARİMETRİ Asimetrik karbon atomunda, karbona bağlı grupların hepsi birbirinden farklıdır.  $H - C = O$   $OH - C - H$   $CH OH$  2 Asimetrik karbon atomuna bağlı bileşik aynı zamanda optikçe aktiftir. Optikçe aktiflik, bir cismin polarize ışığı kendi düzleminden saptırma kabiliyetidir. Eğer bir karbonhidratta asimetrik karbon atomu varsa, polarize ışık düzlemini sağa ya da sola çevirir. Saat yönünde çevirirse (+), tersine çevirirse (-) şeklinde gösterilir . Gıda sanayinde optikçe aktiflik şekerlerin tanımlanmasında ve tayininde kullanılır. D-Glukoz polarize ışığı sola çevirirse D- (-)-Glukoz şeklinde, sağa çevirirse D-(+)-Glukoz şeklinde gösterilir. Bir şekerin (+) ve (-) formundan eşit oranda alıp karıştırırsak, ışık ne sağa ne de sola çevrilir. Böyle karışımlara rasemik karışım denir. Spesifik (Özgül) Çevirme: mililitresinde 1 g aktif madde bulunan çözeltinin, 1 dm uzunluğundaki tüpte ölçülen çevirme açısı olarak tanımlanır. Her aktif maddenin kendine has çevirme derecesi vardır. Polarize ışığı çevirme gücü, çözeltinin konsantrasyonu ile ilgilidir.  $[\alpha]_D^{20} = a \times 100 / L \times C$   $\alpha$  : spesifik çevirme derecesi a : okunan çevirme açısı L : tüp uzunluğu (dm) C : konsantrasyon (g/ 100 ml) 20: çözelti sıcaklığı D : ışık kaynağının sodyum olduğunu (sodyum lambası) gösterir Bazı şekerlerin özgül çevirme dereceleri: D-Glukoz: +52,5 Sakkaroz: +63,3 Laktoz: +512,5 Maltoz: + 136,8 D-Fruktoz: -92,3 Örnek bir şeker kamışı çözeltisinin polarimetrede okunan çevirme açısı + 13,41'dir. Spesifik çevirme açısı +66,5 derecedir. Tüp uzunluğu 2 dm olduğuna göre, çözeltinin konsantrasyonu nedir?

Numunenin ölçülmesi Numune tüpe doldurulur. Tüp hazneye yerleştirilir. Cihazın okülerinden bakıldığında, üçe bölünmüş daire şeklinde bir fon görülmektedir. Ya ortası karanlık kenarları aydınlık ya da tam tersi bir durum gözlenmektedir. Altaki çevirme düğmesi yardımıyla, daire aydınlık konuma getirilene kadar ayarlama yapılır. Tam bu esnada skaladaki rakam okunur.

c. Atomik absorpsiyon: Buhar fazındaki maddelerin elektromanyetik ışımayı absorplaması esasına dayanır.

Atomik absorpsiyon spektrometri (AAS), elementlerin derişimlerini ölçen bir tekli element tekniğidir. Temel durum atomları hava/asetilen veya azot-oksit/asetilen alevi ile üretilmektedir. Ölçülen elemente özel kullanılan oyuklu katot lambasından yayılan ışınım mevcut alevden geçirilerek parçalı katı hal dedektör tarafından ölçülür. Analizi yapılacak örnek aleve gönderilir, örneğin içinde ilgili element mevcutsa, lambadan gelen ışınımın absorplar ve böylece ışınımın şiddeti azalır. Absorplanan ışınım miktarı örneğin içinde bulunan elementin derişimiyle doğrudan bağlantılıdır.

Atomik Absorbsiyon Spektroskopisi (AAS), gaz halindeki ve temel enerji düzeyinde bulunan atomların, UV ve görünür bölgedeki ışığı absorblaması ilkesine dayanır. Işıma şiddetindeki azalma ortamda absorpsiyon yapan elementin derişimi ile doğru orantılıdır. Atomik absorpsiyon spektroskopisinde metallerin çoğu ile az sayıda ametal analiz edilir. Atomik absorpsiyon spektroskopisinde element, elementel hale dönüştürüldükten sonra buharlaştırılır ve kaynaktan gelen ışın demetine maruz bırakılır.

Aynı elementin ışın kaynağından gelen ışınları absorplar. Sulu numune bir alev içine yükseltgen gaz karışımı ile püskürtülür. AAS' nin temel çalışma prensibi gaz halindeki atomların ışığı absorplaması ilkesine dayandığı için hazırlanan çözeltinin gaz halindeki atomlarına dönüştürecek bir atomlaştırıcıya ihtiyaç duyulmaktadır. Birimizdeki AAS grafit yakma sistemine sahiptir.

Elektrotermal atomlaştırıcı olarak grafit fırın adı verilen 2-3 cm uzunluğunda 1 cm iç çapındaki tüp kullanılır. Bu tüpün her iki yanına bağlanmış direnç telleri ile ısıtma yapılır. Fırın elektriksel dirençle 3000 °C' ye kadar istenirse kademeli olarak ısıtılabilir. Alevli sistemlere göre daha pahalı fakat daha avantajlıdır. Özellikle ağır metal elementlerinin analizinde ppb düzeyine kadar inebildikleri için daha fazla tercih edilmektedir.

Atomik absorpsiyon spektrofotometresi, elementel analizlerde kullanılan önemli bir araçtır. Örnekteki aranan elementler, o elemente has dalga boyundaki ışığı soğurması yardımıyla bulunmaktadır. Katot lambada, aranan elementin dalga boyu genelde elementin kendisinin uyarılması ile elde edildiği için, örnekteki miktarlar için keskin sonuçlar verebilmektedir. Genellikle metaller için kullanılır.

AAS kimyasal işlem laboratuvar analizlerinde kullanıldığı gibi, günlük hayatta su kirliliği, toprak kirliliği ve hava kirliliği oluşturan elementlerin limit miktarları doğrultusunda uyumluluk analizleri için de kullanılmaktadır.

