

Enstrümental Analize Giriş

Doç. Dr. Şebnem BUDAK



Bir analiz için uygulanacak analiz metodu madde miktarına bağlı olarak değişir.



50 mg < x *makro analiz,*
10 < x < 50 mg *yarı-mikro analiz,*
1 < x < 10 mg *mikro analiz,*
0,001 < x < 1 mg *ultra-mikro analiz*
0,001 mg < x *sub-mikro analiz*

denir.

Mikro, ultra-mikro ve sub-mikro analizlere bilimsel çalışmalarında başvurulur

Analitik Kimya Nedir?

***Analitik Kimya* veya farklı maddeleri tanıma ve onların bileşenlerini tayin etme sanatı, bilimin uygulamaları arasında göze çarpan bir yer alır, çünkü kimyasal proseslerin bilimsel veya teknik amaçlar için kullanıldığı her yerde karşılaşılan sorulara cevap verebilmemizi sağlar. Onun en büyük önemi, kimya tarihinin ilk zamanlarından beri devamlı gelişmesinden kaynaklanır ve analitik kimya biliminin bütün dallarına yayılan kantitatif çalışmaların büyük bir kısmını oluşturur.**



Friedrich Wilhelm Ostwald

Analitik kimya, ayırma, teşhis ve bir madde numunesindeki bileşenlerin bağıl miktarlarının tayinleriyle ilgilidir.

1- (Gıdada, toprakta, suda, matrikste...)

Ne var?

Kalitatif (Nitel) analiz

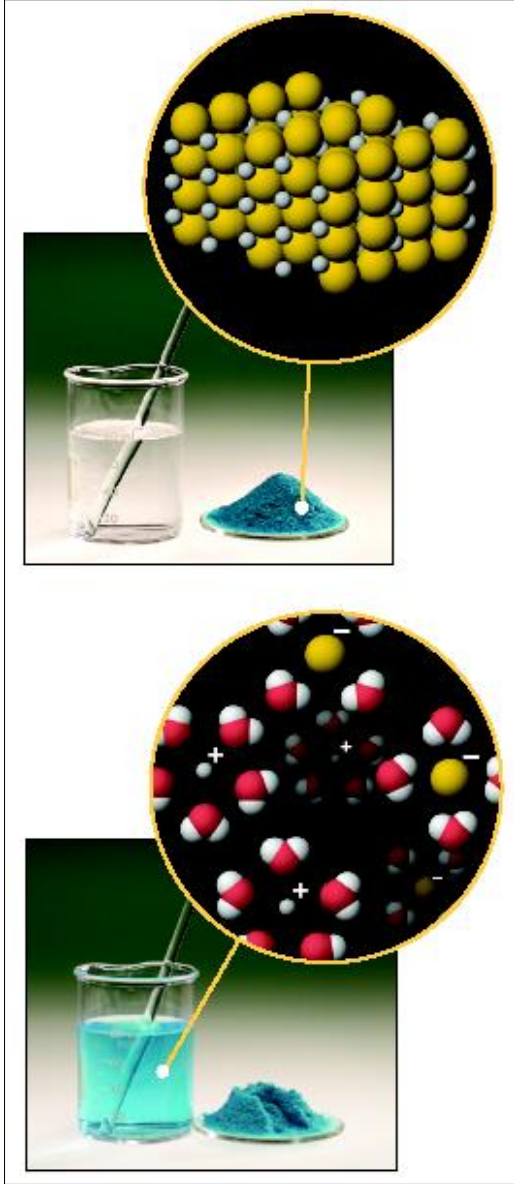
2- *Ne kadar var?* → Kantitatif (Nisel) analiz

Kalitatif analiz; Numunedeki türlerin kimyasal olarak belirlenmesi

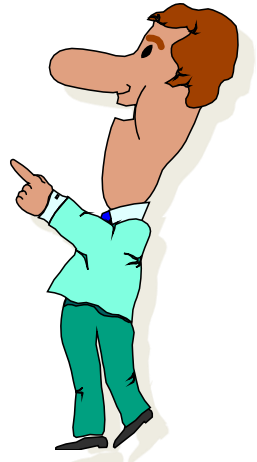
Kantitatif analiz; bir veya daha fazla türün veya analitin bağıl miktarını sayısal olarak belirlenmesi

Analit; Bir numunenin tayin edilecek bileşenine analit denir.

Çözeltiler ve Derişim

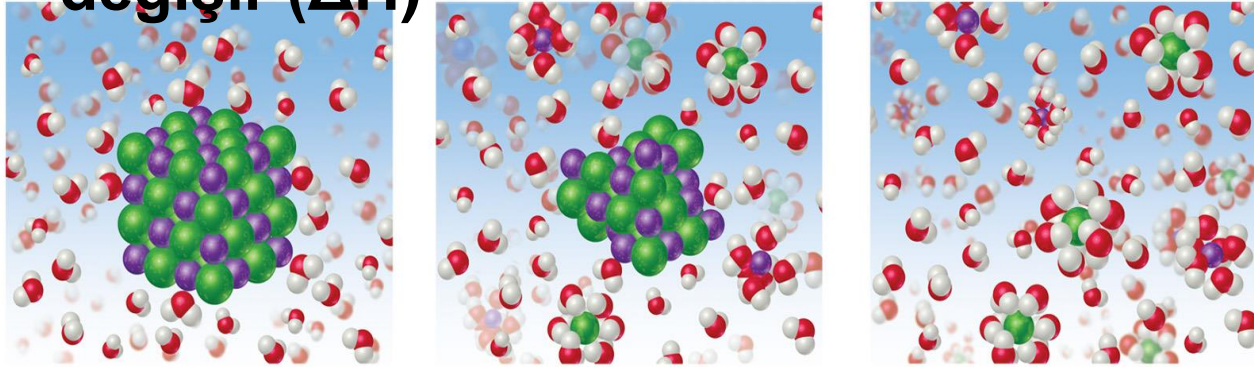


- Çözücü, Çözünen, Çözünme
- Homojen- Heterojen Çözeltiler
- Süspansiyon, Kolloid



Çözeltiler Nasıl Oluşur ?

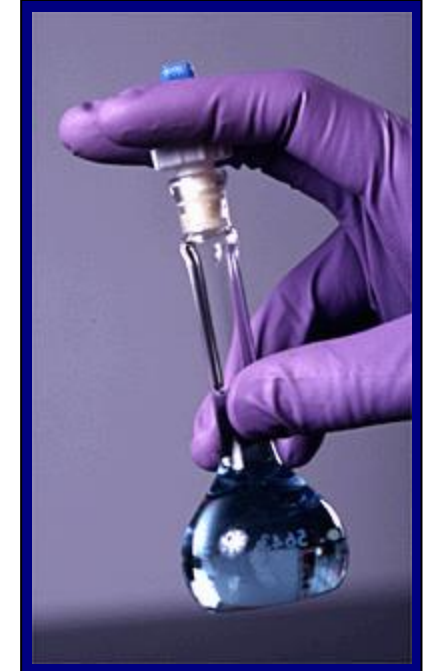
1. Çözücü molekülleri yüzeydeki iyonlara etki eder
2. Herbir iyon çözücü molekülleri ile sarılır
3. Çözünen molekülleri ayrılırken entalpi değişir (ΔH)



İyonik katının suda çözünmesi

Çözeltilerdeki dağılma ortamında **çözücü** veya **çözen**, dağılan maddeye de **çözünen** denir.

Çözünen maddenin çözücü içinde dağılma olayına **çözünme** denir.



Birbiri içinde tam olarak karışabilen, her noktası aynı dağılım gösteren , tek fazlı karışımlara **homojen karışımlar**, her noktası aynı dağılımı gösteremeyen iki fazlı karışımlara da **heterojen karışımlar** denir



- Yemek tuzu-su çözeltilisinde, yemek tuzunun suda dağılması olayı çözünme, yemek tuzu çözünen, su ise çözücüdür.
- Bazen, bir çözeltilide fazla miktarda bulunan “çözücü” öteki ise “ çözünen” olarak tanımlanır
- Böyle bir tanımlama genel olarak doğru ise de çoğu zaman değildir.
- Örneğin derişik sülfirik asit içinde az miktarda eklendiğinde çözücü H_2SO_4 , çözünen su değil
- Çözen su çözünen ise H_2SO_4 dir.



- Bütün maddeler bir çözücü ile çözelti meydana getirmezler. Örneğin tebeşir tozları su ile karıştırılırsa çözelti meydana gelmez, tozlar suda asılı olarak kalır.
- Bu şekilde heterojen iki fazlı karışımlara **süspansiyon** denir.
- Süspansiyon bir çözelti değildir.
- Fazların yoğunlukları farklı olduğundan birbirinden kolaylıkla ayrılabilir.



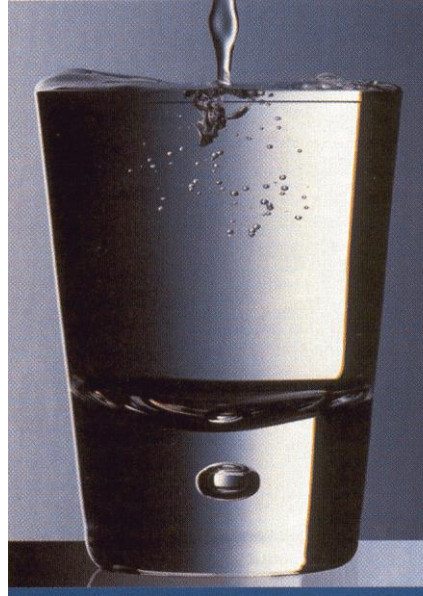
- Bazı karışımlarda çözünen madde çözeltilerde olduğu gibi molekül veya iyon düzeyinde birbirinen ayrılmaz, ancak parçacıklar süspansiyondaki kadar değildir.
- Bu tür karışımlara *Kolloid* denir.
- Kolloidler de çözelti değildirler
- Kolloidlere dışardan bakıldığına tek fazlı homojen karışımlar gibidir.
- Fazlar fiziksel yollarla birbirinden ayrılmazlar. Ancak mikroskopik inceleme ile fazlar fark edilebilir.



Çözelti Türleri

Çözeltiler içerdikleri çözünen miktarına göre genel olarak

- **Doymamış,**
- **Doymuş,**
- **Aşırı doymuş çözeltiler**

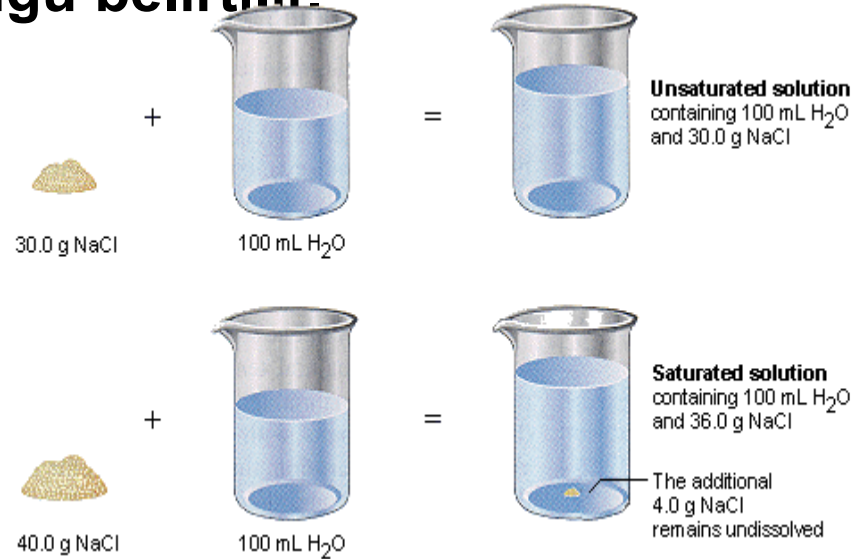


Çözücünün çözebileceğinden daha az madde içeren çözeltilere *doymamış çözeltiler* denir.

- Analitik kimyayı daha çok bu tür çözeltiler ilgilendirir.**
- Bu çözeltiler derişim birimlerinden başka çok seyreltik, seyreltik veya derişik şekilde de tanımlanır.**
- Ancak bu nitel bir tanımlamadır. Yani derişikliğin veya seyreltikliğin sınırı belli değildir.**

! Çözücünün belli hacminde ancak belli miktarda madde çözünebilir. Fazlası çözünmeden kalır. Bu şekilde hazırlanmış çözeltilere *doymuş çözeltiler* denir.

! Çözünme sıcaklığa bağlı olduğundan hangi sıcaklık için geçerli olduğu belirtilir.



Bazı hallerde ise doymuş çözeltilerde çözeltilerin sıcaklığını artırarak daha fazla madde çözünmesi sağlanabilir.

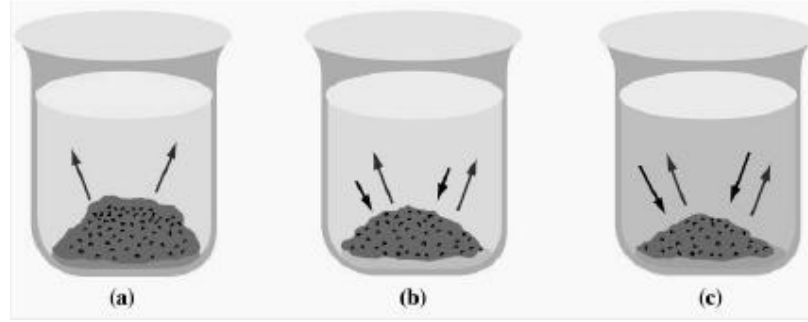
Bu çözeltiler soğutulduğunda fazladan çözünen kısım çözeltilerde kalabilir.

Bu şekilde hazırlanmış çözeltilere *aşırı doymuş* çözeltiler denir.



Bu çözeltilerinin doygunluğunun korunabilmesi için içinde katı safsızlığın bulunmaması ve sarsıntısız bir şekilde soğutulması gerekir.

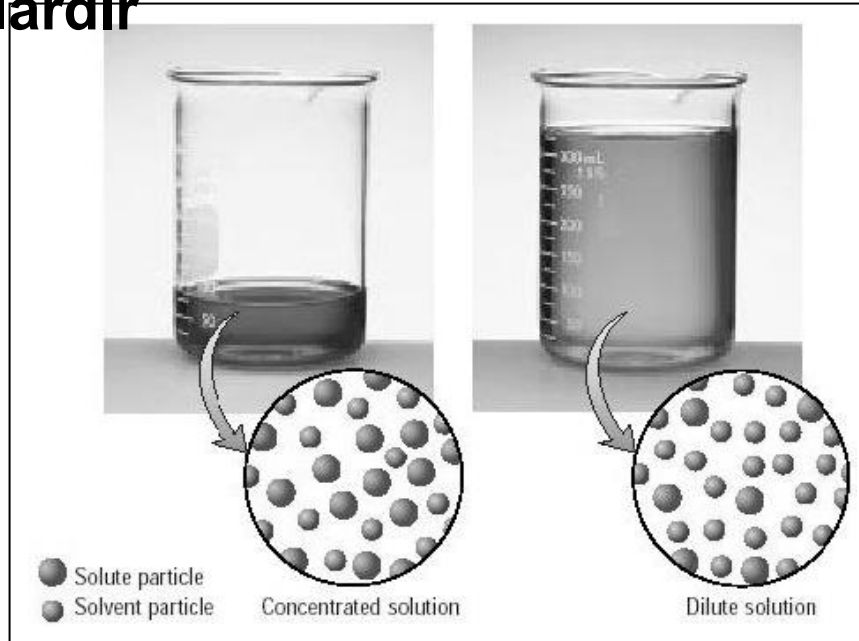
Aksi halde zorlama ile çözünen fazla madde kristallenerek

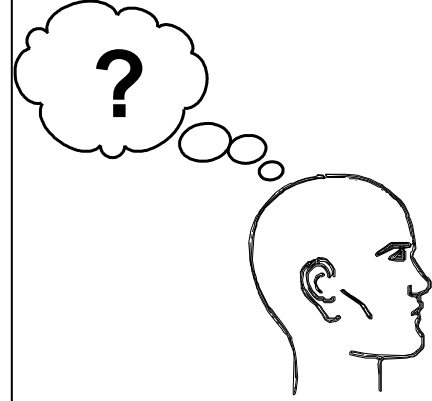


- a) Çözünen madde çözünür**
b) Daha fazla madde çözünüyor ancak bir kısmı kristallenir
c) Çözelti doymun denge haline geliyor

Derişik çözeltiler çok miktarda çözünen içeren karışımlardır

Seyreltik Çözeltiler çok miktarda çözücü içeren karışımlardır





Doymuş-doymamış, derişik seyreltik şeklindeki ifadeler konsantrasyonla ilgili **kalitatif** bilgi verir

Kantitatif bilgi için derişim birimlerinden yararlanılır.

- * Formalite
- * Molarite
- * Molalite
- * Normalite
- * Mol kesri
- * Yüzde
- * Milyonda (ppm)
- * Milyarda (ppb)

Formalite

$$F = \frac{\text{çözünenin formül gram sayısı}}{\text{çözeltinin hacmi (L)}}$$

Bir litre çözücüde çözünen maddenin formül gram sayısıdır. F harfi ile gösterilir.

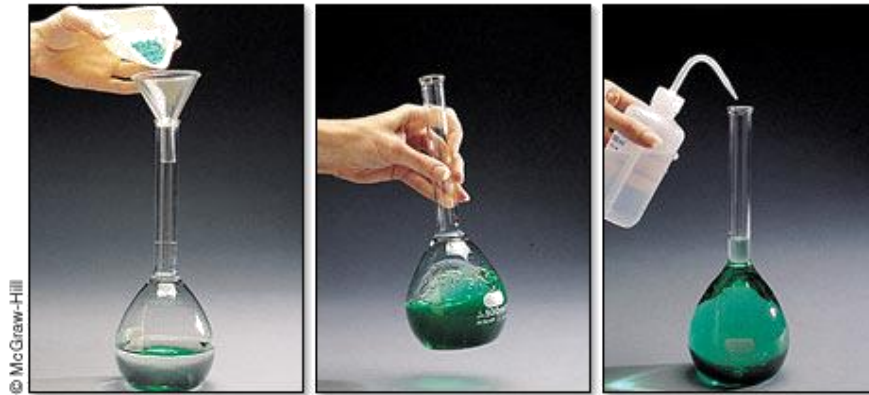
Örneğin 1 F NaCl 58,5 g NaCl içerir



Molarite (molar konsatrasyon)

Bir X kimyasal türünün bir çözeltideki molar kansantrasyonu (C_x), bu türün 1 litre çözeltideki mol sayısıdır.

$$C_x = \frac{\text{Çözünenin mol sayısı}}{\text{Çözeltinin hacmi (L)}} = \frac{\text{çözünenin mmol sayısı}}{\text{çözeltinin hacmi (mL)}}$$



$$\text{Molarity (M)} = \frac{\text{moles of solute}}{\text{L solution}}$$

! Molarite, en çok kullanılan ve hazırlanması en kolay olan derişim birimlerinden biri olmakla birlikte en önemli dezavantajı sıcaklığa bağımlı oluşudur.

! Sıcaklık nedeniyle sıvı hacmindeki genleşme derişimi değiştirir.

! Bu nedenle çözelti hazırlandıktan sonra eğer ısınma olmuşsa oda sıcaklığına kadar soğutulması ve hacim kontrolünün yapılması gerekir.

Analitik molarite

Bir litre çözeltilerde bulunan çözünen maddenin bütün kimyasal türlerinin toplam mol sayısıdır. *Analitik molarite, bir çözeltinin nasıl hazırlanacağını belirten reçetedir*

Örneğin; Analitik konsantrasyonu 1,0 M olan bir sülfürik asit çözeltisini hazırlamak için 1,0 mol veya 98 g saf H_2SO_4 ü suda çözdükten sonra tam 1.0 L'ye tamamlamak gerekir

Denge veya Tür Molaritesi

Çözeltide belirli bir türün denge halindeki molar konsantrasyonunu ifade eder.

Bir türün molaritesini belirtmek için, o türün çözücüde çözünme özelliğinin bilinmesi gerekir.

Örneğin;

1,0 M olan çözeltideki H_2SO_4 ün molaritesi

0,0 M dır.

Çünkü sülfirik asit suda tamamen iyonlaşarak H_3O^+ ve ,

HSO_4^- , SO_4^{2-} iyonlarına dönüşür. Böyle bir çözeltide ;

$[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,00 \text{ M}$ $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,01 \text{ M}$

$[\text{HSO}_4^-] = 0,99 \text{ M}$ $[\text{SO}_4^{2-}] = 0,01 \text{ M}$

Molalite

1000g çözücüde çözünen maddenin mol sayısıdır.

$$m = \frac{\text{çözünen madde miktarı (mol)}}{\text{çözücü miktarı (kg)}}$$

! Molarite ve molalite arasında ki en önemli fark molalitede çözücü ve çözünen hacimlerinin bilinmesi ancak çözelti hacminin bilinmemesidir.

Normalite

1 litre çözültideki çözünen maddenin eşdeğerlik sayısı cinsinden ifadesidir.

$$N = \frac{\text{çözünen maddenin eşdeğerlik sayısı}}{\text{çözültinin hacmi (litre)}}$$

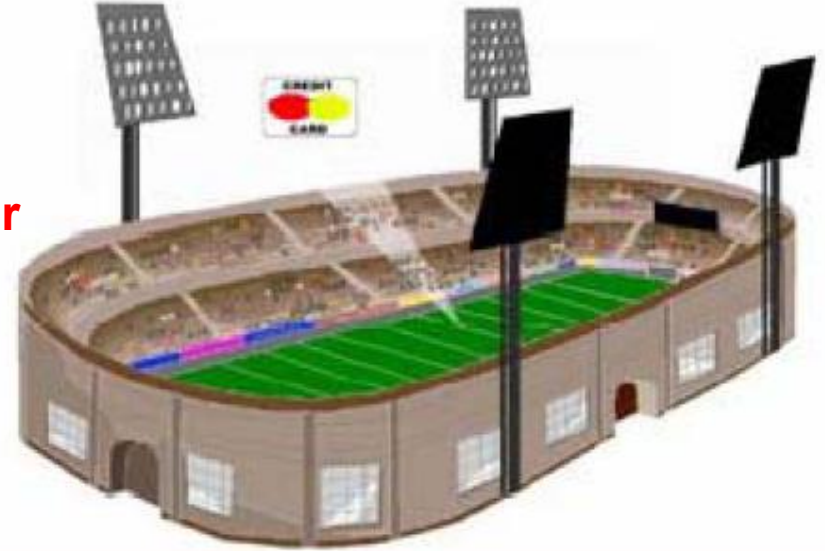
$$\text{Eşdeğerlik sayısı} = \frac{\text{çözünen madde (g)}}{\text{çözünen maddenin eşdeğer kütlesi}}$$

$$\text{Eşdeğer kütle} = \frac{\text{çözünen maddenin mol kütlesi}}{\text{çözünen maddenin etkin değeri}}$$

Milyonda bir Part per million (ppm)

'part-per-million' Nedir ?

Futbol sahası üzerinde yerde duran bir kredi kartı



$$\text{ppm} = \frac{\text{Çözünen } (\mu\text{g})}{\text{Çözelti (mL)}} = \frac{\text{Çözünen } (\mu\text{g})}{\text{Çözelti (g)}} = \frac{1}{10^6}$$



İsim	Prefix	Değer
giga	G	10⁹
mega	M	10⁶
kilo	k	10³
deci	d	10⁻¹
centi	c	10⁻²
milli	m	10⁻³
micro	μ	10⁻⁶
nano	n	10⁻⁹
pico	p	10⁻¹²
femto	f	10⁻¹⁵
atto	a	10⁻¹⁸

Yüzde çözeltiler

Çözeltinin 100 biriminde çözünen madde miktarına denir.

- **Ağırlıkça yüzde**
- **Hacimce yüzde**
- **Hacim - ağırlıkça yüzde**

$$\text{Ağırlıkça yüzde (w/w) \%} = \frac{\text{Çözünen maddenin kütlesi}}{\text{Çözeltinin toplam kütlesi}} \times 100$$

$$\text{Hacimce yüzde (v/v) \%} = \frac{\text{Çözünen maddenin hacmi}}{\text{Çözeltinin toplam hacmi}} \times 100$$

$$\text{Hacim-Ağırlıkça yüzde (m/w) \%} = \frac{\text{Çözünen maddenin kütlesi}}{\text{Çözeltinin toplam hacmi}} \times 100$$

Milyarda bir Part per billion (ppb)

$$\text{ppb} = \frac{\text{Çözünen (ng)}}{\text{Çözelti (mL)}} = \frac{\text{Çözünen (ng)}}{\text{Çözelti (g)}} = \frac{1}{10^9}$$



Çözeltilerin Deriřtirilmesi

Bir deriřtirme iřlemi için řu yol izlenmelidir:

- * Eldeki hazır çözeltide ne kadar çözünen madde saf olarak vardır, hesaplanır.
- * Hazırlanması istenen çözelti için ne kadar maddeye ihtiyaç olduğu hesaplanır.
- * Hesaplanan kadar madde ya doğrudan tartılıp çözeltiye eklenir veya derişik asitler gibi bir sıvı kullanılması gerekiyorsa, yoğunluk ve yüzde değerleri yardımıyla kaç mililitre madde alınması gerektiği hesaplanır ve hesaplanan kadar madde hazır çözeltiye eklenir.



Çözeltilerin Seyreltilmesi

- **Mevcut çözelti içinde ne kadar çözünen madde bulunduğu hesaplanır.**
- **Bu madde ile istenen derişimde kaç mililitrelik çözelti hazırlanabileceği hesaplanır.**
- * **Hesaplanan hacimden mevcut çözeltinin hacmi çıkarılarak eklenmesi gereken saf su miktarı bulunur ve bu, önceki çözeltinin üzerine eklenir.**
- * **Bu tür bir seyreltme işleminin yapılabilmesi için kullanılacak çözelti kabının hacmi şüphesiz, (2.) şıkta hesaplanan hacime eşit veya ondan büyük olmalıdır.**

Seyreltme öncesi Mol = Seyreltme sonrası Mol

Seyreltme Formülü =

$M_{\text{conc.}} \times V_{\text{conc}} = M_{\text{dil}} \times V_{\text{dil}}$

Bir Çözelti Nasıl Hazırlanır?

- 1- Hazırlanacak çözelti için doğru miktarda katı veya sıvı made balon jojeye konur
- 2- Balon jojenin 1/3'ü çözücü ile doldurulur.
- 3- Çözünen tamamen çözünene kadar karıştırılır
- 4- Kalibrasyon çizgisinin hemen alt kısmına kadar çözücü eklenir
- 5- Kapağı kapatılan balon joje birçok kez karıştırılır.



Çözelti Seyreltici Hacim Oranları

Seyreltik bir çözeltinin bileşimi, bazen daha derişik bir çözeltinin hacmi ve bu çözeltinin seyreltilmesinde kullanılan çözücünün hacmi cinsinden ifade edilir.

Birincisinin hacmi, ikincisinin “:” ile ayrılır.

Buna göre **1:4** HCl çözeltisi, derişik hidroklorik asitin her bir hacmi için 4 hacim su içerir.

Aynı şekilde $H_2O:ACN:MeOH$ (62:16:22)

Doygun Çözeltilerin Hazırlanması

Bileşikler, çözücülerde sonsuz miktarda çözünmezler

Nitel analitik kimya laboratuvarında çözücü olarak genellikle saf su kullanılır.

Bir bileşiğin suda ne kadar çözüneceği çözünürlük çarpımı değerleri veya çözünürlük eğrileri yardımıyla anlaşılabilir.

Laboratuvar çalışmaları sırasında zaman zaman doygun çözeltilerin kullanılması gerekecektir.

Böyle bir çözelti, pratik olarak şu şekilde hazırlanır.



- Kaç mililitrelik çözelti hazırlanacaksa bu kadar saf su bir kaba konur.
- Üzerine doygun çözeltisi hazırlanacak maddeden çok az miktarda, bir spatülün ucuyla eklenir ve kuvvetlice çalkalanıp çözülür.
- Daha sonra bir miktar daha eklenip çalkalanır.
- Bu şekilde kabın dibine çözülmeyen bileşik kalıncaya kadar işleme devam edilir.
- Doygun çözelti denildiğinde, aksi belirtilmedikçe soğuktaki doygun çözelti kastedilir.

Kristal Çözelti İçeren Tuzlar ile Çözelti Hazırlanması

Tuzdaki kristal suyunun hazırlanan çözeltiliye ne şekilde yansıtacağı, bunun eklenecek sudan çıkarılıp çıkarılamayacağı çoğunlukla merak edilir.

Hesaplama yapılırken kristal suyu ile birlikte mol kütlesi hesaplanır. Ve kristal suyu içermeyen tuzlarda olduğu gibi çözelti hazırlanır.

Molal ve yüzde derişimlerde çözelti hazırlanmasında ise tuzun içerdiği kristal suyunun hesaplamalarda dikkate alınması gerekir.

Çözeltilerin Özellikleri

Katı-Sıvı Çözeltilerinde,

- 1- Çözeltinin kaynama noktası saf çözücünün kaynama noktasından büyüktür.
- 2- Çözeltinin donma noktası saf çözücünden düşüktür.
- 3- Çözeltinin buhar basıncı saf çözücünün buhar basıncından düşüktür.
- 4- Çözeltinin öz kütlesi saf çözücünün öz kütlesinden büyüktür.
- 5- Bir çözeltiliye su eklenirse derişimi düşer, buhar basıncı artar, donma noktası yükselir. İletkenliği azalır

Çözünürlüğe Etki Eden Faktörler

1- Çözücü ve çözünenin cinsi

Her madde her maddede çözünmez.

Örneğin naftalin suda çözünmez fakat benzende çözünür.
“Benzer benzeri çözer”.

2- Sıcaklık

Katıların çözünürlüğü genelde ısı alıcı (endotermik) olduğu halde gazların çözünürlüğü ekzotermiktir.

3- Basınç

Basınç değişimi katıların çözünürlüğünü etkilemediği halde gazların çözünürlüğünü doğru orantılı olarak etkiler.

Örnek

250 ml 0,3 M HCl çözeltisi derişik HCl'den
(yoğunluğu 1,19 g/cm³ ve %37' lik), nasıl hazırlanır?

$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$$
$$M_{\text{HCl}} ? = \frac{1.19 \text{ g}}{1 \text{ mL}} \times \frac{37}{100} \times \frac{1 \text{ mol}}{36,46 \text{ g}} \times \frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}} = 12.08 \text{ M}$$

$$12.08 \times ? = 0.3 \times 0.25 \text{ L}$$

$$? = 0.0062 \text{ L} = 6,2 \text{ mL derişik HCl} + 243,8 \text{ mL H}_2\text{O}$$

Örnek

5 ppm 3 mL Kafein Nasıl hazırlanır?

M kafein :151g/mol

Seyreltme çözeltisi: MeOH

$$5 \text{ ppm} = \frac{5 \mu\text{g}}{\text{mL}} \times 3 \text{ mL} = 15 \mu\text{g} \rightarrow 3 \text{ mL}$$



Ara stok

$$100 \text{ ppm kafein} = \frac{10 \text{ mg kafein}}{100 \text{ mL MeOH}} \quad \frac{10000 \mu\text{g}}{100 \text{ mL}}$$

$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$$

$$100 \times ? = 5 \times 3$$

$$X = 150 \mu\text{L} \rightarrow 3 \text{ mL}$$