

## Mol oranı yöntemi

Bu yöntemde, ligand derişiminin değiştirildiği ve metal iyonu derişiminin sabit tutulduğu bir dizi çözelti hazırlanır. Bu çözeltilerin her biri ile ışığı sadece kompleksin absorplayacağı dalgaboyunda absorbans ölçülür. Bu değerler CL/CM oranına karşı grafiğe geçirildiğinde Şekilde görülen ve titrasyon grafiğine benzeyen bir grafik elde edilir. Bu eğride doğrusal kısımlar birbirine doğru uzatılarak kesiştirilir.

Kesim noktasındaki CL/CM oranı kompleksteki stokiyometrik orana eştirir. Kesim noktası civarındaki bir derişimde ölçülen Aö değeri ile aynı derişim değerinde doğru üzerinde okunan teorik At değeri kullanılarak kompleksin kararlılık sabiti hesaplanır.

## Kütle Spektrometresi

Duygu Bektaş

Özel bir düzenek kullanılarak pozitif yüklü parçacıklar meydana getirilmesi, bu parçacıkların m/e (kütle/elektron yükü) oranlarına göre ayrılmaları, belirlenmeleri ve bunlardan yararlanılarak örneğin teşhis edilmesi üzerine kurulmuş olan metotlar topluluğuna **kütle spektrometresi** denmektedir.

Kısaca kütle spektrometrisinin temel görevi; çeşitli iyonları oluşturmak ve bunları kütle/yük (m/z) değerine göre ayırıp, bağlı bolluklarını saptayarak molekölün yapısını tayin etmektir.

Kütle spektrometresi yönteminde, atom veya moleküllerden gaz fazında iyonlar oluşturulur ve bu iyonlar kütlelerine göre birbirinden ayrılarak kaydedilir. İyonların bağlı miktarlarının (kütle/yük) oranlarına göre çizilmiş grafiğine **kütle spektrumu** denir.

Kütle spektrometresi, analiz örneğinin yapısını aydınlatmada UV, IR spektrofotometreleri ve NMR spektrometresinden alınan verilerle bir arada değerlendirildiğinde molekölün parçaları ile moleköl ağırlığı hakkında bilgi veren bir yöntemdir.

Bir maddenin kütle spektrumunun elde edilebilmesi için bunun önce gaz fazına geçirilmesi ve daha sonra iyonlaştırılması gerekir. Örnek önce kütle spektrometresinin vakum altında tutulan giriş kısmına gönderilir ve madde gaz fazında değilse, ısıtılarak gaz fazına geçmesi sağlanır. Gaz haline getirilmiş maddenin molekülleri ince bir delikten difüzyon ile iyonlaşma bölgesine sızarlar.

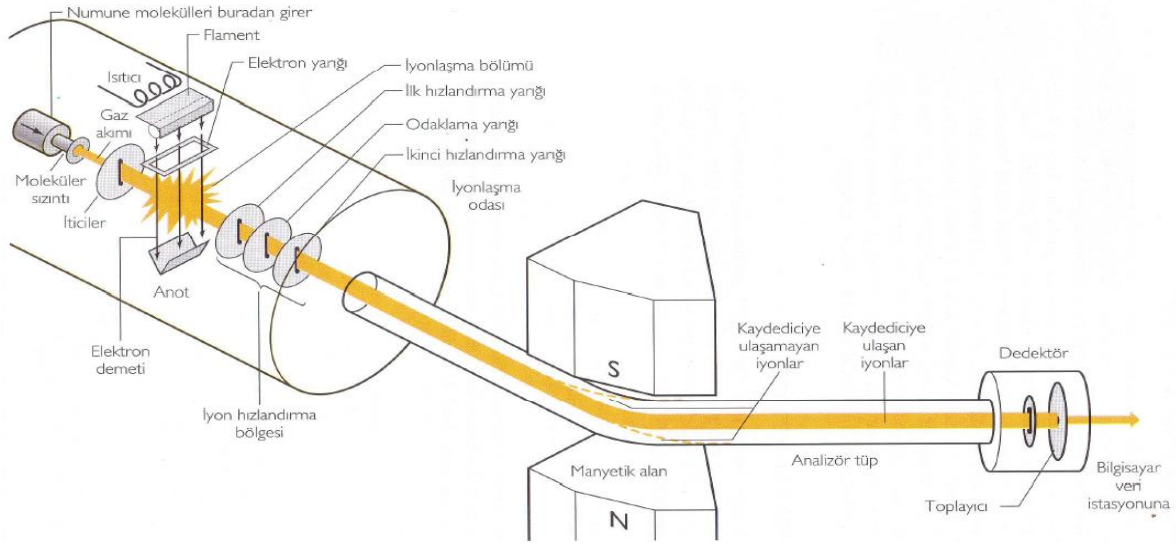
Örneğin ve uygulamanın türüne göre çeşitli iyonlaştırma yöntemleri uygulanır. En çok uygulanan iyonlaştırma yönteminde örnek, ısıtılmış bir flamandan yayılan ve elektrik alanından geçirilerek hızlandırılan 50-80 eV'luk bir enerjiye sahip elektron demetiyle bombardıman edilerek iyonlaştırılır.

Kütle spektrometresinde iyonlaştırma bölgesinde elde edilen iyonlar, elektrikle yüklü plakalara doğru çekilerek hızlandırılır ve kütle ayırıcısına gönderilir.

Yüklü iyonları ayırma şekillerine göre kütle spektrometreleri 3 türüdür.

- Manyetik alanlı spektrometreler
  - Tek odaklı spektrometre (yalnızca manyetik alan içerenler)
  - Çift odaklı spektrometre (manyetik alan ve elektriksel alan içerenler)
- Kuadropol kütle spektrometresi
- Uçuş zamanlı spektrometre (iyonların gaz fazda bir elektrottan diğerine gidiş süresinin m/e değeri ile orantılı olmasından yararlanır.)

Pratikte en çok kullanılan **tek odaklı spektrometredir.**



### Kütle spektrometresinin kısımları

1. **Numune kısmı (giriş kısmı)** : Bileşenlerinin, elektron, foton, iyon veya molekül bombardımanıya, gaz fazındaki iyonlara dönüştüğü iyon kaynağına, mikro miktarda numune göndermektedir. Alternatif olarak, iyonlaşma termal veya elektriksel enerjiyle sağlanabilir.
2. **İyon hızlandırma kısmı**: Bu kısımda meydana gelen iyonlar, cihaz içerisinde potansiyeli daha düşük kısma doğru hareket ederler. Bu kısımlara iyon tabancası da denmektedir. İyonların ilk ulaşacağı slitin potansiyeli, iyonların çıkacağı üçüncü slitin potansiyelinden daha yüksektir. Ortadaki slit genellikle oda slitidir iyonları derli toplu hale getirir.
3. **İyonları demetlere ayıran kısım**: Hızlandırma kısmından gelen iyonları, bir boru içinde hızla hareket ederek dairesel bir manyetik alana girerler. Manyetik alanın etkisiyle iyonlar m/e oranlarına ve hızlarına göre gruplara ayrılırlar. Bu kısma **manyetik sektör** de denilmektedir.
4. **Detektör**: Ayırma kısmından demetler halinde yola çıkan iyonlar slitten geçtikten sonra toplayıcıya gelirler. Toplayıcıya bağlı kaydedici kısımda demetleri m/e oranlarına göre kaydeder. Toplayıcıya ulaşan akım şiddeti 10<sup>-9</sup>-10<sup>-15</sup> amper civarında olduğundan bu kadar geniş aralıktaki şiddetleri kaydetmek güçtür. Bu nedenle bir kütle spektrometresinde farklı güçlendirici elektronik devreleri ve bunlara bağlı olarak da farklı güçte kaydediciler bulunmaktadır.

Kütle spektrometresinde iyonları algılamak üzere kullanılan dedektörlerin en basiti, Faraday kabıdır. Bu dedektörde bir iletken kap, spektrometrenin öteki kısımlarına göre negatif bir potansiyelde tutulur ve böylece bu kaba doğru çekilen pozitif yüklü iyonlar elektrik akımı oluştururlar.

Kütle spektrometresinde hem pozitif hem de negatif iyonlar incelenebilir, ancak pozitif iyonların incelenmesi daha yaygın bir uygulamadır.

Kütle spektrometresinde, belli koşullarda elde edilen ve parçalanma ürünlerini içeren kütle spektrumu aynı koşullarda elde edilmiş spektrumlarla karşılaştırılarak molekülün nitel analizi yapılır.

Kütle spektrumunda ölçülen en şiddetli pik, **temel pik** adını alır ve bu, parçalanma ürünleri içinde en kararlı iyon aittir. Öteki piklerin bağıl şiddetleri bu pike göre hesaplanır.

Kütle spektrometresinde gözlenen piklerin yüksekliği örnekte bulunan maddenin derişimi ile doğru orantılı olduğundan bu yöntem, nicel analiz amacıyla da kullanılır. Bu yöntemle nicel analiz, 10-9-10-6g gibi çok az örnek miktarı ile ve büyük bir duyarlılıkla yapılır.

Kütle spektrometresi ile, alkoloidler, terpenler, steroidler, ilaçlar, petrol ürünlerinin nitel ve nicel analizi yapılabilir. Yöntem, adli tıpta ve uyuşturucu madde analizinde sık kullanılır.

Gaz haline getirilmesi zor olan veya ısıtılınca bozunmaya uğrayan bileşiklerin kütle spektrometrik analizi için uygulanacak bir yöntem, bu bileşikleri belli moleküllerle tepkimeye sokarak uçucu özelliği olan ürünlere çevirmektir.