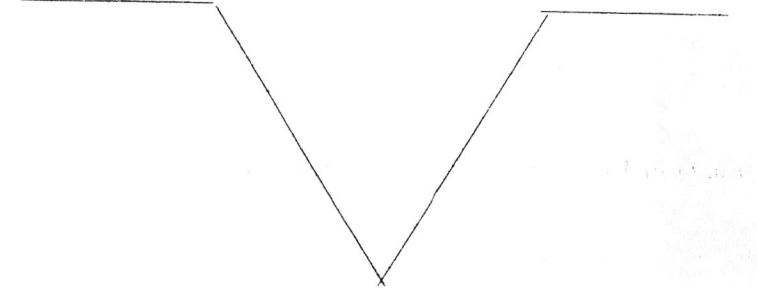




BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ YAYINLARI NO:0010
FEN EDEBİYAT FAKÜLTESİ YAYINLARI NO:002

NİCEL ANALİZ

LABORATUVAR KİTABI



Yrd.Doç.Dr.
Melek MERDİVAN

Yrd.Doç.Dr.
Nuri NAKİBOĞLU

Yrd.Doç.Dr.
Şahin SAVAŞÇI

Arş. Gör.
Sema BAĞDAT YAŞAR

Arş. Gör.
Soner ERGÜL.

Arş. Gör.
Derya KARA

Bu kitabın tüm hakları Balıkesir Üniversitesi'ne aittir.
Turkish copyrights of this book by Balıkesir University, 1999

ÖNSÖZ

Bu kitap üniversite düzeyinde analitik kimya nicel analiz laboratuvarında bir uygulama kitabı olarak kullanılması amacı ile hazırlanmıştır.

İlk bölümde nicel analiz basamakları, analitik amaçla kullanılan temel kimyasal işlemler, temel istatistik işlemleri, laboratuvarında güvenli çalışma ve kimyasal atıkların çevreye en uygun biçimde verilmesi için bilinmesi gereken genel kurallar açıklanmıştır. Bu bölümü asit-baz, çökelme, yükseltgenme-indirgenme ve kompleks oluşumu titrasyonlarını içeren volumetrik yöntemler izlemiştir. Bundan sonra gravimetrik analiz, gravimetrik titrimetri ve katı örneklerin analizi ile ilgili kısa bilgiler ve deneyler yer almıştır. Kitabın sonuna öğrencinin ders ve laboratuvar arasında bağlantı kurmasını sağlamak amacıyla, bir öğrenme modeli olarak önerilen V-diagramı eklenmiştir.

Kitabın deneysel içeriği analitik kimya laboratuvarlarında yıllardır uygulanan deneylerden seçilmiş, bunun yanında yöntemlerle ilgili çalışma problemleri yer almamıştır. Teknik İngilizce öğrenimine katkı amacı ile temel terimlerin İngilizce karşılıkları ilk geçtikleri yerde verilmiştir.

Deneyler, öğrenciye belirli bir laboratuvar disiplini, bilgi ve becerisi kazandırmak için adım adım ve kısa emir cümleleri şeklinde ayrıntılı olarak verilmiştir. Öğrenciden bu yöntemlere uymaları beklenecek, ancak neden ve niçin soruları ile deney aşamaları tartışılacaktır.

Kitabın basımını gerçekleştiren Balıkesir Üniversitesi Rektörlüğü'ne teşekkürümüzü sunarız.

CIP- Balıkesir Üniversitesi Merkez Kütüphanesi

Nicel analiz laboratuvar kitabı / Melek Merdivan...[ve başk.].

1. Kimya, Analitik. I. Merdivan, Melek. II. E.a. III. Balıkesir Üniversitesi yayınları; No.0010. Fen Edebiyat Fakültesi Yayınları; No.002
QD 101.2 Nic 1999

ISBN 975 6993 01 4

99-008

BÖLÜM I NİCEL ANALİZE GENEL BAKIŞ, KULLANILAN

1

KİMYASALLAR, MALZEMELER VE TEMEL

İŞLEMLER

1. 1 Nicel Analiz	1
Nicel Analiz Basamakları	2
Yapılan Analizin Doğruluğunun Kontrolü	6
Verilerin İstatiksel Değerlendirilmesi	10
1. 2 Kimyasalların ve Reaktiflerin Seçimi ve Kullanımı	14
Reaktiflerin Sınıflandırılması	15
Reaktif ve Çözeltilerin Kullanımı	15
1. 3 Laboratuvar Malzemelerinin Temizlenmesi ve İşaretlenmesi	16
1. 4 Sıvıların Buharlaşması	17
1. 5 Tartım (Kütle Ölçümü)	19
Kurutma ve Tartım Malzemeleri	20
Kurutma ve Tartımda Desikatörün Kullanımı	21
1. 6 Süzme ve Yakma	23
Kullanılan Malzemeler	23
Süzme ve Yakma Teknikleri	26
Külsüz Süzgeç Kağıdının Süzme ve Yakma İşlemindeki Kullanımı	27
1. 7 Hacim Ölçümü	30

Hacim Ölçme Kaplarının Ayarlanması	32	3. 1. 4 Ayarlı Baz Çözeltisiyle Yapılan Titrasyonlar	56
1. 8 Laboratuvar Not Defteri	34	0.1 M Sodyum hidroksit Çözeltisinin Hazırlanması	56
1. 9 Laboratuvarda Güvenlik	35	0.1 M Sodyum hidroksit Çözeltisinin Ayarlanması	57
		Hidroklorikasit Analizi	57
BÖLÜM II VOLUMETRİK ANALİZ	41	Tuz Ruhunda Hidroklorikasit Analizi	58
		Sirkede Asetikasit Analizi	58
2. 1 Ayarlı Çözeltilerin Hazırlanması	42	Kuvvetli ve Zayıf Asit Karışımlarının Analizi	59
2. 2 Ayarlı Çözeltilerin Saklanması	43	3. 2 Çökelme Titrasyonları	59
2. 3 Volumetride Yapılan Yanılgılar	43	3. 2. 1 Gümüşnitrat ile Çökelme Titrasyonları	60
2. 4 Analiz Sonucunun Hesaplanması	44	Ayarlı 0.1 M Gümüşnitrat Çözeltisinin Hazırlanması ve Saklanması	60
		Mohr Yöntemi ile Klorür Miktarının Belirlenmesi	61
BÖLÜM III VOLUMETRİ UYGULAMALARI		Volhard Yöntemi ile Klorür Miktarının Belirlenmesi	64
		Fajans Yöntemi ile Klorür Miktarının Belirlenmesi	65
3. 1 Asit Baz Titrasyonları	46	3. 3 Yükseltgenme- İndirgenme Titrasyonları	65
3. 1. 1 Asit-Baz Belirteçleri	48	3. 3. 1 Permanganat ile Yapılan Titrasyonlar	66
3. 1. 2 Uygun Belirteç Seçimi	50	Potasyumpermanganat Çözeltisinin Hazırlanması ve Saklanması	67
3. 1. 3 Ayarlı Asit Çözeltisiyle Yapılan Titrasyonlar	50	Potasyumpermanganat Çözeltisinin Ayarlanması	68
0.1 M Hidroklorikasit Çözeltisinin Hazırlanması	50	3. 3. 2 Permanganat Titrasyonu Uygulamaları	69
0.1 M Hidroklorikasit Çözeltisinin Ayarlanması	51	Demir Miktarının Belirlenmesi	69
Sodyum hidroksit Analizi	52	Peroksit Miktarının Belirlenmesi	71
Güç Çözünen Tuzların Çözünürlük Çarpımının Belirlenmesi	52	Okzalal ve Biokzalal Karışımının Analizi	72
Karbonat ve Bikarbonat Karışımlarının Analizi	53	3. 3. 3 İyoda Dayalı Titrasyonlar	73
Sodyumkarbonat Analizi	54	0.05 M Tiyosülfat Çözeltisinin Hazırlanması	75
Sodyumkarbonat Sodyumbikarbonat Karışımının Analizi	55	0.05 M Tiyosülfat Çözeltisinin Ayarlanması	76
Sodyumkarbonat-Sodyumhidroksit Karışımının Analizi	56	3. 3. 4 İyodometri Uygulamaları	79

Bakır Miktarının Belirlenmesi	79		
Potasyumkromat Miktarının Belirlenmesi	80	EKLER	
3. 4 Kompleks Oluşumuna Dayanan Titrasyonlar	81		
3. 4. 1 EDTA ile Yapılan Titrasyonlar	83	EK-A DENEY RAPORU OLARAK V-DİAGRAMININ KULLANILMASI	110
0.010 M EDTA Çözeltisinin Hazırlanması	84	EK-B ÇÖZÜNÜRLÜK ÇARPIMI SABİTLERİ	112
0.10 M Mg-EDTA Kompleksinin Hazırlanması	85	EK-C ASİTLERİN İYONLAŞMA SABİTLERİ	115
3. 4. 2 EDTA Titrasyonlarının Uygulamaları	85	EK-D BAZLARIN İYONLAŞMA SABİTLERİ	116
Direkt Titrasyon ile Magnezyum Miktarının Belirlenmesi	85	EK-E SUYUN YOĞUNLUK TABLOSU	117
Yerdeğiştirme Titrasyonu ile Kalsiyum Miktarının Belirlenmesi	86	EK-F ELEMENTLERİN ATOM AĞIRLIKLARI	118
Geri Titrasyon ile Kalsiyum Miktarının Belirlenmesi	87	KAYNAKÇA	
EDTA Titrasyonu ile Suda Sertlik Belirlenmesi	87		
BÖLÜM IV GRAVİMETRİK ANALİZ	90		
4. 1 Gravimetrik Uygulamalar	91		
Sulu Örnekte Sülfatın Gravimetrik Belirlenmesi	91		
Sulu Örnekte Demir Miktarının Belirlenmesi	94		
Sulu Örnekte Nikel Miktarının Belirlenmesi	96		
Sulu Örnekte Magnezyum Miktarının Belirlenmesi	97		
4.2 Gravimetrik titrimetri	99		
4. 2. 1 Yöntem	99		
BÖLÜM V BAZI KATI ÖRNEKLERİN ANALİZİ	102		
5. 1 Pirinçte Bakır ve Çinko Miktarlarının Belirlenmesi	104		
5. 2 Maden Cevherinde Demir Miktarının Belirlenmesi	105		
5. 3 Pirinçte Kalayın Gravimetrik Miktarının Belirlenmesi	107		
5. 4 Çelikte Nikelin Gravimetrik Miktarının Belirlenmesi	108		

BÖLÜM I

NİCEL ANALİZE GENEL BAKIŞ, KULLANILAN KİMYASALLAR, MALZEMELER VE TEMEL İŞLEMLER

Analitik kimya örnek maddenin içeriğinin ne olduğunu (nitel analiz), ne kadar olduğunu (nicel analiz) ve hangi yapıda olduğunu (yapısal analiz) belirleyen kimyanın bir dalıdır. Bu kitapta nicel analiz üzerinde durulacaktır.

1. 1. Nicel Analiz (Quantitative Analysis)

Nicel analiz, nitel analizi yapılmış ya da içeriği bilinmeyen bir örnek içerisindeki herhangi bir bileşen ya da bileşenlerin ne kadar olduğunu (% derişim, molarite, normalite, mg/L, g/L vb.) saptamak için yapılan analizdir. Örneğin tam analizi istendiği durumlarda önce nitel analiz yapılır ve sonra nicel analize geçilir. Bu işlem oldukça zaman alıcı ve zordur. Ancak nitel ve nicel analizin ard arda yapılması bazen kaçınılmazdır.

Genel olarak nicel analiz yöntemlerini;

1) Klasik Yöntemler

a) Gravimetri

b) Volumetri

2) Enstrümantal (cihazlı, aygıtlı) Yöntemler

a) Elektroanalitik Yöntemler

b) Spektroskopik Yöntemler

c) Kromatografik Yöntemler

olarak sınıflandırabiliriz.

sağlıklı olmasını istiyorsak çok sayıda paralel örnekle çalışılmalıdır. Ölçüm sonrası hesaplamalarda elde edilen sonuçlar güvenilirlikleri için taşıdıkları belirsizlik ile birlikte verilmelidir.

Yapılan Analizin Doğruluğunun Kontrolü

Yapılan bir analizin doğruluğunun kontrolü için değişik yollar vardır.

a) Tekrarlanan ölçmelerle kontrol (paralel çalışma)

Bu amaçla birden fazla örnekle paralel çalışılır. Her bir ölçümde sonuçların çakışması (kesinlik) eğer yöntem yanılığı yok ise doğruluğu gösterir. Paralel çalışma farkına varmadan yapılabilecek kişisel yanılığı ortaya çıkararak analizciyi uyarır.

Örnek 4: Cl^- içeren bir örnekten 4 ayrı erlene 10'ar mL alınmış, her bir erlendeki Cl^- iyonu ayarlı AgNO_3 çözeltisi ile titre edilmiş ve aşağıdaki hacimler saptanmış olsun.

1.erlen:	6.75
2.erlen:	6.50
3.erlen:	6.45
4.erlen:	6.50

Sonuçlara bakıldığında 2., 3. ve 4. erlendeki sonuçların uyum içerisinde olduğu ancak 1. erlende bir farklılık olduğu görülmektedir. Buna göre 1. Erlen için örnek alırken yada titrasyon sırasında veya sonunda bir hatanın yapıldığı söylenebilir. Ancak daha kesin bir şey söyleyebilmek için deneme sayısı arttırılabilir.

b) Kütlenin korunumu ile kontrol

Örnekteki tüm bileşenlerin nitel analizi doğru olarak yapılmışsa ya da belirlenecek madde dışında bileşim tam olarak biliniyor ise bu kontrol

yapılabilir. Doğru bir analizde tüm bileşenlerin yüzdelerinin toplamı teorik olarak 100 olmalıdır.

Örnek 5: Bileşiminde sadece CuSO_4 , KCl ve K_2SO_4 olduğu bilinen bir örnekte yapılan analizler sonucunda %28.11 CuSO_4 , %49.73 KCl ve %22.10 K_2SO_4 olduğu bulunmuş olsun. Hiç yanılızsız bir analizde bu sonuçların toplamı 100 olmalıydı. Oysa bunların toplamı 99.94 dır. Toplamda 0.06 lık bir negatif yanılığı yapılmıştır. Ancak nicel analizde bu iyi bir sonuçtur. Eğer analiz sonuçları toplamı 98.50 gibi bir değerde olsaydı bu durumda bileşenlerden herhangi birinin, ikisinin veya hepsinin analizlerinde bir yanılığı yapıldığı söylenebilirdi ve analizin gözden geçirilmesi gerekirdi. Eğer yinelenen analizlerin sonucu da benzer şekilde yanılıgılı çıkıyorsa o zaman ya analizci yanılığı ya da yöntem yanılığı ya da her ikisi birlikte düşünülebilir. Bu durumda yapılacak iş, yöntem değiştirmek ve dikkatli çalışmaktır.

c) Yüklerin denkliği ile kontrol

Bu test iyonik yapıdaki örneklerin analizine uygulanır. Örnekteki pozitif(+) yük toplamının negatif(-) yük toplamına eşit $(\sum C_+ Z_+ = \sum C_- Z_-)$ olması gerekir. Burada C_+ ve C_- iyonların molar derişimi Z_+ ve Z_- iyonların yüküdür. Bu testte de tam analiz zorunludur.

Örnek 6: Bir sıvı örnek içerisinde bulunan katyon ve anyon analizleri yapılmış ve aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

Katyon	Miktar(g/100mL)	Yük miktarı hesabı	Yük miktarı sayısı
K ⁺	0.4500	(0.45/39)x1	0.0115
Na ⁺	0.2827	(0.2827/23)x1	0.0123
Fe ³⁺	0.2064	(0.2064/55.85)x3	0.0111
			Σ=0.0349

Anyon	Miktar(g/100mL)	Yük miktarı hesabı	Yük miktarı sayısı
Cl ⁻	0.7399	(0.7399/35.5)x1	0.0208
SO ₄ ²⁻	0.2758	(0.2758/96)x2	0.0057
HCO ₃ ⁻	0.1452	(0.1452/61)x1	0.0024
CO ₃ ²⁻	0.1739	(0.1739/60)x2	0.0058
			Σ=0.0347

Bu sonuçlara göre katyonların ve anyonların toplam eşdeğer gram sayıları birbirine eşit sayılabilir.

d) Farklı yöntemlerle elde edilen sonuçların karşılaştırılması ile kontrol

Doğruluğu kontrol etmenin en güvenceli yollarından biridir. Sonuçlar değişik yöntemlerden elde edilenlerle karşılaştırılır ve uyum gözlemlendiğinde doğruluktan emin olunabilir.

e) Standartla ve Standart Katma ile Kontrol

Elimizde bileşimi çok iyi bilinen ve bileşimi örneğimize yakın bir örnek var ise her ikisinde analizi yapılarak sonuçların karşılaştırılması yoluyla bir yanlışlığın olup olmadığı anlaşılır (standart ile kontrol).

Eğer elimizde böyle bir standart yok ise, analizi yapılacak maddenin çok saf bileşiğinden çıkılarak hazırlanmış bir standart çözelti yardımıyla *standart katma* denilen bir yöntem uygulanır. Bu yöntemde örnek uygulanan yöntemle bir kez analizlendikten sonra bir de örneğin üzerine standart çözeltiden bilinen miktarda eklenerek analizlenir. Her iki analizden elde edilen sonuçların farkı, standart çözeltiden katılanı vermelidir. Katılan %100 tam bulunursa yapılan işlem doğrudur. İki analiz arasındaki farkın % sine *geri kazanım* (recovery) denir. Eğer geri kazanım % 100 den farklı ise fark oranında sonuçta düzeltme yapılır.

Örnek 7: Bir Fe analizinde örnekte doğrudan yapılan analizde demir miktarı 0.1575 g bulunmuştur. Aynı analiz örnek üzerine 0.0552 g demir eklenerek yinelenildiğinde toplam demir 0.2120 g olarak bulunmuştur. Geri kazanımı hesaplayınız.

Doğrudan analiz sonucu: 0.1575

Standart katma sonucu: 0.2120

Fark: 0.0545

Geri kazanım: $\frac{0.0545}{0.0552} \times 100 = \%98.73$

Doğal olarak sadece bir denemeye göre hesap yapmak ve sonuç vermek güvenli olmayacaktır. Bu nedenle işlemler yinelenebilir sonuçlar alıncaya kadar yapılmalıdır.

Sonuçlar yanlışlardan arındırılarak verilmelidir. Çoğu zaman yanlışların değeri saptanamaz, giderilir. Bunlardan bir tanesi *kör düzeltmesi* yoluyla. Belirlenecek madde dışında örnekteki tüm bileşenleri içeren ve örneğe benzeyen çözeltilere *kör(blank)* denir. Analizi yapılacak örneğin bileşimi çoğu kez bilinmediğinden ancak bileşimi örneğe

Kromatografi özünde bir ayırma yöntemidir. Ancak son yıllarda cihazların geliştirilmesi ile nicel analiz yöntemleri sınıfına da girmiştir. (Gaz kromatografisi(GC), Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi, (HPLC) gibi).

Burada nicel analiz yöntemlerinden gravimetri ve volumetri uygulamaları üzerinde durulmuş, diğer yöntemler ise kapsam dışı bırakılmıştır.

Nicel Analiz Basamakları (Quantitative Analysis Steps)

Genel olarak nicel analiz için yapılması gereken işlemleri aşağıdaki şekilde sıralıyabiliriz;

a) *Yöntem seçimi (Selecting a method for analysis)*: Analizin en önemli aşamalarından biri olup örneğin içerdiği madde miktarı ve örneğin bileşiminin dikkate alınması yanında yöntemin

i- Doğruluk (Accuracy)

ii- Duyarlık (Sensitivity)

iii- Kesinlik (Precision)

iv- Seçicilik (Selectivity)

gibi özellikleri de gözönüne alınarak yöntem seçilmelidir.

Doğruluk: Gerçek değere yakınlık olarak tanımlanabilir. Ölçülen ya da gözlenen değer, gerçek değer ile aynı değilse bir yanılğı var demektir. Bu farklılık ne kadar büyük ise yapılan yanılğı o kadar büyük ve yöntemin doğruluğı da o denli düşük olur.

Y, yanılğı; X_g , gerçek değer ve X_o ölçülen değer ise mutlak yanılğıdır (M.Y.).

$$M.Y. = X_o - X_g$$

$$\text{Bağıl Yanılğı (B.Y.)} = \frac{X_o - X_g}{X_g} \times 100$$

Duyarlık: Bir aygıtın ya da yöntemin duyarlılığı analit derişim farklarını ayırdetme yeteneğinin bir ölçüsüdür. *Gravimetrik analizde*, terazinin dengesini değıştirecek en küçük örnek ağırlığıdır. *Volumetrik yöntemde* ise hazırlanan ayarlı çözeltinin derişimine bağılı olarak 1 damla (yaklaşık 0.05 mL) ayarlı çözeltinin içerdiği madde miktarına eşdeğer belirlenen madde miktarıdır (kör ile düzeltmeden sonra). Ancak bu tanım volumetrik analizin gerçekleşmesi için gerekli koşulların sağılandığı durumda geçerlidir.

Örnek 1: 100 mL örnekteki Ca^{2+} nin müreksit belirteci kullanılarak 0.0100 M EDTA ile titrasyonunda volumetrik duyarlık

$$m = 40 \times 10^{-3} \times 0.0100 \times 0.05 = 2 \times 10^{-5} \text{ g } Ca^{2+} / 100 \text{ mL}, 5.10^{-6} \text{ Molar veya } 0.2 \text{ mg/L dir.}$$

yakınlığı yani yinelenebilirliği olarak tanımlanır. Bir yöntemin kesinliği standart sapma ile belirlenir. Standart sapma ne kadar küçük ise kesinlik o kadar büyüktür. Ancak, kesinliği büyük demek yapılan işlemin doğru olduğunu göstermez. Eğer yöntemde herhangi bir yanılğı yok ise o zaman kesinlik doğruluğunda ölçüsüdür.

Seçicilik: Ölçülen bir büyüklük ya da bir sinyal sadece ölçülmek istenen madde tarafından sağılanıyorsa uygulanan yöntem o madde için seçicidir denir.

Örnek 2: Ca^{2+} , Ni^{2+} ve Sr^{2+} içeren bir örnekte Ni^{2+} nin belirtilmesi veya çöktürülerek ayrılması için amonyaklı ortamda dimetil glioksim seçimli bir reaktiftir. Çünkü bu ortamda Ca^{2+} ve Sr^{2+} dimetil glioksim ile tepkime vermez.

Örnek 3: CO_3^{2-} , SO_4^{2-} ve PO_4^{3-} içeren bir çözeltiden SO_4^{2-} nin belirtilmesi veya ayrılması için asitli ortamda Ba^{2+} seçimli bir reaktiftir. Çünkü BaCO_3 ve $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ asitli ortamda çözmezler.

Bunun yanında EDTA bir çok katyonla benzer tepkime verdiği için seçimli bir reaktif değildir.

b) *Örnek alma ve hazırlama (Sampling and preparing of sample):* Yöntemin gerektirdiği miktarda örnek alma ve seçilen yönteme göre örneği hazırlama (çözme, seyreltme ve deriştirme) sürecidir. Analiz yapılacak örneklerin kaynakları değişik olabilir. Örneğin, katı, sıvı, gaz, canlı veya cansız ortamdan, durgun veya akışkan ortamdan örnek alınma zorunluluğu olabilir. Ancak hepsinde aranan özellik alınan örneğin kaynağın tüm özelliklerini temsil etmesidir. Örnek ya homojen olmalıdır ya da değişik yerlerden alınıp homojenleştirilmelidir.

Sıvı örnekler; genelde homojendirler. Bu tür örneklerin herhangi bir noktasından temiz bir pipetle örnek alınır. Akar haldeki sular ve deniz suları homojen değildir. Akarsuların bileşimi zaman ile deniz suyunun bileşimi ise derinlik ile değişir. Örneğin bileşimi derinlikle değişen örneklerde üst, orta ve alt kesimlerden örnek alınarak homojenleştirilir.

Katılardan örnek almak; biraz daha güçtür ve dikkat ister. Örneğin, doğal kayalar, metaller alaşımlar hem yapısal yönden hem de büyüklük yönünden (tanecik büyüklüğü) heterojendir. Kayalarda değişik bölgelerden örnek alınıp önce kırıcılarda kırılır, değirmenlerde öğütülür ve elenerek belirli tane büyüklüğüne getirilir. Bununda belirli noktalarından örnek alınıp agat havanda öğütülerek tartım alınacak hale getirilir.

Gaz örnekler; gaz büretleri yardımıyla alınırlar. Bazende belirli hacimleri adsorblayıcı ortamlardan geçirilerek örnek alınabilir.

Örnek metal ya da alaşım ise ya bir tornadan geçirilerek ya da bir matkapla değişik yerlerinden talaş alarak tartım alınacak hale getirilir. Ince levha ya da tel halinde ise küçük parçalar biçiminde kesilerek tartılır.

Analizde uygulanacak yöntemler genelde çözelti ortamında çalışmayı gerektirir. Alaşım, filiz, toprak ve çeşitli endüstriyel ürünler gibi kompleks örneklerin analizinde, çözünme aşaması hiç de kolay değildir. Örnek asit içinde veya eritiş ile çözünmelidir.

c) *Girişimlerin giderilmesi (eliminating interferences), ayırma (separation), maskeleye (masking);* Örnekte analizi güçleştirecek, yanılgıya neden olacak maddeler varsa bunları ayırma veya etkisiz hale getirme işlemidir. Bir analizde ölçülen büyüklük ya da gözlenen fiziksel özellik ölçülmek istenen madde dışında diğer maddeler tarafından değiştiriliyorsa sağlıklı bir analiz yapılamaz. Kısaca analizi bozan bir madde varsa girişim var demektir. Ölçme ya da gözlem aşamasından önce bunun giderilmesi gerekir. Bu amaçla ya ayırma ya da maskeleye (perdeleme) işlemleri yapılır. Örneğin Fe^{3+} ün yanında Co^{2+} nin analizini organik fazda SCN^- ile yaptığımızda Fe^{3+} ün SCN^- ile oluşturduğu FeSCN^{2+} nin kırmızı rengi CoSCN^+ nin oluşturduğu mavi rengi kapatır ve biz Co^{2+} nin varlığını gözleyemeyiz. Bunu önlemek için ortama NaF eklenerek Fe^{3+} ü FeF_6^{3-} (renksiz) kompleksi halinde maskeleyerek CoSCN^+ nin mavi rengini gözleyebiliriz.

d) *Ölçme ve sonuçların değerlendirilmesi (measuring and evaluation of data):* Bu aşama analizin son aşamasıdır ve örnekte belirlenmesi istenen maddenin (analitin) özelliğinin ölçülmesi sonuçların hesaplanması ve sonuçların güvenilirliğinin belirlenmesini içerir. Ölçüm konumuna getirilen örnekler hemen ölçülmelidir. Eğer beklemek gerekiyorsa bozunmanın olmayacağı ve kirlenmeyecek bir ortamda saklanmalıdır. Sağlıklı bir analiz için birbirine paralel en az iki örnek ile çalışmak gerekir. Ölçümün daha da

yakın bir kör çözelti hazırlanabilir. İyi bir karşılaştırma için kör örneğinde ana örnek gibi işlemlerden geçirmek gerekir.

Gravimetride, kör düzeltmesi kör ile elde edilen çökelek ağırlığının örnekten elde edilen çökelek ağırlığından çıkartılması ile.

Volumetride kör düzeltmesi kör için tüketilen titrant hacminin örnek için tüketilen titrant hacminden çıkartılması ile yapılır.

Aletli analiz yöntemlerinde ise örnek için elde edilen sinyalden kör ile elde edilen sinyal çıkarılarak düzeltme yapılır.

Verilerin İstatiksel Değerlendirilmesi

İstatistik analiz ve analiz sonucu elde edilen sayısal verilerin yorumu ile ilgilidir. İstatistik ile elde edilen verilere değişik açılardan bakılır.

Bir ölçümün kesinliğini, aritmetik ortalamadan olan sapma belirler. Sapma ne kadar küçük ise, kesinlik o kadar iyidir.

$$\text{aritmetik ortalama } (\bar{x}) = \frac{\sum x_i}{N} \quad N: \text{ölçüm sayısı}$$

$$\text{ortalamadan sapma} = x_i - \bar{x}$$

Ortalama değerin çevresine saçılmış olan ölçüm verilerinin kontrolü, en çok standart sapma (standart deviation), s ile yapılır. Kimi zaman bağıl standart sapma (BSS) da kullanılmaktadır.

$$\%BSS = \frac{s}{\bar{x}} \times 100$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{N - 1}} \quad N \leq 20$$

Güven sınırı (Confidence Limit): Analizlerin çoğunda veri sayısı azdır. Bu nedenle, aritmetik ortalama, $\bar{x}$, sonsuz sayıda veriden elde edilen gerçek değerden, μ , farklıdır. Bu iki değerin birbirlerine yakınlığı belli bir güvenilirlik düzeyine göre hesaplanır. Gerçek değer, normal dağılım eğrilerinden türetilmiş istatistik bir faktör olan t-değerinin (sınırlı sayıda veri için) kullanılması ile bulunan ortalama değer ile verilir. Çizelge 1. 1 de farklı serbestlik derecesi (bağımsız değişken sayısı, N-1) ve farklı güvenilirlik seviyeleri için t-değerleri verilmiştir.

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{N}}$$

Güven aralığı ($-ts / \sqrt{N}$ den $+ts / \sqrt{N}$) gerçek değerden (μ) sapmayı verir, bu da ölçümün kesinliğidir.

Örnek 8: Şekerle etkileşmiş bir proteinin karbonhidrat yüzdesinin yinelenen analizlerde 12.6, 11.9, 13.0, 12.7 ve 12.5 olarak bulunmuştur. Karbonhidrat içeriğini %95 güven aralığı ile bulunuz.

$$\bar{x} = \%12.54 \quad s = \%0.40$$

%95 güvenilirlik seviyesinde $t = 2.78$ ($N-1 = 4$) dir.

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{N}} = 12.54 \pm \frac{2.78 \times 0.40}{\sqrt{5}} = 12.54 \pm 0.50$$

Gerçek değerin 12.04 - 13.04 arasında bulunma olasılığı %95 dir.

Çizelge 1.1 Çeşitli Güvenilirlik Seviyesinde t-değerleri

Serbestlik derecesi	Güvenilirlik Seviyesi, %				
N-1	80	90	95	99	99.9
1	3.08	6.31	12.71	63.66	636.62
2	1.89	2.92	4.3	9.92	31.6
3	1.64	2.35	3.18	5.84	12.9
4	1.53	2.13	2.78	4.60	8.60
5	1.48	2.02	2.57	4.03	6.86
6	1.44	1.94	2.45	3.71	5.96
7	1.42	1.90	2.36	3.50	5.40
8	1.40	1.86	2.31	3.36	5.04
9	1.38	1.83	2.26	3.25	4.78
10	1.37	1.81	2.23	3.17	4.59
11	1.36	1.80	2.20	3.11	4.44
12	1.36	1.78	2.18	3.06	4.32
13	1.35	1.77	2.16	3.01	4.22
14	1.34	1.76	2.14	2.98	4.14
20	1.33	1.73	2.09	2.85	3.85
30	1.31	1.70	2.04	2.75	3.65
∞	1.28	1.65	1.91	2.58	3.29

Veri Atılması (Q testi): Bir analizde elde edilen bir grup verideki bazı ölçüm değerlerinde sapmalar görülür, bu değerlerin ortalamaya katılıp katılmayacağına karar vermek gerekir. Bu amaçla Q-testi adı verilen bir istatistik yöntem kullanılır. Bu test çoğunlukla 3 ila 10 adet veri içeren

gruplara, farklı güvenilirlik seviyelerinde uygulanır (Çizelge 1. 2). Bu test uygulanırken önce veriler küçükten büyüğe doğru sıralanır ve en çok sapan değer (x_s) ile ona en yakın değer (x_y) arasındaki fark, dizinin yayılma değerine (range, en büyük (x_{eb}) ve en küçük (x_{ek}) değer arasındaki fark) bölünür.

$$Q_{den} = \frac{|x_s - x_y|}{x_{eb} - x_{ek}}$$

Bulunan deneysel değer (Q_{den}), çizelgede yapılan analiz sayıları için belirli güvenilirlik seviyelerinde belirlenmiş teorik-Q değerleri ile karşılaştırılır. Bulunan değer çizelgedeki teorik-Q değerinden küçükse ($Q_{den} < Q_{teo}$) ölçüm değeri atılmaz, büyükse ($Q_{den} > Q_{teo}$) atılır.

Örnek 9: Bir magnezit filizi örneğinin analizinde elde edilen %MgO değerleri 75.95, 76.04, 76.23, 76.00 ve 76.08 dir. Verilen değerler içinde %95 güvenilirlik seviyesi için atılması gereken değer var mıdır?

Verilen analiz sonuçları büyüklük sırasına konur.

75.95 76.00 76.04 76.08 76.23

En çok sapan değer 76.23 tür. Q değeri hesaplanarak, atılıp atılmayacağına karar verilir.

$$Q_{den} = \frac{|76.23 - 76.08|}{76.23 - 75.95} = \frac{0.15}{0.28} = 0.54$$

N = 5 için $Q_{teo} = 0.71$ (%95 güvenilirlik seviyesinde)

$0.54 < 0.71$ olduğuna göre 76.23 değerinin atılmasına gerek yoktur.

Çizelge 1. 2 Veri atımı için teorik-Q değerleri

Gözlem sayısı	Q _{teo} -değeri		
	%90 güvenirlilik	%95 güvenirlilik	%99 güvenirlilik
3	0.941	0.970	0.994
4	0.765	0.829	0.926
5	0.642	0.710	0.821
6	0.560	0.625	0.740
7	0.507	0.568	0.680
8	0.468	0.526	0.634
9	0.437	0.493	0.598
10	0.412	0.466	0.568

1. 2. Kimyasalların ve Reaktiflerin Seçimi ve Kullanımı

Analitik kimyada kullanılan reaktiflerin kalitesi yapılacak analizin doğruluğu üzerinde etkin rol oynar, bu nedenle kimyasalların ve reaktiflerin seçimi çok önemlidir.

Çeşitli yurt içi ve yurt dışı firmalarca üretilen ve satılan kimyasalların saflık kalitesi teknik saflık ile analitik saflık arasında değişir.

İyi yetişmiş bir analizci ne zaman düşük saflıkta kimyasal, ne zaman yüksek saflıkta kimyasal kullanılacağını iyi bilir. Ayrıca, analiz yapan kişinin yapacağı bir analizde kullanacağı kimyasalların aralığının sonuçları nasıl etkileyeceğini bilmesi gerekir.

Reaktiflerin Sınıflandırılması

Teknik saflıkta (Technical grade, tech.): Bu saflıktaki maddelerin üretiminde eser oranda bulunan maddelerin yok edilmesi için herhangi bir özel yöntem uygulanmaz. Bu tür maddeler sadece laboratuvarlarda çözelti hazırlamada kullanılır.

Analitik Saflıkta (Chemically Pure Grade): Bu tür maddeler teknik saflıktakilerden biraz daha iyi kalitededirler. Bu tür maddelerin analitik çalışmalarda kullanılması gerektiğinde kirlilik testi yapılmalıdır.

U.S.P. Saflıkta (United States Pharmacopeia Reagent Grade): Bu tür maddeler United States Pharmacopeia tarafından üretilirler. Bunların etiketlerinde sağlık için zararlı kirleticilerin sınır değerleri yazılıdır. Bunlar sağlığa zararlı olmayan bazı kirleticileri içerebilirler.

A.C.S. Saflıkta (American Chemical Society Reagent Grade): Bu maddeler analitik çalışmalarda rahatlıkla kullanılır. Bazı üretici firmalar, maddelerin etiketlerinde safsızlıkların maksimum değerleri veya içerdikleri safsızlıkların analiz sonuçlarını verirler.

Birincil ayar maddesi (Primary Standard grade): Olabildiğince saf olarak elde edilmiş maddelerdir. Ticari olarak satılan bu maddeler analiz edilmişlerdir ve üzerlerindeki etiketlerde saflık yüzdeleri bulunur.

Özel amaçlı reaktifler: Özel amaçlı kullanım için firmalar tarafından üretilen kimyasallardır. Örneğin; spektrofotometrik çözücüler, atomik spektroskopi, kromatografi ve elektron mikroskopi için reaktifler.

Reaktif ve Çözeltilerin Kullanımı

Yapılacak bir analitik çalışmanın niceliği kullanılan reaktifin ve çözeltilerin saflığına bağlıdır. Yeni, hiç açılmamış bir şişe ile çalışmak en

güven veren durumdur. Reaktiflerin kullanılırken kirlenmemeleri için dikkat edilmesi gereken kurallar :

- 1- Var olan en saf kimyasal ile çalış. Amacına uygun saflıkta kimyasal al ve olanaklı ise ana reaktif şişesinden kullanacağın kadarını bir başka temiz şişeye aktar.
- 2- Kullandıktan hemen sonra şişenin ağzını kapat.
- 3- Şişenin kapağını parmaklarının arasında tut, asla tezgahın üzerine koyma.
- 4- Reaktifin veya çözeltinin asla fazlasını şişeye geri koyma.
- 5- Kirlili spatulaları asla kullanma. Çelik veya porselen spatula kullan.
- 6- Daima çalışma masasını ve terazileri temiz kullan. Bir şey döküldüğünde hemen sil.
- 7- Her reaktif önerilen saklanma koşulunda saklanmalıdır. Reaktif atıkları ve atık çözeltiler çevre sağlığına uygun olarak atılmalı, daha da iyisi olanaklı ise geri kazanılmalıdır.

1. 3. Laboratuvar Malzemelerinin Temizlenmesi ve İşaretlenmesi

Beherler, balonjojeler ve krozeler kullanım sırasında karışmamaları için işaretlenirler. Beherler, balonjojeler bu nedenle su ile silinmeyen kalemle işaretlenir. Porselen krozeler doymuş demir(III) klorür, kobalt nitrat çözeltileri veya özel mürekkepler ile işaretlenir ve kül fırında pişirilirlir.

Cam ve porselen malzemeler kullanılmadan önce temizlenmelidir. Bunlar sıcak deterjanlı su ile yıkanmalı, daha sonra musluk suyu ile çalkalanmalı ve son olarak da bir kaç kez saf su ile durulanmalıdır. Malzemelerin temizlendiği, yüzeylerinde su damlacıklarının oluşmamasından anlaşılır. Su ince bir film halinde akmalıdır. Kullanmadan

önce cam malzemeler kurutulmalıdır. Bu işlem için etüv kullanılabilir. Ancak, hacim ölçüm kaplarının (pipet, balonjoje) etüve konulmayacağı unutulmamalıdır. Bu tür malzemeler ılık hava akımı ya da etil alkol:aseton (1:1) karışımından geçirilerek kurutulmalıdır

Deterjan ile yıkama sonucu yine de bir yağ tabakası kalırsa, derişik sülfürik asit ile hazırlanmış sodyum veya potasyum dikromat (kromik asit) çözeltisi kullanılır (Not). Bu çözelti ile temizlenen malzemeler su ile çok çalkalanmalıdır çünkü dikromat iyonları cam ve porselen malzemelerin yüzeyinde yapışıp kalır. Bu temizleme çözeltisi 70⁰ C ye kadar ısıtıldığında daha etkili olur. Bu çözelti son derece aşındırıcıdır (corrosive), bu nedenle çalışırken çok dikkatli olmak gerekir.

Not: Temizleme çözeltisi; Isıya dayanıklı bir kaba konan yaklaşık 5 g sodyum veya potasyum dikromat az miktarda su ile bulamaç haline getirilir. Üzerine 95 mL derişik H₂SO₄ yavaş yavaş ve karıştırılarak eklenir. İşlem sırasında mümkünse kap soğutulmalıdır. Kromik asitin yanısıra H₂O₂ : H₂SO₄ (1:1) karışımında kullanılabilir. Bunun için cam kaba bir ölçü derişik H₂O₂ alınıp üzerine bir ölçü derişik H₂SO₄ azar azar karıştırılarak eklenir. Bu ikinci yol çevre kirliliği yaratmaması yönünden seçilmelidir.

1. 4 Sıvıların Buharlaştırması

Analit uçucu değilse analiz sırasında çözelti hacmi, buharlaştırılarak azaltılır. Bu amaçla yapılan buharlaştırma işlemi aşağıdaki şekilde gerçekleştirilir.



Şekil 1. 1 Sıvıların buharlaşma düzeneği

Beherin üstü saat camı ile kapatılır, böylece çözeltinin dışarıdan toz veya herhangi bir etki ile kirlenmesi engellenir ve beherin dökülme yerinden oluşan buharların çıkması sağlanır.

Buharlaşmayı kontrol altında tutmak çok zordur, çünkü bazı çözeltiler yerel olarak çok ısınabilirler. Hatta ısınma sonucunda taşma ile madde kaybı olabilir. Bu nedenle ısıtma yavaş ve çok dikkatli yapılmalıdır.

Buharlaşma ile çözeltilerden istenmeyen bileşenlerin uzaklaştırılması sağlanabilir. Örneğin, klorür ve nitrat iyonlarının uzaklaştırılması için H_2SO_4 eklenir ve beyaz SO_3 dumanları gözleninceye kadar buharlaştırmaya devam edilir. Nitrat iyonu ve azot oksitler asidik çözeltilere üre eklenmesi ile ortamdan uzaklaştırılır. Çözelti kuruluğa kadar buharlaştırılır ve artık madde yavaş yavaş yakılır. Büyük miktarda amonyum klorürün ortamdan uzaklaştırılması gerektiğinde, çözeltiyi çok küçük bir hacime kadar buharlaştırdıktan sonra derişik nitrik asit eklemek en iyisidir. Isıtma sırasında amonyum iyonu hızla yükseltgenir ve sonra çözelti kuruluğa kadar buharlaştırılır.

İstenmeyen organik bileşikler çoğunlukla H_2SO_4 eklenerek uzaklaştırılırlar ve SO_3 dumanları gözleninceye kadar çözelti buharlaştırılır. Eser düzeyde kalabilecek organik maddelerinin de ortamdan yükseltgenerek uzaklaştırılması için nitrik asit eklenebilir.

1. 5 Tartım (Kütle Ölçümü)

Bir analizdeki en önemli işlemlerden biri tartımdır. Tartım ne kadar kesin ve duyarlı alınırsa analizden o kadar güvenilir veri elde edilir. Tartımların duyarlılığına bağlı olarak analitik terazi veya üstten kefeli teraziler kullanılır.

Analitik terazilerin yapısal ve kullanım farkları olmasına karşın, en fazla yüklenmeleri 100-200 g ve duyarlılıkları ise 0.1 mg veya üstündedir.

Analitik kimyada kullanılan teraziler, bütünüyle elektronik olanlar dışında mekanik bir sistem olan kaldıraç yasasına göre çalışırlar. Bunlar tek veya iki kefeli teraziler olarak adlandırılırlar.

Doğru, güvenilir bir tartım yapmak ve terazinin uzun ömürlü olmasını sağlamak için gereken kurallar :

- 1- Terazi, her tür mekanik titreşimden etkilenmeyecek bir zemin üzerine konmalıdır.
- 2- Kolay buharlaşan maddelerden uzak olmalı, özellikle ayrı bir odada bulunmalıdır.
- 3- Sıcaklık farklarının etkili olmaması için ısı kaynaklarından ve doğrudan gelen güneş ışınlarından uzak, hava akımlarının bulunmadığı yerler seçilmelidir.
- 4- Yerinin değiştirilmesi gerektiğinde üretici firmanın kataloğunda belirtilen önerilere uygun kilitleme yapıldıktan sonra taşınmalıdır.
- 5- Tartılacak madde, elle tutulmadan bir pens ya da spatül ile kefe üzerine

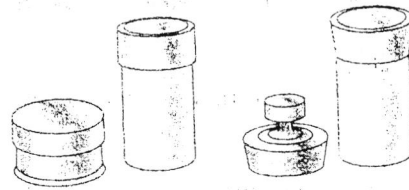
ortaya gelecek şekilde konmalıdır.

- 6- Tartılacak maddenin sıcaklığı terazi odası sıcaklığında olmalıdır.
- 7- Kefe üzerinde, kimyasal etki yapan maddeler doğrudan konulmaz, önceden uygun bir kap içinde bulunmalıdır.
- 8- Tartım limiti aşılmamalıdır.
- 9- İşlem süresince tüm pencereler, kapalı olmalı, tartım bittikten sonra madde kefedeki bırakılmamalıdır.
- 10- Her tartımdan önce ve sonra kefe yumuşak tüylü fırça ile temizlenmelidir.

Kurutma ve Tartım Malzemeleri

Katı maddeler çoğunlukla nem kaparlar ve bunun sonucunda bileşimleri değişir. Bu nedenle genelde bu tür maddeler tartılmadan önce atmosferden kaplıkları nemi kaybetmeleri için kurutulurlar.

Katı maddeler özel tartım kaplarında kurutulurlar ve saklanırlar.



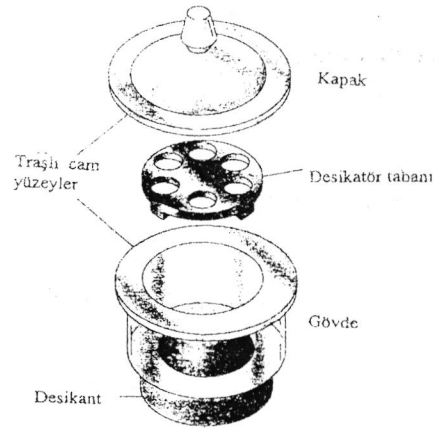
Şekil 1. 2 Tartım kapları

Tartım kapları tabanları düz cam kaplardır ve kapalıdırlar. Cam kapların yanı sıra plastik tartım kapları da vardır. Bunların cam kaplara göre avantajı dayanıklılıklarıdır

Kurutma ve Tartımda Desikatör Kullanımı

Katı maddelerin absorpladığı nemi uzaklaştırmak için en uygun yöntem etüvde kurutmaktır. Bu yöntem etüv sıcaklığında bozulan maddelere uygulanmaz. Bu maddeler düşük basınç ve sıcaklıkta kurutma yapabilen özel etüvlerde (vakum etüvleri) kurutulur. Ayrıca bazı katıların absorpladığı nem kurutma ile uzaklaştırılmaz, bu tür maddeler belirlenen nem miktarları ile işlem görürler.

Etüvlerde nemi uçurulmuş, kurutulmuş katı maddeler, desikatörlerde saklanır. Desikatör (Desiccator), maddenin yeniden nemlenmesini, toz almasını önleyen camdan veya plastikten yapılmış kapaklı bir kaptır. Şekil 1. 3. te desikatörün bölümleri gösterilmiştir. İçine nem çekici (desiccant) olarak daha çok susuz kalsiyum klorür, silika jel, kalsiyum sülfat, fosfor pentaoksit konur. Desikatörün kapağı ile alt tabanının iyi kapanması için her ikisinin traşlı kısmının çok ince bir yağ (grease) filmi ile kaplanması gerekir. Bunun için genelde vazelin kullanılır.



Şekil 1.3 Desikatörün bölümleri

Desikatöre madde konurken veya alınırken desikatörün kapağı doğrudan kaldırılmamalı, yatay yüzeyi yalayarak açılmalıdır. Isınma sırasında kapak fırlayabilir soğumada ise kaynama olur. Ana gövdenin ve kapağın traşlı kısmına sürülen vaselin sıcaklığın etkisi ile yumuşayabilir ve kapak kayıp, kırılabilir. Etüvden veya fırından alınan sıcak kroze desikatöre konduktan sonra, kapak çok az aralık bırakılır, kroze oda sıcaklığına gelince kapatılır. Aksi halde desikatör içinde oluşan vakum sonucu kapak gövdeye kaynar ve açılması güçleşir. Çok higroskopik olan maddeler sıkı kapaklı kaplarda desikatöre konurlar.

Sabit tartıma getirme; madde, çökelek veya sabit tartım kabı bir kaç kez belli bir sıcaklıkta belirli bir süre tutulur. Daha sonra desikatörde soğutulur ve tartılır. Bu işlem tartımlar arasındaki fark 0.2-0.3 mg dan fazla olmayıncaya kadar tekrar edilir. Bu ısı ile kimyasal veya fiziksel olayın tamamlandığının bir göstergesidir.

Nem çekici (Higroskopik) maddelerin tartımı; maddelerin çoğu belli bir ölçüde higroskopiktir. Çok hızlı olarak kısa bir sürede kapasitesi ölçüsünde nem alırlar ve dengeye ulaşırlar. Bu tür maddelerin tartımı için ana saklama şişesi tartılır sonra bu şişeden gereken miktarda madde hızlı bir şekilde alınıp ana saklama şişesi yeniden tartılır ve farktan madde miktarı bulunur. Ana saklama şişesi terazinin üs sınırını aşıyorsa aynı titizlikle normal tartım işlemi uygulanır. Tartım sonrası olabildiğince hızlı bir şekilde tartım kabının ağzı kapatılmalıdır.

Sıvıların tartımı; sıvı maddelerin tartımı genellikle higroskopik maddelerdeki tartım gibidir. Aşındırıcı ve uçucu olmayan sıvı örnekler bilinen yolla tartım kaplarında tartılabilir. Eğer örnek aşındırıcı ve uçucu ise önceden tartımı alınmış cam ampulde saklanmalıdır. Önce ampulün ucu ısıtılır ve boynu örneğe daldırılır. Ampul soğurken örnek ampul içine dolar, daha sonra ampulün ağzı zayıf bir alev ile kapatılır, ampul soğutulur ve tartılır. En son olarak ampul örneğin konacağı kaptaki tekrar kırılır.

1. 6. Süzme ve Yakma

Kullanılan Malzemeler

Krozeler, porselen, alüminyum oksit, nikel, demir, silika, altın gümüş veya platinden yapılmış kaplardır. Ağırlıkları belli bir deneysel yanılı sınırları içerisinde sabittir. Bu kaplar ile içlerine konan çökelek ısıtma ile belli bir bileşiğe dönüştürülürler. Zor çözünen örneklerin yüksek sıcaklıkta yakılmaları için nikel, demir veya gümüş gibi krezeler kullanılmaz. Bu tip krezeler atmosferden ve içlerine konan maddelerden etkilenirler. Bu nedenden ötürü hem ağırlıklarında değişiklik olur, hem de kroze ile etkileşen çökelek kirlenir ve beklenenden farklı bir yapıya dönüşebilir.

Analizcinin yapılacak analize göre en az kirlenmenin olabileceği en uygun krozeyi seçmesi gerekir.

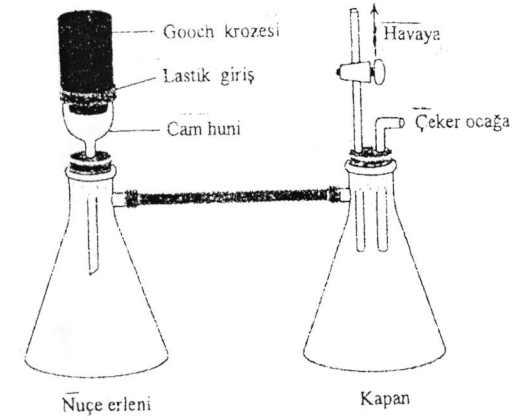
Süzgeç krozeler :

a) *Gözenekli Porselen Kroze*: Dipleri gözenekli porselenden yapılmıştır. 1000-1100° C de elverişlidirler.

b) *Gözenekli Cam Kroze*: Diplerini cam tozunun sıkıştırılmasıyla yapılan bir disk oluşturur. Gözeneklerine göre ince (fine), orta (medium), kaba (coarse) üç grupturlar. En fazla 200° C ye kadar kullanıma elverişlidirler.

c) *Göuche Krozesi*: Dipleri asbest (amyant) liflerinin delikli bir zemin üzerine oturtulmasıyla oluşturulmuştur. 500° C ye kadar kullanılabilirler. Ancak asbestten daha az nem çekici maddeleri süzüp kurutmada kullanılabilir. Asbest kanserojen olduğundan kullanımı sakıncalıdır.

Şekil 1. 4 de vakumlu süzme gösterilmiştir. Kroze ile süzme erleni arasındaki bağlanma bir lastik adaptör ile sağlanmaktadır. Tuzak şişesi su trompu ile sağlanan vakum ortamı kaldırıldığında (su kapatıldığında) suyun süzüntüye karışmasını engellemek için kullanılır. Çökelek kroze toplandıktan sonra kroze sabit ağırlığa gelinceye kadar sabit sıcaklıkta ısıtılır.



Şekil 1. 4 Vakumlu süzme düzeneği

Süzgeç kağıtları ile süzme, genellikle analitik huniler aracılığı ile yapılır. Bu hunilerin kenarlarında süzmenin hızlı olabilmesi için özel oluklar vardır ve uç kısımları, süzüntünün damla oluşturarak akması için özel olarak biçimlendirilmiştir.

Külsüz süzgeç kağıdı HCl ve HF asitler ile yıkanıp, daha sonra amonyak ile nötrleştirilmiş fiberlerden yapılmıştır. 9 veya 11 cm çapındaki bu süzgeç kağıtları yandığında 0.1 mg dan daha az kül bırakırlar. Bunlar da gözenek büyüklüğüne göre sınıflandırılırlar (Çizelge 1. 3).

Isıtma araçları; çökeleklerin çoğu düşük sıcaklıkta nem uçurulduktan sonra doğrudan olarak tartılabilir. Etüvler, elektrik ile çalışırlar ve bir kaç derecelik değişkenlik ile belli bir sıcaklıkta sabit ısıtmayı sağlarlar. Etüvler ile modellerine bağlı olarak 250° C ye kadar çıkılabilir. 110° C pek çok çökelek için iyi bir kurutma sıcaklığıdır.

Çizelge 1. 3 Süzgeç kağıtlarının özellikleri

Üretici firma	Süzme hızı	Gözenek çapı μ	Süzülecek çökeleğin özelliği
S and S Whatman			
Siyah band	41	Hızlı 4.1	Kaba tanecikli, jelimsi ve pıhtı görünümlü
Beyaz band	40, 44	Orta 2.4	Orta tanecikli
Mavi band	42	Yavaş 1.1	Küçük tanecikli

* Scheicher and Schuell

Süzgeç kağıdı üzerinde toplanan çökeleğin ilk kurutulması bek alevinde yapılır. Daha sonra kül fırınında belli bir sıcaklıkta yakılır. Elektrikli fırınlar ile 1100° C veya daha üstünde çalışılabilir. Bu fırınlar ile çalışırken özel uzun maşa ve ısıya dayanıklı eldivenler kullanılmalıdır.

Fırın içinde ısıtılan objenin aldığı renk kabaca ortamın sıcaklığı hakkında bilgi verir (donuk kırmızı; 700° C, kızıl kırmızısı; 900° C, portakal; 1100° C veya beyaz; 1300° C).

Süzme ve Yakma Teknikleri

Krozelerin hazırlanması; çökeleğin kurutulma ve yakılma işlemi sırasında krozenin ağırlığı sabit kalmalıdır. Bu amaçla, krozeler (cam

krozeler ters vakum uygulanır) önce temizlenir, daha sonra çökeleğe uygulanacak ısıtma ve soğutma süreleri aynen uygulanarak krozeler (4 ± 0.2 mg) sabit tartıma getirilir.

Çökeleklerin süzülmesi ve yıkanması: süzme işlemi üç bölümden oluşur: aktarma (decantation), yıkama ve taşıma. Aktarma aşamasında, dinlendirilmiş çökeleğin üzerindeki sulu kısım bulandırılmadan yavaşça dökülür. Böylece süzgeç kağıdının veya cam krozenin gözenekleri çökelek ile tıkanmaz, süzme işlemi olabildiğince hızlı bir şekilde gerçekleştirilir. Aktarma işlemi yapılırken beherin ağzına bir baget tutularak, sıçrama önlenir (Şekil 1.5)

Sulu kısım süzüldükten sonra yıkama çözeltisinden behere küçük bir hacim konur, karıştırılır ve dinlendirilir (Yıkama işlemi). Üstteki sulu faz yine yavaşça süzülür. Çökeleği süzgeç kağıdına almadan önceki yıkama işlemi ile süzme işlemi hızlandırılır.

Aktarma işleminden sonra çökelek beherden huniye alınır. Beherde kalanlar bir küçük parça süzgeç kağıdı ile silinerek huniye konur veya çok az yıkama çözeltisinden behere eklenerek tekrar huniye alınır. Süzme işlemi sırasında huniler üçte ikisinden fazla doldurulmamalıdır, çünkü çökelekler yer çekimine karşı ıslak yüzeyde dağılma özelliği gösterirler.

Jelatinimsi çökeleğin yıkama işlemi tamamlanmadan kurummasına izin verilmemelidir, çünkü kuruyan çökeleğin üstü kabuklaşır ve çatlaklar oluşabilir. Üzerine bir sıvı döküldüğünde ancak çatlaklardan sıvı geçebilir, bu nedenle yıkama işlemi iyi yapılmamış olur.

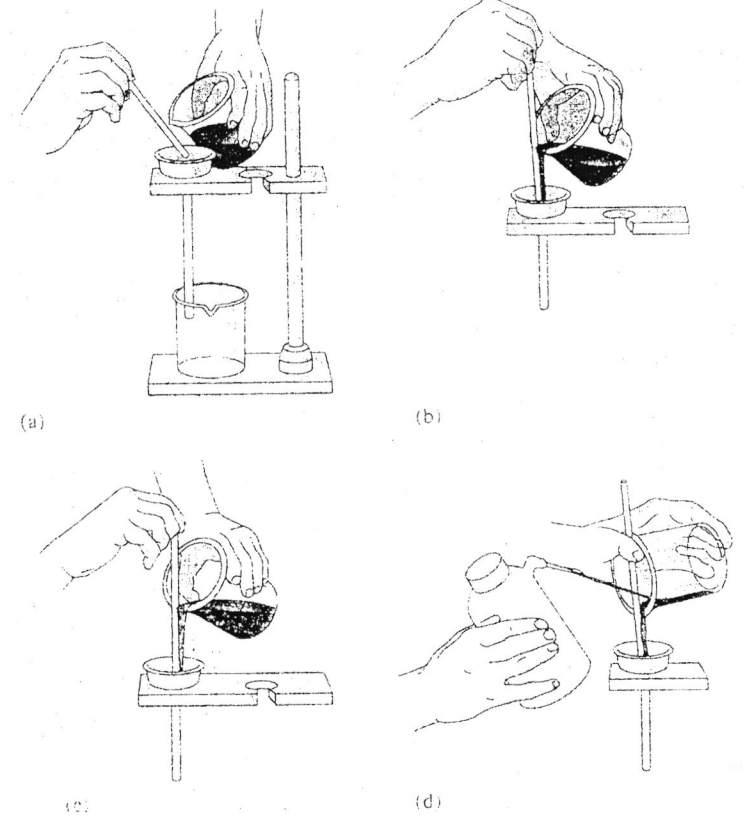
Külsüz Süzgeç Kağıdının Süzme ve Yakma İşlemlerindeki Kullanımı

Süzgeç kağıdı (Şekil 1. 6. a ve b) önce ikiye ve sonra dörde katlanır. Bir ucu yırtılır ve katlanan kağıt koni oluşturacak şekilde açılır ve huniye konur. Yerleştirmenin tam olması için süzgeç kağıdı su ile ıslatılıp,

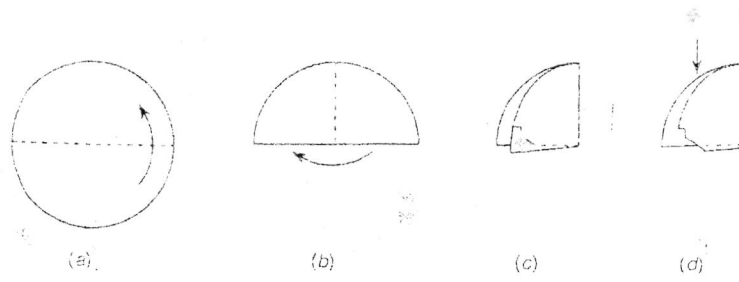
parmağınızın yardımı ile yavaşça huniye iyice yapıştırılır. Böylece süzgeç kağıdı ile huni arasında hava boşluğu kalmaz ve süzme işlemi sırasında huninin boyun kısmında da hava boşluğu olmaz.

Süzme ve yıkama işlemleri tamamlandıktan sonra, süzgeç kağıdı içindeki madde ile birlikte Şekil 1. 7. de gösterildiği gibi bohça şeklinde katlanır ve önceden sabit tartıma getirilmiş krozeye aktarılır. Külsüz süzgeç kağıdı ıslak olduğunda yırtılmaya karşı direnci azdır, bu yüzden katlama işlemi sırasında çok dikkatli olmak gerekir. Yırtılma olasılığını azaltmak için, süzme ve yakma işlemi sonrası biraz bekleyerek süzgeç kağıdının kurumasına izin vermek gerekir.

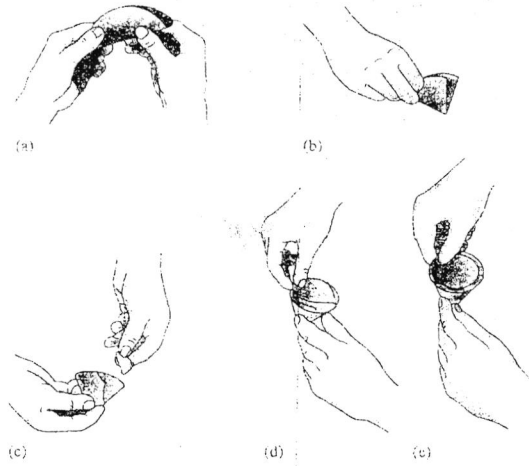
Süzgeç kağıdının yakılması; içine süzgeç kağıdı konan kroze kil üçgen üzerine Şekil 1. 8 de görüldüğü gibi eğik bir şekilde yerleştirilir. Isıtma işlemi hafif bir alev ile başlar ve alev krozenin dibine gelecek şekilde tutulur. Sıcaklık nem gittikten sonra yavaş yavaş artırılır ve kağıt külleşmeye başlar. Krozenin ağzından ince bir duman çıkışı gözlenir. Duman şiddetli olur ise, bu kağıdın tutuştuğunu gösterir. Bu durumda ısıtmaya kısa bir ara verilir. Eğer alev gözleniyorsa, krozenin ağzı kroze kapağı ile kapatılmalıdır. Sonunda, duman çıkışı bittiği zaman, son kalan karbonunda gitmesi için alev biraz artırılır. Daha sonra kroze kül fırınına konur, örneğin yakılması tamamlanır ve kroze örnekle birlikte sabit tartıma getirilir.



Şekil 1. 5 Süzme işlemi



Şekil 1.6. a) Süzgeç kağıdının katlanması

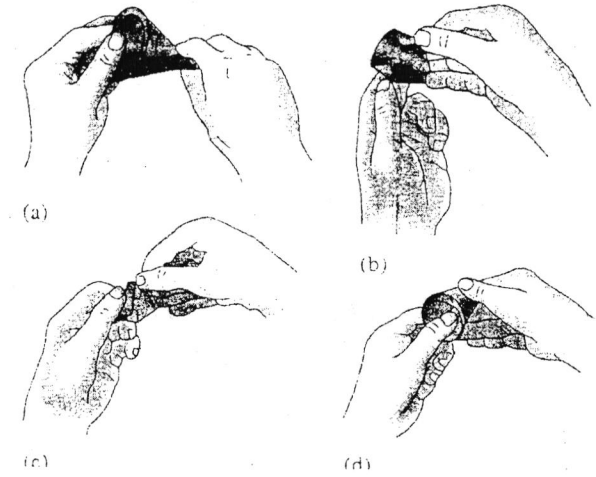


Şekil 1.6. b) Süzgeç kağıdının huniye yerleştirilişi

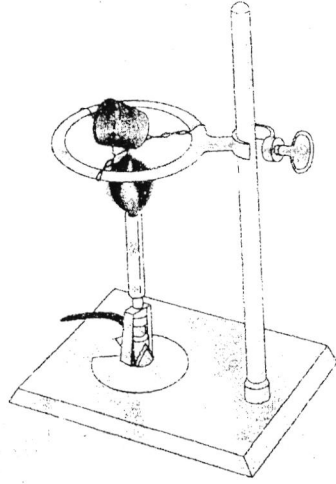
1.7 Hacim Ölçümü

Analizlerin çoğunda çözeltiler kullanıldığından hacim ölçümü en önemli temel işlemlerden biridir. Doğru bir analiz için hacmin doğru ölçülmesi ve hacim ölçme kaplarının bilinçli bir şekilde kullanılması

zorunludur. Hacim birimi litre (L), $\sim 4^{\circ}\text{C}$ de 1 kg suyun kapladığı hacim olarak tanımlanmıştır. 1mililitre (mL) ise 1/1000 litredir. 1 cm^3 ise 1mL den çok az bir farklılık gösterir ve kenarı 1 cm olan bir kübün hacmi olarak tanımlanır. 1000 mL, 1000,27 cm^3 dür. Ancak pratik kullanımda $\text{mL} = \text{cm}^3$ olarak alınabilir.



Şekil 1.7 Süzgeç kağıdındaki çökeleğin krozeeye alınması



Şekil 1. 8. Süzgeç kağıdının yakılması

Hacim Ölçü Kaplarının Ayarlanması

İçerisindeki sıvının hacmini belirli doğrulukta gösterecek şekilde işaretlenmiş ya da birimlendirilmiş hacim ölçme kaplarına ayarı yapılmış kaplar denir. Böyle bir kabın ayar işleminde saf suyun 4°C'deki hacmi yerine 20°C için işaretleme ya da birimlendirme yapılır. Ancak işaretleme veya birimlendirmenin doğru yapıp yapılmadığı kullanıcı tarafından kontrol edilmelidir. Eğer 20°C'den farklı sıcaklıklarda kullanılacaksa sıcaklık farkı nedeniyle hacim ölçümünde yapılacak yanlışlıklar düzeltilmelidir (bakınız Ek-F).

Büret Ayarı

Büretin ayarı yapılmadan önce temizliğinden emin olunması gerekir. İçerisine sıvı doldurup akıtıldığında kenarlarda bulaşma gözleniyorsa

büretin iç çeperlerinin kirli olduğu anlaşılır. Temizleme (damlacık oluşumu) için detarjan, kromik asit veya 1 hacim derişik H_2SO_4 ve 1 hacim H_2O_2 (1:1) karışımı çözeltileri kullanılabilir. Bu çözeltilerin kullanımından sonra, önce bolca suyla, son olarak da damıtık su ile yıkama yapılmalıdır. Temizlemenin yeterli olup olmadığı yukarıdaki gibi sıvının (suyun) kenarlara bulaşması gözlenerek kontrol edilir. Ayar için :

- 100 mL'lik temiz bir beheri 0.1 mg duyarlılıkla tart ve not et.
- Büretine saf su doldur ve sıfır çizgisine getir.
- Büret musluğunu kontrollü bir şekilde aç ve saf suyu birimlendirilmiş son çizgiye kadar önceden tartmış olduğun 100 mL'lik beherin içresine al. Bu sırada dışarıya sıçramanın olmamasına özen göster.
- İç su dolu beheri tekrar tart ve dolu beher ile boş beher arasındaki ağırlık farkından saf suyun ağırlığını hesapla.
- Bir termometre yardımıyla suyun sıcaklığını ölç ve kaydet.
- Bu 20°C sıcaklıktaki suyun yoğunluğuna bak.
- $d = m/V$ den suyun hacmini (V) hesapla. Bu işlemi tekrarlanabilir sonuçlar alınca kadar yinele, ortalama al, sonuçların standart sapmasını hesapla.
- Büretin 20°C için birimlendirilmiş hacmi ile hesapladığın hacmi karşılaştır, yorumla.
- Aynı işlemleri büretin değişik bölgeleri için yap. Örnek: Büretini sıfır çizgisine ayarla ve önceden tarttığın beheri 10.0 mL su al, tart ve önceki gibi V hacmini hesapla. Benzer işlemleri 10-20 mL, 20-30 mL, 30-40 mL aralıkları için yap ve varsa farklılıkları yorumla.

Pipet Ayarı

Pipet ayarına geçmeden önce bu aracı iyi kullanabilmek gerekir. Bunun için bir beher içerisinde su doldurulur ve pipet ile buradan su çekerek istenilen seviyede suyu durdurma-boşaltma pratiği kazanılır. Eğer puar kullanılacaksa bununla da pratik yapılmalıdır. Pipet kullanmada yeterince deneyim kazandıktan sonra artık ayar işlemine geçilebilir. Bu işlem de büret ayarında olduğu gibi yapılır.

1. 8 Laboratuvar Not Defteri

Kimyasal bir çalışmanın önemli noktalarında biri de deneysel verilerin tam olarak kaydedilmesidir. Bu not alma işleminde dikkat edilecek noktalar şunlardır;

1. sayfaları numaralanmış amaca uygun bir defter edin
2. deneyden elde edilen verileri düzenli olarak kaydet. Her deneme için yeni sayfa kullan
3. tüm veriler tükenmez kalem ile not et
4. veriler not ederken neye ait olduklarını yaz. Örneğin, boş kroze ağırlığı, dolu kroze ağırlığı gibi
5. kullanılan her sayfaya deney tarihi yaz
6. yanlış yazılan bir veriyi silme ya da sayfayı yırtma, üzerini çiz, hemen yanına doğrusu yaz
7. not defterinden asla bir sayfa yırtma. Yanlış veya kullanılmayacak veri içeren sayfanın üzerine bir çarpı işareti koy.

İyi bir laboratuvar defterinin veri sayfasında;

1. deney başlığı
2. yapılan analize dayanan kısa bir temel ilke açıklaması

3. her deney için orijinal veriler ve hesaplanmış sonuçlar yer almalıdır. Yukarıda belirtilen kuralları içeren bir deney sayfası örneği Şekil 1. 8 de verilmiştir.

1. 9. Laboratuvarda Güvenlik

Kimya laboratuvarında çalışmanın her zaman için bir riski vardır. Her an için bir kaza olabilir ya da siz kaza yapabilirsiniz. Bu riski azaltmak için aşağıdaki kurallara dikkat edilmelidir.

1. Laboratuvar önlüğü olmadan asla çalışılmamalı. Kapalı ayakkabı giyilmeli ve saçlar uzun ise toplanmalı.
2. Öncelikle laboratuvara en yakın yangın söndürücülerin yeri öğrenilmeli.
- 3 Her zaman laboratuvarda koruyucu gözlük takılmalı.
4. Laboratuvarda asla yalnız çalışılmamalı. Çevrenizde bağırdığınızda sizi duyacak biri daima olmalı.
5. Laboratuvarda asla yemek yenmemeli ve birşeyler içilmemeli. Laboratuvar malzemeleri ile bir şey içilmemeli ve laboratuvarda sigara kullanılmamalı.
6. Kullanılan kimyasalların çoğu zehirli, bazıları çok zehirli ve bir kısmı da kuvvetli asit ve baz çözeltileri gibi aşındırıcılardır. Bu kimyasalların zararlılık dereceleri stok şişelerinin üzerindeki işaretler ile belirtilmiştir. Cilt kimyasallardan uzak tutulmalı. Böyle bir olay olduğunda ise bolca su ile yıkanmalı ve laboratuvar görevlisinden yardım istenmeli.
7. Çözücüler pipet yardımı ile puar kullanılarak çekilmeli. Asla ağız kullanılmamalı.
8. Isıtılmış malzemeler asla çıplak el ile tutulmamalı.
9. Cam boruları bir mantar veya lastik tıkaçın deliğine sokarken çok dikkatli olunmalı. Bu işlem yapılırken eller bir kaç kat bez ile sarılmalı.

10. Açığa çıkan gazların zehirli ve zehirsiz olmasına bakmaksızın daima çeker ocak kullanılmalı. Kokuları test ederken dikkatli olunmalı.
11. Vücudunuzun ya da gözlerinizin patlamalara ya da çeşitli sıçramalara karşı korunmasını iyi yapabilmek için laboratuvardaki güvenlik düşünün ve göz yıkayıcının yerleri önceden bilinmeli ve nasıl çalıştıkları öğrenilmeli.
12. Gerekli durumlarda ilkyardım seti kullanılmalı.
13. Laboratuvardaki tehlikeli işlemlerin yapıldığı yerlerde ve güvenlik cihazlarının üzerinde uygun etiketler bulunmalı.
14. Kimyasalların uygun şekilde saklanması, yangın, tehlikeli patlamalar ve insanların buharlar ile etkileşmesini en aza indirir. Kuvvetli asitler ve bazlar, yükseltgeyici ya da indirgeyici reaktifler başka maddeler ile etkileşimleri en az olacak şekilde kaplarda saklanmalıdır. Asitler ve çözücüler için çeker ocakta uygun raflar olmalıdır. Herhangi bir dökülme sonucunda yangın çıkmaması için bu raflar uygun maddelerden yapılmış olmaları gerekir.

Sayfa		
1. Gravimetrik Sülfat Miktarının Belirlenmesi		
2. Örnekteki sülfatın BaSO ₄ olarak çöktürülmesi ve tartılması		
3. Örnek (Sülfat çözeltisi)	Örnek1	Örnek2
Boş kroze, g	21.0564	21.9874
Boş kroze + BaSO ₄ , g ilk tartım	21.6144	22.5514
ikinci tartım	21.6140	22.5510
üçüncü tartım	21.6146	22.5515
dördüncü tartım	21.6143	22.5512
Ort. BaSO ₄ ağırlığı, g	21.6143	22.5513
Fark	0.5579	0.5639
Sülfat, mg	229.5	232.0
Ortalama Sülfat, mg	230.8	
Başlagıç tarihi		: 01/02/1999
Bitiş tarihi		: 04/02/1999

Şekil 1. 8 Bir Laboratuvar Defteri Veri Sayfası

	E	Explosive Patlayıcı
	O	Oxidizing (fire-promoting) Yükseltgeyici
	T+ T	Very toxic Toxic Çok zehirli Zehirli
	Xn	Harmful Zararlı

	F+	Highly flammable Kolay alev alabilir
	F	Flammable Alev alabilir
	C	Corrosive Aşındırıcı
	Xi	Irritant Göz Yaşartıcı

Şekil 1.9 Kimyasalların zararlı özelliklerini ve derecelerini belirten işaretler

Kimyasal Atıklar

Eğer doğaya dikkatli bir şekilde atılmazlarsa, kullandığınız kimyasalların pek çoğu bitkilere, hayvanlara ve insanlara zarar verirler. Çözeltilerin çoğu kanalizasyona güvenli bir şekilde dökülmesine rağmen, nehirler ve yeraltı suları başkaları tarafından kirletilmektedir. Yaptığınız her

deney için asistanınızdan kullandığınız reaktifi nasıl atacağınızı öğrenmelisiniz. Genel olarak:

- 1) Her çözelti veya kimyasal çöpe ya da lavaboya dökmeyiniz. Çünkü bu çözelti ağır metal iyonları içerebilir veya organik bir çözücü olabilir. Çevre ve insan sağlığına zarar verir.
- 2) Dökülebilir çözeltinizi lavaboya döküp, arkasından bol musluk suyu akıtınız.
- 3) Atık uygun bir kimyasal işlem uygulanarak çevreye vereceği zarar azaltılarak ya lavaboya dökülmeli ya da uygun şartlarda saklanmalı.

Kimyasal atıkların doğaya verilmesi ile ilgili bir kaç örnek:

Artık dikromat ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), sodyumbisülfid (NaHSO_3) ile önce Cr(III) e indirgenir sonra NaOH ekleyerek Cr(OH)_3 olarak çöktürülür, suyu buharlaştırılır ve toprağa gömülür.

Atık asit çözeltileri, atık baz çözeltileri ile nötralleşinceye kadar karıştırılır (pH kağıdı ile kontrol edilerek) ve musluğa dökülür.

Atık iyodat (IO_3^-) çözeltileri sodyumbisülfid ile iyodüre indirgenir. Bu tepkime asit üretir. Oluşan asit atık baz ile nötralleştirilir, sonra tüm çözelti lavaboya dökülür.

Atık kurşun çözeltisi sodyummetabisilikat (Na_2SiO_3) çözeltisi ile etkileştirilir, çözünmeyen PbSiO_3 çökeleği toprağa gömülür.

Atık gümüş ve altın değerli olduklarından kimyasal işlemlerle geri kazanılmalıdır.

Çeker ocaklardaki zehirli gazların bacadan çıkmasını önlemek için bu gazlar kimyasal tuzaklarla tutulmalıdır. Bazı zehirli gazlar alevden geçirilebilir, böylece zararsız ürünlere dönüştürülebilir.

4) Bazı atıklar kimyasal geri kazanımla tekrar kullanılabilir, böylece atık miktarı azalır.

En önemli nokta kimyasal olarak uygun olmayan atıklar birbiri ile hiçbir zaman karıştırılmamalıdır ve her atık şişesi etiketlenmeli ve bu etiketlerde neyi ne kadar (yaklaşık derişim) içerdęi belirtilmelidir.

BÖLÜM II

VOLUMETRİK ANALİZ

Volumetri, hacim ölçme ilkesi ile madde miktarı belirlenen bir yöntemdir. Bu yöntemde çözelti ortamında birbiriyle *hızlı* ve *tam* olarak tepkimeye giren iki maddeden bir tanesinin ayarlı çözeltisinin eşdeğer katılım anındaki hacmi ölçülür. *Ayarlı çözelti* içindeki madde miktarı tam olarak bilinen çözeltilere denir. *Eşdeğer katım anı* veya *eşdeğerlik noktası* ise bu iki madde arasındaki hızlı ve tam olan tepkimenin sona erdiği ya da her iki maddenin eşdeğer gram sayılarının eşit olduğu andır. Bu anı saptamaya yarayan maddelere *belirteç* denir. Ancak eşdeğerlik noktasını tam olarak gösteren bir başka deyişle tam eşdeğerlik anında renk değiştiren belirteç yoktur. Bu nedenle belirteçler yardımıyla eşdeğerlik noktasına yakın, belirtecin renk dönüşüm aralığına giren ve titrasyon sonu noktası olarak adlandırılan bir noktada titrasyon sonlandırılır. Yapılan bu yanılgıya *titrasyon yanılgısı* (TY) denir. Titrasyon yanılgısını, eşdeğerlik noktası ile titrasyon sonu noktası arasındaki fark olarak da tanımlayabiliriz.

Bir volumetrik analizin yapılabilmesi için temel şartlar aşağıdaki gibi özetlenebilir:

- 1) Tepkime tek bir kimyasal denklemle tanımlanabilmeli ve stokiyometrik olmalı.
- 2) Tepkime hızlı ve tam olmalı,.
- 3) Titrasyon sonunu saptamak için uygun bir belirteç seçilebilmelidir.

Volumetride molarite ve normalite birimleri kullanılır. Molarite (M), 1 L çözeltideki maddenin mol sayısıdır. Normalite (N), 1 L çözeltideki maddenin eşdeğer gram sayısıdır.

Bir maddenin eşdeğer gramı mol ya da formül kütesinin veya element ise atom kütesinin *etki değerine* bölünmesi ile bulunur.

Normalite birimi ve eşdeğer gram endüstriyel ve sağlık birimlerinde hala kullanılmaktadır burada yalnızca molarite ve mol kütleleri kullanılacaktır.

2. 1 Ayarlı Çözeltilerin Hazırlanması

Ayarlı çözeltiler iki yolla hazırlanabilir.

a) birincil ayar maddelerinde çok dikkatli olarak tartılan uygun miktar, çözgünde çözüldükten sonra bilinen hacime tam olarak seyreltilerek hazırlanır.

b) Yüksek saflıkta elde edilemeyen ya da tartılmaları oldukça güç maddelerin (HCl, NH₃ vb.) önce yaklaşık derişimli çözeltileri hazırlanır. Daha sonra birincil madde (primer standard) denilen yüksek saflıktaki bir madde ile uygun bir belirteç kullanılıp titre edilerek *ayarlama* (standardization) yapılır.

Birincil ayar madde de aşağıdaki şu özellikler aranmalıdır:

- 1) Kolay elde edilebilir ve analitik anlamda saf olmalı.
- 2) Açık hava ve sıcaklık etkilerine karşı dayanıklı olmalı (kararlı olmalı).
- 3) Ayarlanacak madde ile hızlı ve tam tepkimeye girmeli.
- 4) Mol kütesi büyük olmalı (tartımdan gelen hatanın az olması için) ve kolay tartılabilmeli.
- 5) Belirtecın titrasyon sonunu göstermesini engelleyecek şekilde renkli olmamalı.
- 6) Kolay çözünmeli ve oda sıcaklığında titre edilebilmeli.

2. 2. Ayarlı Çözeltilerin Saklanması

Bazı ayarlı çözeltilerin, özellikle bazların uzun süre saklanması halinde cam şişelerden çözeltiliye silikat ve alüminat geçerek ayarları bozulur. Böyle çözeltilerin polietilen şişelerde saklanması gerekir. Bazı çözeltiler ise cam üzerine adsorbe olurlar. Bunun yanında ışık etkisi ile bozunabilen AgNO₃, KMnO₄, gibi maddelerin çözeltileri renkli şişelerde saklanmalıdır. Eğer madde mikrobiyal bozunmaya uygun ise bu durumda bazı koruyucular eklenebilir. Örneğin; S₂O₃²⁻ ün uzun süre saklanması için 1-2 damla kloroform katılır.

Çözelti saklama yeri ise sıcaklığın az değiştiği yerler olmalıdır. Sıcak yerde ve ağzı iyice kapatılmamış ortamda saklanan çözeltilerin zamanla buharlaşma nedeniyle derişimleri değiştiğinden ayarları bozulmuş olur.

2. 3. Volumetride Yapılan Yanılgılar

Volumetride yapılan yanılgılar aşağıdaki şekilde sıralanabilir.

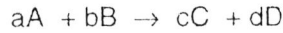
- a) Titrasyon yanılgısı ya da belirteç yanılgısı, uygun belirtecın seçilmemesi.
- b) Kullanılan terazi ve hacim ölçme kaplarının (pipet, büret, balonjoje) yanılgılı olması veya yanılgılı kullanılması.
- c) Ayarlı çözeltilerin doğru hazırlanmaması, birincil ayar maddesinin iyi seçilmemesi ya da gereği gibi çalışılmaması.
- d) Örnekte bulunan ve analizlenecek madde dışında titrant ile tepkimeye giren diğer maddelerin varlığı (girişimciler) analiz sonucunu pozitif veya negatif etkiler.

e) Ayarlama ve analiz işlemleri hemen hemen aynı sıcaklıkta yapılmalı.

Volumetride kullanılan belirteçlere yöntemler tanıtılırken yeri geldiğinde ayrıntılı olarak değinilecektir.

2. 4. Analiz Sonucunun Hesaplanması

Genel olarak bir titrasyon tepkimesini aşağıdaki gibi gösterelim;



Bu tepkimeye A titre edilen (analyte), B titre eden (titrant) a ve b ise stokiyo metrik katsayılar olsun. Eşdeğerlik noktasında iki maddenin mol sayıları oranı için

$$\frac{n_A}{n_B} = \frac{a}{b} \quad (1)$$

eşitliği yazılabilir. Burada n_A ve n_B sırasıyla titre edilen A'nın ve titre eden B'nin mol sayılarıdır. Diğer yandan mol sayısı, n , ve molar derişim, M , tanımlarından aşağıdaki eşitlikler yazılabilir.

$$n = \frac{w}{W_A} \quad M = \frac{n}{V} \quad (2)$$

Bu eşitliklerde w , maddenin ağırlığı, W_A , titre edilenin mol ağırlığı ve V litre cinsinden çözelti hacmidir. 2 nolu eşitliklerden yararlanılarak

$$n_A = \frac{w_A}{W_A}, \quad n_B = M_B V_B \quad \text{yazar (1) de yerine koyarsak}$$

$$a \frac{w_A}{W_A} = b M_B V_B \quad (3)$$

eşitliği elde edilir. Buradan

$$w_A = a/b \times W_A \times M_B \times V_B \quad (4)$$

genel eşitliği bulunur. Bu eşitliklerde w_A ve W_{MA} sırasıyla titre edilenin kütlesi ve molekül ağırlığı, M_B ve V_B sırasıyla titre edenin molarite cinsinden derişimi ve litre cinsinden hacmidir. Bu eşitlik genel olarak tüm titrasyon hesaplarında kullanılır.

BÖLÜM III

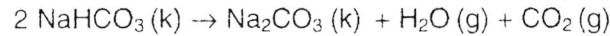
VOLUMETRI UYGULAMALARI

3. 1 Asit- Baz Titrasyonları

Asitlerin, bazların ve zayıf asit tuzlarının volumetrik belirlenmesi hidronyum veya hidroksit iyonlarının su oluşturarak nötralleşmeleri ilkesine dayanır. Eşdeğerlik noktası yakınında pH daki hızlı değişme ile tepkime karakterize edilir. Bu değişim asit-baz belirteçi ile ya da potansiyometrik olarak pH-metre yardımı ile kolaylıkla belirlenir. Nötralleşme titrasyonları kuvvetli asit veya bazların ayarlı çözeltiler ile yapılır.

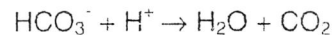
Asitlerin Ayarlanması; kuvvetli asitlerin ayarlanmasında başlıca Na_2CO_3 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (Boraks), Ti_2CO_3 , KIO_3 , HgO gibi birincil ayar maddeleri kullanılır.

Na_2CO_3 ile ayarlama, Na_2CO_3 saf NaHCO_3 in yaklaşık $260-290^\circ\text{C}$ arasında ısıtılmasından elde edilir (~ 30 dak). Na_2CO_3 in kurutulması 110°C de etüvde yapılır ve CaCl_2 içeren desikatörde saklanır.

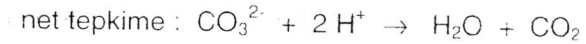
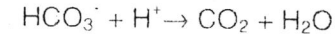
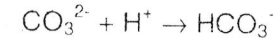


Na_2CO_3 a karşı yapılan asit ayarlanmasında titrasyon sonu ikinci sıçrama bölgesinde saptanır. Belirteç olarak metil oranj kullanılır ($\text{pH} \approx 4.2$).

Titrasyon sonuna doğru oluşan CO_2 i çözeltilerden uzaklaştırmak için çözeltili kaynatılır. Çünkü CO_2 uzaklaştırılmazsa



Dengesi nedeniyle bir miktar HCO_3^- titre edilmeden kalır ve negatif yanlıgı olur.



Diğer kullanılan ayar maddeleri aşağıdaki Çizelge 3. 1 de verilmiştir.

Çizelge 3. 1 Asit Ayarlanmasında Kullanılan Çeşitli Ayar Maddeleri

Ayar maddesi	Molekül Ağırlığı	Titrasyon Tepkimesi	Belirteç
Boraks, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	381.77	$\text{B}_4\text{O}_7^{2-} + 7\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4 \text{H}_3\text{BO}_3 + 2\text{OH}^-$ $2\text{OH}^- + 2\text{H}^+ \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{B}_4\text{O}_7^{2-} + 5\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+ \rightarrow 4 \text{H}_3\text{BO}_3$	Metil kırmızısı
Talyum karbonat, Ti_2CO_3	468.74	$\text{CO}_3^{2-} + 2 \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$	Metil oranj

Asit çözeltilerinin ayarlanması için önceden ayarlanmış baz çözeltileride kullanılabilir. Ancak ayarlı baz çözeltisinin doğruluğundan emin olmak gerekir. Eğer uygun saklama koşulları sağlanmamışsa ve oldukça eski tarihte hazırlanmışsa kullanılması sakıncalı olabilir.

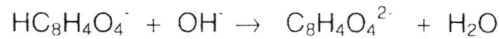
Daha seyrek başvuruluan yollardan biri, derişik asit bileşiminin özenli yoğunluk ölçümü ile belirlenmesidir. Sonra bu uygun çözeltinin derişimi için hesaplanıp tartılan bir miktar istenen hacme seyreltilir. (Hesaplama için gerekli yoğunluk - derişim çizelgeleri kimya el kitaplarında bulunabilir).

Diğeri ise sabit kaynayan (azeotropik) HCl çözeltisidir. Bu çözelti 760 mm Hg basınçta % 20.221 (w/w) HCl içerir.

Bazların Ayarlanması; kuvvetli bazların ayarlanmasında potasyum biftalat ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$), benzoik asit ($\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$), potasyum biiyodat $\text{KH}(\text{IO}_3)_2$, okzalik asit dihidrat ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), sülfamik asit ($\text{H}_2\text{N}-\text{SO}_3\text{H}$), 2,4,6 tri nitro benzoik asit kullanılır.

a) Potasyum biftalat ile ayarlama ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$); saf olarak elde edilmesi kolay, nem çekici olmayan 135°C ye kadar ısıtıldığında bozunma olmayan bir zayıf asittir ($\text{pK}_a = 5.4$). Tek sakıncası bir zayıf asit olmasıdır. Çünkü bu tür zayıf asitlerin titre edilmeleri sırasında karbonatlaşmadan ileri gelen yanığı önemli düzeydedir. Bu nedenle daha ayarlama basamağında yapılacak yanığı azaltmak için ayarlanacak bazın karbonatlaşmamış olması gerekir.

Titrasyon tepkimesi:



Titrasyonda kullanılacak belirteç fenolftaleindir.

b) *Benzoik Asit ile Ayarlama;* saf olarak elde edilebilir ve su içermez. Suda çözünürlüğü az olduğu için alkolde çözünür. Ticari alkoller bir miktar asidik olabileceğinden kör (boş) deneme yapılmalıdır. Titrasyon fenolftalein belirteçi ile yapılır. Titrasyon tepkimesi:



3. 1. 1 Asit-Baz Belirteçleri

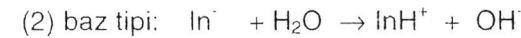
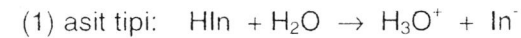
Nötralleşme titrasyonlarında sonuçların doğruluğu uygun belirteç seçimine bağlıdır. Nötralleşme titrasyonlarında kullanılan belirteçler renkli zayıf organik asit veya bazlardır. Bu bileşiklerin rengi belli bir pH aralığında değişir. En çok kullanılanlar fenolftaleyn, metil oranj, metil kırmızısı ve bromokresol yeşilidir.

Renk değişiminin olduğu noktadaki hidrojen iyonu derişimi her belirteç için farklıdır. Fenolftaleyn, hidrojen iyonu derişimi 10^{-8} M dan büyük olan çözeltilerde renksizdir ve hidrojen iyonu derişimi 10^{-10} M dan küçük olan çözeltilerde pembedir. Eğer hidrojen iyonu derişimi 10^{-10} M dan 10^{-8} M ra değişirse, fenolftaleyn belirtecinin rengi pembeden renksiz dönüşür. Eğer çözeltilinin hidrojen iyonu derişimi bu iki değer arasında olursa, renk koyu pembe ile renksiz arasında olur. Yani, fenolftaleyn bazık bölgede renk değiştirir. Metil oranj, metil kırmızısı ve bromokresol yeşili asidik bölgede renk değiştirir ($[\text{H}^+] = 10^{-3} - 10^{-5}$ M). Bazı belirteçler ve pH aralıkları Çizelge 3. 2 de verilmiştir.

Çizelge 3. 2 Bazı Önemli Asit-Baz Belirteçleri

	Geçiş bölgesi, pH	Renk değişimi	Tipi
Timol mavisi	1.2-2.8	K-S	1
Metil oranj	3.1-4.4	K-T	2
Bromokresol yeşili	3.8-5.4	S-M	2
Metil kırmızısı	4.2-6.3	K-S	2
Fenolftaleyn	8.3-10.0	R-Mor	1
Timolftaleyn	9.3-10.5	R-M	1
Alizarin sarısı GG	10-12	R-S	2

M: Mavi, R:Renksiz, T:turuncu, P: Pembe, K: Kırmızı, S: Sarı



Bir titrasyon için en uygun belirteç, titrasyonun eşdeğer noktasındaki hidrojen iyonu derişiminde renk değişimi gösterendir.

Bazı asit-baz belirteç çözeltilerinin hazırlanışı:

Bromokresol yeşili: 0.1 g bromokresol yeşili 7.5 mL 0.02 M NaOH te çözülür ve 250 mL ye seyreltilir.

Metil oranj: 0.1 g metil oranj 100 mL suda çözülür.

Metil kırmızısı: 0.1 g metil kırmızısı 18.7 mL 0.02 M NaOH te çözülür ve 250 mL ye seyreltilir.

Fenolftaleyn: 0.1-0.5 g fenolftaleyn 50 mL alkolde çözülür ve 50 mL su eklenir.

3. 1. 2 Uygun Belirteç Seçimi

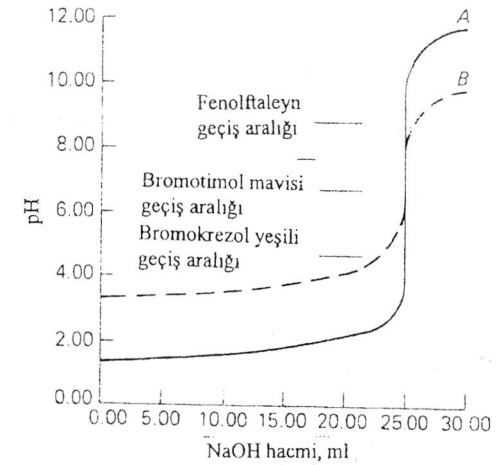
Kuvvetli asit ve bazların titrasyonunda, eşdeğerlik noktasının pH sı 7 dir. Eşdeğerlik noktası civarında pH değişimi tepkimeye giren bileşiklerin derişimi yüksek olduğunda yüksek olur. Bu tip titrasyonlarda fenolftaleyn (bazik bölge belirteci) ya da bromokresol yeşili (asidik bölge belirteci) nötral bölge belirteci olan bromotimol mavisinin yanında kullanılabılırler. Ancak, analit ve titrantın derişimi küçüldüğünde, pH değişiminin büyüklüğünde azalır, ancak eşdeğerlik noktasında pH daima 7 dir (Şekil 3. 1).

B eğrisinde, düşük derişimli asit ve bazın titrasyonunda sadece bromotimol mavisi uygun belirteç olarak görülmektedir.

3. 1. 3 Ayarlı Asit Çözeltilisiyle Yapılan Titrasyonlar

0.1 M Hidroklorikasit Çözeltilisinin Hazırlanması

1. Derişik HCl çözeltilisinden 9 mL al ve 1L ye saf su ile tamamla.
2. İyice karıştır, etiketle ve kapaklı cam şişede sakla.



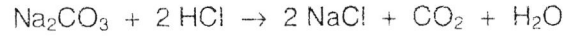
Şekil 3. 1 HCl ile ayarlı NaOH in titrasyon eğrisi. A: 50.00 mL 0.05 M HCl ile 0.1000 M NaOH; B: 50.00 mL 0.0005 M HCl ile 0.001000 M NaOH

0.1 M Hidroklorikasit Çözeltilisinin Ayarlanması

1. Biricil ayar saflıkta Na_2CO_3 tı alarak etüvde 110°C de 2 saat kurut.
2. Desikatörde soğuttuktan sonra, 0.1 mg duyarlılıkla 0.1-0.15 g civarında tartım al ve not et
3. 250 mL lik erlene al ve 20 mL saf suda çöz.
4. 1-2 damla metil oranj belirteci damlat.
5. Büreti hazırladığın HCl çözeltilisiyle bir iki kez yıkadıktan sonra doldur.
6. Erlenedeki Na_2CO_3 çözeltilisine damla damla yaklaşık 0.1 M HCl çözeltilisinden ekle ve titrasyon boyunca erleni sürekli çalkala.
7. Çözeltilinin rengi açık pembe oluncaya kadar titrasyona devam et.
8. Açığa çıkan CO_2 in uzaklaştırılması için çözeltiliyi 2-3 dakika kaynat. Renk tekrar sarıya dönerse titrant ekle ve büretten toplam hacmi oku.

9. Titrasyonu bir kaç kez daha yineleyerek, paralel deney sonuçlarının ortalamasını al.

10. Ayarlı HCl çözeltisinin derişimini aşağıdaki şekilde hesapla.



$$M_{\text{HCl}} V_{\text{HCl}} = \frac{2 \times w_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{W_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}$$

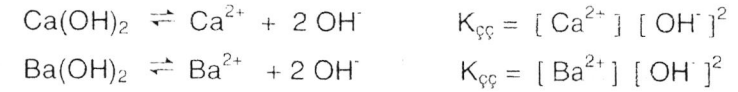
Sodyumhidroksit Analizi

1. NaOH örneğini 250 mL lik bir erlene al.
2. Yaklaşık 25 mL ye saf su ile seyrelt.
3. 2-3 damla metil oranj belirteci ekle.
4. Örneği renk değişinceye kadar ayarlı HCl ile titre et.
5. Harcanan HCl in hacminden yararlanarak örnekteki NaOH miktarını hesapla.

Güç Çözünen Bazik Tuzların Çözünürlük Çarpımının Belirlenmesi

1. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ veya $\text{Ba}(\text{OH})_2$ tuzlarının saf sudaki doygun çözeltilerinden 10 mL al ve 250 mL lik erlene koy.
2. 25 mL ye saf su ile seyrelt.
3. 2-3 damla metil oranj ekle.
4. Renk dönüşümü oluncaya kadar ayarlı HCl ile titre et.
5. Harcanan HCl hacminden yararlanarak OH^- iyonu derişimini belirle.

6. Bu değer yardımıyla çözünürlük çarpımını belirle, çizelgedeki ile karşılaştır. Farklılık var ise nedenini yorumla.



Karbonat ve Karbonat Karışımlarının Analizi

Na_2CO_3 , NaHCO_3 ve NaOH ten birini veya ikili karışımlarının nitel ve nicel analizleri nötralleşme titrasyonları için iyi örneklerdir. Üçü birden birarada bulunmazlar, çünkü aralarında gerçekleşen tepkime bunu önler. NaOH ve NaHCO_3 karışımı sonucu tepkenlerden biri veya her ikisinde tükeninceye kadar Na_2CO_3 oluşur. NaOH tükenmiş ise, çözelti NaHCO_3 - Na_2CO_3 içerir; NaHCO_3 tükenmiş ise geride NaOH ve Na_2CO_3 kalır.

Bu karışımların analizi ayarlı asit ile titrasyon gerektirir. Birinde, pH aralığı 8-9 arasına gelen bir belirteç, diğerinde ise asidik bölge belirteci kullanılır.

Titrasyon, aynı örneğe her iki belirtecin sıra ile eklenmesi sonucu oluşan renk değişimleri ile ya da aynı miktar karışımı içeren iki farklı örneğe belirteçten birini ekleyerek gerçekleştirilir.

Yöntem 1: Tek örnek kullanılarak yapılan titrasyon

Örnekten 20 mL alınır. 2-3 damla fenolftaleyn eklenir ve ayarlı HCl ile pembe renk yok oluncaya kadar titre edilir. Daha sonra, 2-3 damla bromokresol yeşili veya metil oranj belirteci eklenir ve ayarlı asit ile titrasyona kalıcı yeşil renk oluşuncaya kadar devam edilir. Çözeltinin bileşimi Çizelge 3. 3 de verilen hacimsel ilişkiye göre belirlenir.

Çizelge 3. 3 Tek Örnekte Yapılan Titrasyon ile Karbonat ve Bikarbonat Karışımlarının Analizinde Hacim İlişkisi

Bileşim	Fenolftaleyn(V_f) ve bromokresol yeşili(V_{by}) dönüm noktalarına ulaşmak için gereken ayarlı asit hacmi
NaOH	$V_f > 0, V_{by} = 0$
Na_2CO_3	$V_f = V_{by}$
$NaHCO_3$	$V_f = 0, V_{by} > 0$
NaOH, Na_2CO_3	$V_f = V_{OH} + V_{CO_3}, V_{by} = V_{CO_3} V_f > V_{by}$
$NaHCO_3, Na_2CO_3$	$V_f < V_{by} V_f = V_{CO_3}, V_{by} = V_{CO_3} + V_{HCO_3}$

Yöntem 2: Aynı miktar analit içeren iki örnek kullanılarak yapılan titrasyon
Aynı miktar analit içeren 20 mL lik iki örnek çözeltisi alınır. Bunlardan birine 2-3 damla fenolftaleyn ve diğerine 2-3 damla bromokresol yeşili eklenir. Her örnek çözeltisi ayarlı HCl ile renk değişimi oluncaya kadar titre edilir. Çözeltinin bileşimi iki titrasyondan elde edilen hacimler kullanılarak (Çizelge 3. 4)de verilen ilişkiye göre belirlenir.

Sodyumkarbonat Analizi

1. Na_2CO_3 örneğini 2 saat $110^\circ C$ da etüvde kurut ve desikatörde soğut.
2. Örnekten 0.1000-0.1500 g tart ve 250 mL lik erlene koy.
3. 20-30 mL kaynamış suda çöz ve 2-3 damla fenolftaleyn ekle eğer sulu örnek verilirse yaklaşık 20 mL ye su ile seyrelt ve belirteç ekle
4. Ayarlı asit ile renk dönüşünceye kadar titre et.
5. HCl hacminden yararlanarak örnekteki Na_2CO_3 miktarını hesapla.

Çizelge 3. 4 Karbonat, Bikarbonat ve Hidroksit İyonlarını İçeren Karışım Analizinde Hacim İlişkisi

Bileşim	Fenolftaleyn(V_f) ve bromokresol yeşili(V_{by}) dönüm noktalarına ulaşmak için gereken ayarlı asit hacmi
NaOH	$V_f = V_{by}$
Na_2CO_3	$V_f = \frac{1}{2} V_{by}$
$NaHCO_3$	$V_f = 0, V_{by} > 0$
NaOH, Na_2CO_3	$V_f = V_{OH} + V_{CO_3}, V_{by} = V_{OH} + 2V_{CO_3} \quad 2V_f > V_{by}$
$NaHCO_3, Na_2CO_3$	$V_f = V_{CO_3} V_{by} = 2V_{CO_3} + V_{HCO_3} \quad V_{by} > 2V_f$

Sodyumkarbonat-Sodyumbikarbonat Karışımının Analizi

- 1.Örnek katı ise kurutulmuş uygun miktar tartılmış örneğini al, 250 mL lik balon jojeye koy, ve sonra çizgiye kadar kaynatılıp soğutulmuş su ile tamamla.
2. Eğer örnek çözelti halinde ise pipet ile belli bir hacim al ve 250 mL lik balonjojeye koy, çizgiye kadar seyrelt.
3. Örneği ayarlı HCl ile her iki yöntemden birini kullanılarak analiz et

Yöntem 1: Titrasyonun her adımında HCl hacmi kullanılan belirteçlere bağlı olarak V_f ve V_{by} şeklinde verilmiştir. Hesaplama aşağıdaki gibidir..

$$W_{Na_2CO_3} = V_f (L) \times M_{HCl} \times W_{Na_2CO_3}$$

$$W_{NaHCO_3} = (V_{by} - V_f) \times M_{HCl} \times W_{NaHCO_3}$$

Yöntem 2 : Karışımdaki her bileşenin miktarı aşağıdaki gibi hesaplanır.

$$W_{Na_2CO_3} = V_f (L) \times M_{HCl} \times W_{Na_2CO_3}$$

$$W_{NaHCO_3} = (V_{by} - V_f) \times M_{HCl} \times W_{NaHCO_3}$$

Sodyumkarbonat-Sodyumhidroksit Karışımının Analizi

1. Örneğini 250 mL lik balonjojeye koy, çöz ve saf su ile çizgiye kadar seyrelt. 2. CO₂ absorplamasını engellemek için ağzını iyice kapat.
3. Örnek çözeltisinden 25 mL örneğinden al, erlene koy ya da örneğini doğrudan erlene koy.
4. Çözeltini ayarlı HCl ile yöntem 1 veya 2 ye göre titre et.

Yöntem 1: Titrasyonun her adımında kullanılan HCl hacmi kullanılan belirteçlere bağlı olarak V_f ve V_{by} şeklinde verilmiştir. Hesaplama:

$$W_{Na_2CO_3} = V_{by} (L) \times M_{HCl} \times W_{Na_2CO_3}$$

$$W_{NaOH} = (V_f - V_{by}) \times M_{HCl} \times W_{NaOH}$$

Yöntem 2: Karışımdaki her bileşenin ağırlığı aşağıdaki şekilde hesaplanır;

$$W_{NaOH} = (2V_f - V_{by}) \times M_{HCl} \times W_{NaOH}$$

$$W_{Na_2CO_3} = (V_{by} - V_f) \times M_{HCl} \times W_{Na_2CO_3}$$

3. 1. 4 Ayarlı Baz Çözeltisiyle Yapılan Titrasyonlar

0.1 M sodyumhidroksit Çözeltisinin Hazırlanması

1. 4 g karbonatsız NaOH i hızlı bir şekilde tart, önceden kaynatılıp, soğutulmuş (not) 1 L saf suda çöz.

2. Çözeltinin CO₂ soğurmaması için hava ile ilişkisini önle.

Not: Sıcak bazik çözeltiler CO₂ di çabuk soğurur.

0.1 M Sodyum hidroksit Çözeltisinin Ayarlanması

1. Önceden 110° C de 2 saat etüvde kurutulup, desikatörde soğutulmuş potasyum hidrojen fitalat (KHP) birincil ayar maddesinden 0.1500-0.2000 g civarında tam tartım al.
2. 20 mL saf suda çöz.
3. 2-3 damla fenolftaleyn belirtecinden ekle.
4. Çözeltiyi renk pembeye dönünceye kadar ayarlı NaOH çözeltisiyle titre et.
5. Renk 30 saniye sabit kalınca titrasyonu bitir ve harcanan hacmi not et.
6. En az üç paralel çalış. Titrasyon sonuçlarının ortalamasını al ve NaOH in molaritesini hesapla.

Hidroklorikasit Analizi

1. Verilen HCl örneğini 250 mL lik erlene al.
2. Örnek çözeltini yaklaşık 20 mL ye seyrelt. 2 damla fenolftaleyn ekle(not).
3. Çözeltiyi önceden ayarlanmış NaOH çözeltisi ile renk açık pembe oluncaya kadar titre et.
4. Renk 30 sn kalıcı olmalı.
5. Harcanan baz hacmini not et ve sonucu mg veya g HCl olarak bul.

Not: Kuvvetli asit-baz titrasyonlarında asit ya da baz çözeltisinin derişimi çok küçük olmadıkça asidik veya bazik bölge belirteçleri kullanılabilir.

Tuzruhunda Hidroklorikasit Analizi

1. 250 mL lik erlene ≈ 0.1 g HCl içeren tuz ruhu örneği al ve 250 mL ye seyrelt.
2. 2-3 damla fenolftaleyn ekle.
3. Ayarlı NaOH ile renk pembe oluncaya kadar titre et.
4. Harcanan hacmi not et ve HCl derişimini hesapla.

Sirkede Asetikasit Analizi

Zayıf asitlerin ayarlı kuvvetli baz ile analizlerinde bazik geçiş bölgesi belirteçleri kullanılır.

Sirkede ve şarapta toplam asit miktarının asetik asit cinsinden belirlenmesi zayıf asitlerin analizine örnek verilebilir. Sirkedeki toplam asit miktarı ayarlı baz titrasyon sonucu belirlenir. Başka asitlerde içermesine rağmen asetik asit içeriği en fazla olduğundan analiz sonucu asetik asit olarak verilir.

1. 250 mL lik erlene 1-2 mL sirke örneğini 0.1 mL duyarlılıkla al.
2. 50 mL saf su ve 3-4 damla fenol ftaleyn ekle.
3. Renk pembe oluncaya kadar ayarlı NaOH ile titre et.
4. Sonucu 100 mL örnekte g CH_3COOH olarak ver.

Kuvvetli ve Zayıf Asit Karışımlarının Analizi

Bir kuvvetli asit ve K_a sı 10^{-4} veya daha düşük olan zayıf bir asit karışımının ayarlı NaOH ile titrasyonunda iki titrasyon sonu noktası gözlenir ve titrasyon iki farklı belirteç kullanılarak yapılır.

Hidroklorikasit ve Asetikasit Karışımının Analizi

1. Örnek çözeltini al ve 20 mL ye su ile seyrelt.
2. 2-3 damla metil oranj belirteçini ekle ve ayarlı NaOH çözeltisi ile renk değişene kadar titre et.
3. Sonra 2 damla fenolftaleyn ekle ve pembe renk oluşuncaya kadar titre et.
4. Birinci titrasyon sonu noktasına ulaşıldığında harcanan baz hacminden yararlanarak HCl miktarını hesapla.
5. İkinci titrasyon sonu noktasına ulaşıldığında harcanan baz hacminden yararlanarak HAc miktarını hesapla.

3. 2 Çökelme Titrasyonları

Çökelme titrasyonları, belirlenecek iyonla az çözünen bileşik oluşturabilen bir iyonun ayarlı çözeltisi ile titrasyonudur. Böyle bir tepkimenin volumetrik analizde kullanılabilmesi için aşağıdaki koşullar gereklidir:

1. Çökelen maddenin çözünürlüğü az olmalıdır.
2. Çökelme tepkimesi hızlı olmalı ve çabuk dengeye gelmelidir.

3. Beraber çökeltme, iyon hapsedme veya adsorpsiyon gibi sonucu etkileyecek olaylar olmamalıdır.
4. Titrasyon sonunu belirleyecek uygun bir belirteç bulunabilmelidir. Yani titrasyon yanlgısı çok az olmalıdır.

Volumetrik analizde çökeltme tepkimelerinin uygulamaları çok fazla değildir. Ancak oldukça eski olmasına rağmen bir kaç çöktürme yöntemi sıkça kullanılır ve bu yöntemler ile klorür, bromür, iyodür ve tiyosiyanat iyonları belirlenir.

3. 2. 1 Gümüş Nitrat ile Çökeltme Titrasyonları

Çökeltme titrasyonları uygulamalarında çoğu zaman ayarlı AgNO_3 çözeltisi kullanılır ve bu nedenle arjantometrik yöntemler olarak da adlandırılırlar. Burada sadece Mohr, Volhard ve Fajans yöntemi ile klorür belirlenmesi verilmektedir. Genel olarak bu yöntemlerde 0.1 M ayarlı gümüş nitrat çözeltisi kullanılır.

Ayarlı 0.1 M Gümüş Nitrat Çözeltisinin Hazırlanması ve Saklanması

17.0 g gümüş nitratı temiz, kuru bir tartım kabında tart ve 110°C de 1 saat ısıt (not 1), desikatörde soğut. 0.1 mg duyarlılıkla gümüş nitrat içeren tartım kabını tart ve 1 L lik balonjojeye aktar. Tartım kabını dara için yeniden tart. AgNO_3 tı çöz ve işaret çizgisine kadar seyrelt ve iyice karıştır (not 2). Tartım farkından AgNO_3 çözeltisinin molaritesini bul.

Notlar:

1. Gümüş nitrat ısı ile bozunur. 1 saat 110°C de ısıtma sonucu renkte açılma görülür, ancak bu etki gözardı edilebilir düzeydedir, daha uzun süre ısıtılmamalıdır.
2. Gümüş nitrat çözeltisi ışık geçirmeyen kaplarda saklanmalıdır.

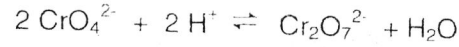
Mohr Yöntemi ile Klorür Miktarının Belirlenmesi

1. a) Örnek katı ise 1saat 110°C de kurut. 0.1 mg duyarlılıkla 0.25-0.35 g örnek tart çöz ve 100 mL ye tamamla.
- b) Örnek çözelti olarak verilirse, 100 mL balonjojede su ile seyrelt.
2. Örnek çözeltisinden 25 mL al buna spatül ucu ile NaHCO_3 ekle ve gaz çıkışı bitinceye kadar bekle (not 1).
3. 1-2 mL %5 lik K_2CrO_4 (not 2) potasyum kromat ekle ve Ag_2CrO_4 oluşumundan dolayı ilk kalıcı tuğla kırmızısı renk oluşuncaya kadar titre et (25 mL saf su, bir miktar CaCO_3 ve bir damla %5 K_2CrO_4 içeren tanık deneme için harcanan AgNO_3 hacmi örnek için harcanandan çıkarılarak düzeltilmiş değerleri bulunuz).
4. Sonucu g Cl⁻ veya NaCl olarak veriniz.

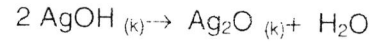
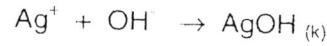
$$w_{\text{Cl}} = \frac{35.46}{1 \times 1000} \times V_{\text{AgNO}_3} \times M_{\text{AgNO}_3}$$

Notlar:

1. Mohr titrasyonu pH 7-8 arasında gerçekleştirilmelidir. Eğer pH düşük olursa (pH<6) kromat iyonunun bir kısmı dikromat iyonuna dönüşür.



Bu yüzden CrO_4^{2-} derişimi düşer ve eşdeğerlik noktasına ulaşmak için daha çok Ag^+ iyonları gerekir. Bazik ortamda ise gümüş hidroksit ve gümüş oksit oluşur.



eşdeğerlik noktasında, $[\text{Ag}^+] = \sqrt{K_{\text{çç}}} = 10^{-5} \text{ M}$

AgOH in çökmesinin başlaması için OH^- derişimi

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_{\text{çç}}}{[\text{Ag}^+]} = \frac{2.6 \times 10^{-8}}{10^{-5}} = 2.6 \times 10^{-3} \text{ M}$$

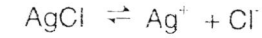
$$\text{pH} = 14 - [-\log(2.6 \times 10^{-3})] = 11.3$$

Bu nedenle, çözeltinin pH 11 den büyük olmamalıdır.

2. Kromat bir derişim belirteçidir. Örnekte bulunan Cl^- ün tamamı AgCl şeklinde çöktükten hemen sonra Ag_2CrO_4 in çökmesi ile titrasyon sonu belirlenir. Bu nedenle CrO_4^{2-} derişimi öyle ayarlanmalıdır ki titrasyon

sonunda eklenen 1 damla aşırı AgNO_3 den önce Ag_2CrO_4 oluşumu ile tuğla kırmızısı çökelek gözlenebilsin. Bu aşağıdaki gibi hesaplanabilir;

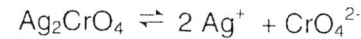
Tam eşdeğerlik anında ortamdaki Ag^+ iyonlarının kaynağı



tepkimesine göre çözünürlükten gelen Ag^+ dir. AgCl için $K_{\text{çç}} = 1.10^{-10}$ olduğuna göre eşdeğerlikte

$$s = [\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] \Rightarrow [\text{Ag}^+]^2 = K_{\text{çç}} \quad [\text{Ag}^+] = \sqrt{1.10^{-10}} = 10^{-5} \text{ M dir.}$$

Ag_2CrO_4 için $K_{\text{çç}} = 1.10^{-12}$ olduğuna göre Ag_2CrO_4 in 10^{-5} Ag^+ ortamında çökmeye başlaması için $[\text{CrO}_4^{2-}] = ?$



$$K_{\text{çç}} = [\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}] \quad [\text{CrO}_4^{2-}] = \frac{K_{\text{çç}}}{[\text{Ag}^+]^2} = \frac{1.10^{-12}}{(10^{-5})^2} = 10^{-2} \text{ M}$$

$10^{-2} \text{ M CrO}_4^{2-}$ derişiminin sağlanması için %5 lik K_2CrO_4 çözeltisinden titrasyon sonu hacmine göre 1-2 mL kullanılır. Uygulamada titrasyon sonunda olması gereken K_2CrO_4 derişimi, titrasyon sonu hacmi dikkate alınarak benzer şekilde hesaplanmalıdır.

Ag_2CrO_4 in çözünürlüğü sıcaklıkla arttığından titrasyon oda sıcaklığında yapılmalıdır.

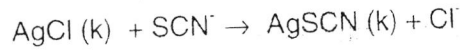
CrO_4^{2-} belirteci tek yönlüdür. Bu belirteç ile yalnız ayarlı AgNO_3 çözeltisi ile Cl^- belirlenmesi yapılabilir, ayarlı Cl^- çözeltisi ile Ag^+ belirlenmesi yapılamaz.

Volhard Yöntemi ile Klorür Miktarının Belirlenmesi

1. Örnek alımı Mohr yönteminde olduğu gibidir.
2. Gümüş nitratin aşırısını (~ 10 mL hacmi tam olarak not ederek) ekle.
3. Çözeltiyi 5 mL 6 M HNO_3 ten ekleyerek asitlendir (not 1).
4. 5 mL 0.5 M demir(III) çözeltisi ve 5 mL klorür içermeyen nitrobenzen ekle (not 2).
5. İyice karıştır. Gümüşün fazlasını 0.1 M ayarlı tiosiyanat çözeltisi ile oluşan FeSCN^{2+} bileşiğinin rengi 1 dakika kalıcı oluncaya kadar titre et.
6. Sonucu g Cl^- olarak veriniz.

Notlar:

1. Nitrik asit çözeltiyi berraklaştırmak için eklenir. Demir(III) çözeltisi HNO_3 içerisinde hazırlanır ve böylece tekrar HNO_3 eklenmesi gerekmez.
2. Tiosiyanat iyonunun gümüş iyonu ile oluşturduğu bileşiğinin çözünürlük çarpımı AgCl bileşiğinkinden daha küçüktür.



Bu olay büyük bir yanlışlığa neden olabilir. Bunun oluşmasını engellemek için ya çözelti tiosiyanat ile titre edilmeden önce süzülür ya da nitrobenzen eklenerek AgCl ün çevresinde yağimsı bir film oluşturarak AgCl ün tiosiyanat ile tepkimeye girmesi engellenir (Nitrobenzenin eklenme işlemi çeker ocakta yapılmalıdır).

Fajans Yöntemi ile Klorür Miktarının Belirlenmesi

1. Örnek alımı diğer yöntemler ile aynı.
2. %2 lik fluoressen belirtecinden (not) her 10 mL Cl^- örneği için 2 damla damlat.
3. Ayarlı AgNO_3 çözeltisi ile çökeleğin rengi gül pembesi oluncaya kadar titre et.
4. Sonucu g Cl^- olarak veriniz.

Not: Eşdeğerlikten sonra 1 damla aşırı Ag^+ eklenmesi, ortamda oluşan AgCl çökeleğinin aşırı eklenen Ag^+ yı adsorbe ederek $\text{AgCl} | \text{Ag}^+$ katyonunun oluşmasına neden olur. Bu katyon ise bir zayıf asit olan fluoressenin anyonunu (Fl^-) diğer anyonlara göre seçimli olarak adsorplar ve oluşan $\text{AgCl} | \text{Ag}^+ | \text{Fl}^-$ adsorpsiyon bileşiğinin rengi gül pembesidir.

3. 3 Yükseltgenme- İndirgenme Titrasyonları

Titre edilen ile titre eden arasında elektron alış-verişi nedeniyle bir tepkime oluyorsa bu tür titrasyonlara yükseltgenme-indirgenme titrasyonları ya da redoks titrasyonları denir. Asit-baz, çökelme ve kompleksleşme titrasyonları ile karşılaştırıldığında, yükseltgenme-indirgenme titrasyonlarının uygulamaları daha fazladır. Burada bu uygulamalardan ikisine yer verilecektir.

1. Permanganat ile yapılan titrasyonlar
2. İyoda dayalı titrasyonlar

Kullanılan belirteçler; yükseltgenme-indirgenme titrasyonlarında titrasyon sonu potansiyometre ile saptandığı gibi, kimyasal belirteçlerle de

saptanabilir. Bu belirteçler yükseltgeyici veya indirgeyici reaktifler olup, tepkimeye giren maddelerin veya ürünlerin derişimindeki değışikliğe değil, sistemin potansiyelindeki değışmelere yanıt verirler. Bu nedenle yükseltgenme-indirgenme eğrilerinde grafiğin ordinatı derişimin logaritmik değeri yerine pil potansiyelidir (elektrod potansiyeli). Redoks belirteçleri üç grupta incelenir;

1. Titrantın kendisi (örneğin; KMnO_4)
2. Titre eden ya da edilenin redoks çiftlerinden bir tanesi ile renkli bileşik oluşturabilen maddeler (Örneğin; çözüdür nişasta)
3. İndirgenmiş şeklinin rengi ile yükseltgenmiş şeklinin rengi farklı olan organik bileşikler (Örneğin; metilen mavisi, ferroin)

Ayarlı çözeltilerin hazırlanmasında en sık kullanılan yükseltgeyici reaktifler +0.5 - +1.7 V arasında değışen standart elektrod potansiyeline sahiptirler.

Potasyum permanganat, KMnO_4 , potasyum iyodat, KIO_3 ve amonyum vanadat, NH_4VO_3 en çok kullanılan yükseltgeyici reaktiflerdir.

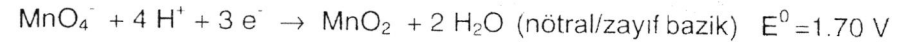
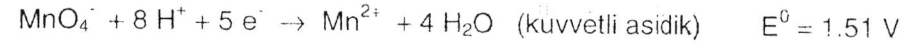
Genel olarak, indirgeyici reaktiflerin ayarlı çözeltileri yükseltgeyicilerinkine oranla kararlılıklarının düşük olması nedeni ile az kullanılırlar.

Yükseltgenme-indirgenme titrasyonlarında, en çok bilinen birincil ayar maddeleri arsenik(III) oksit, (As_2O_3) sodyum okzalit, ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$) mahr tuzu ($\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), ve potasyum iyodattır (KIO_3)

3. 3. 1 Permanganat ile Yapılan Titrasyonlar

Bu titrasyonlarda titrant olarak oldukça kuvvetli bir yükseltgen olan ayarlı potasyum permanganat çözeltisi kullanılır. Rengi nedeni ile permanganat aynı zamanda belirteç işlevi de görür. Eşdeğerlikten sonra

eklenen 1 damla aşırı KMnO_4 çözelti rengini pembe yapar. pH na bağılı olarak aşağıdaki gibi indirgenme basamakları oluşur;



KMnO_4 ile,

1. Asitli ortamda yükseltgenebilen kation ve anyonların (Fe^{2+} , Sn^{2+} , VO^{2+} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, NO_2^- , SO_3^{2-} , H_2O_2 , Mo^{3+} , Ti^{3+} , V^{4+}) doğrudan belirlenmesi yapılabilir.
2. Asitli ortamda Fe^{2+} veya $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ gibi iyonlar MnO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, MnO_2 , Mn_3O_4 , PbO_2 , Pb_2O_3 , Pb_3O_4 , Ce^{4+} iyonlarını indirgeyerek dolaylı belirlenmelerinde kullanılır. Bunun için örnek üzerine bilinen miktarda aşırı Fe^{2+} veya $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ eklenir, artan reaktif ayarlı KMnO_4 ile geri tire edilir.
3. Nötral veya zayıf bazik ortamda bazı maddelerin (Mn^{2+} , HCOOH) belirlenmesinde kullanılır.

Potasyum permanganat Çözeltisinin Hazırlanması ve Saklanması

1. Yaklaşık 3.2 g KMnO_4 tart.
2. 500 mL lik suda çöz ve kaynat (not 1).
3. Daha sonra ağzını kapatarak bir gece beklet.
4. Çözeltiyi içine cam pamuğu yerleştirilmiş huni ile litrelik balonjojeye süz (not 2-3) ve su ile tamamla.

5. Temiz, koyu renk (not 4) cam bir şişeye aktar, etiketle ve ağzını kapatarak sakla.

Notlar:

1. KMnO_4 in kuvvetli bir yükseltgen olması nedeniyle organik maddeleri yükseltir. Bu yüzden hazırlandığı suda organik maddeler, toz ve benzeri şeyler olmamalıdır, bunlar permanganat iyonunu indirir. Çözelti ısıtılarak organik maddelerin hızlı bir şekilde bozunması ve bekletilerek oluşan MnO_2 din çökmesi sağlanır.

$\text{MnO}_4^- + \text{indirgeyici reaktif} \rightarrow \text{MnO}_2 + \text{yükseltgenme ürünü}$ (nötral çözelti)

2. Oluşan MnO_2 , çözeltinin bozunmasını katalize eder, bu nedenle hazırlanırken KMnO_4 çözeltisi ayarlanmadan önce süzülür.
3. Süzme işleminde süzgeç kağıdı kullanılmaz çünkü kağıt çözeltide indirgenmeye neden olur.
4. Güneş ışınlarından etkilendiği için koyu renkli şişelerde ve karanlıkta saklanır.

Potasyum Permanganat Çözeltisinin Ayarlanması

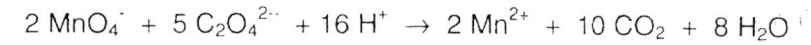
1. Etüvde 110°C de 2 saat bekletilmiş ve desikatöre alınmış $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ dan 0.1 mg duyarlılıkla 0.1-0.15 g tart.
2. Yaklaşık 20 mL su ekle ve üzerine 5-6 mL 2 M H_2SO_4 ekle.
3. Çözeltiyi $70 - 80^\circ \text{C}$ ye kadar ısıt (not 1).
4. Çözeltiyi sıcak iken büretten 1-2 damla KMnO_4 damlat ve rengi kayboluncaya kadar iyice çalkala.
5. Sıcaklık 60°C nin altına düşmeyecek şekilde KMnO_4 ile 30 saniye kalıcı pembe renge kadar titre et.

6. Harcanan titrant hacmini not et. Aynı işleme yinelenabilir sonuçlar alınca kadar devam et.

7. Tanık deneme olarak 20 mL 2 M H_2SO_4 çözeltisini aynı koşullarda KMnO_4 ile titre et.

8. Kör deneme için harcanan KMnO_4 hacmini örnek için harcanan hacimden çıkart.

9. KMnO_4 in molaritesini hesapla.



$$w_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} = \frac{5}{2} \times 134 \times V_{\text{KMnO}_4} \times M_{\text{KMnO}_4}$$

3. 3. 2. Permanganat Titrasyonu Uygulamaları

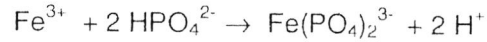
Demir Miktarının Belirlenmesi

Demir filizi ve demir ürünlerindeki demir analizi için en yaygın kullanılan yöntem permanganat ile demir(II) iyonunun titrasyonudur. Örnekler çözelti haline getirilerek örnekteki demir uygun yöntemler ile demir(II) iyonuna dönüştürülürler. Bu amaçla en çok kullanılan iki yöntem vardır.

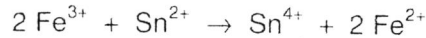
1. Çözelti sülfirik asit ile hazırlandığında metalik Zn ile indirgeme (Jones indirgenme yöntemi)
2. Hidroklorik asit çözeltisinde kalay(II) klorür ile indirgeme

Bu yöntemin temeli SnCl_2 ile Fe(III) 'ün indirgenmesi sırasında, Cl^- iyonlarının KMnO_4 ile yükseltgenmesini engellemek için MnSO_4 , H_2SO_4 ve H_3PO_4 içeren koruyucu çözelti (Zimmermann-Reinhardt reaktifi) kullanılmasına dayanır. Ortamda Demir(III) iyonu olduğunda, demir

titrasyonu için eşdeğerlik noktası öncesi Cl^- iyonunun bir kısmı da yükseltgenir. Bu nedenle harcanan permanganat miktarı gerekenden fazla olur ve analizde yüksek sonuçlar elde edilir. Ayrıca, Cl^- iyonu ile olan tepkime yavaştır ve gözlenen titrasyon sonu noktası rengi soluk olur, bu yüzden tam karar vermek güçleşir. Koruyucu çözelti Mn(II) iyonu içerir ve bu iyon KMnO_4 ile Fe(II) arasındaki tepkimeyi katalizler, aynı zamanda permanganatın yükseltgeme gücünü azaltarak Cl^- 'e etki etmesini önler. Reaktifteki PO_4^{3-} aşağıdaki tepkimeyle renksiz demir kompleksi oluşturarak demirin sarı renkli FeCl_4^- oluşumunu engeller ve titrasyon sonu noktasının daha iyi gözlenmesini sağlar. H_2SO_4 ise tepkime için gerekli asitliği sağlar.

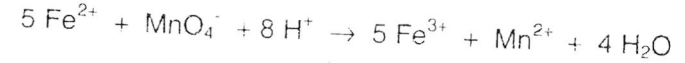


1. Örnek katı ise HCl ile çöz ve süz. Örnek çözelti halinde ise 3'den devam et.
2. Hacmi 10 mL kalıncaya kadar buhar banyosunda buharlaştır. Çözeltinin rengi sarı olur (Fe^{3+}).
3. Çözelti sıcak iken renk beyazlaşınca kadar damla damla SnCl_2 ekle (not1). Tek bir damla tüm demir(III) iyonlarını indirgemeye yetebilir.
4. Sarı renk gittikten sonra da 1-2 damla fazladan ekle.



5. Çözeltiyi oda sıcaklığına kadar soğut ve hızlı bir şekilde 10 mL %5 lik HgCl_2 çözeltisinden ekle (not 2-3).
6. 2 dakika çözeltiyi dinlendir. Eğer beyaz çökelti yoksa çözeltiyi at (not 4).
7. Karışımı 250 mL lik erlene al ve 50 mL ye su ile seyrelt.
8. 20 mL koruyucu çözeltiden (not 5) ekle.
9. KMnO_4 ile hemen titre et.

10. Tanık deneme için Fe örneği dışında diğer reaktifleri analizde alınan miktarlar kadar karıştır ve KMnO_4 ile titre et.
11. Kör deneme için harcanan KMnO_4 hacmini toplam tüketimden çıkar.
12. Örnekteki Fe yüzdesini hesapla.



$$W_{\text{Fe}} = 5 \times M_{\text{MnO}_4} \times V_{\text{MnO}_4} \times W_{\text{Fe}}$$

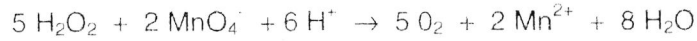
Notlar:

1. 3 g SnCl_2 ü 10 mL derişik HCl de çöz ve 20 mL su ile seyrelt. Çözelti taze hazırlanmalıdır. Uzun süre bekletildiğinde havanın oksijeni ile SnCl_4 e dönüşür.
2. Suda hazırlanmış %5 (w/v) lik HgCl_2 çözeltisi
3. Reaktif hemen eklenmez ise fazla kalay(II) iyonlarının bir kısmı civa(II) klorürün civa(I) klorür yerine metalik Hg ya dönüşmesine neden olur.
4. Çökelek az miktarda ve beyaz renkte olmalı. Çökeleğin gri renkte olması elementel civanın oluştuğunu gösterir. Elementel civa KMnO_4 ile yavaşça tepkimeye girer ve yanılı getirir. Bu nedenle örnek bozulmuştur, atılır.
5. Koruyucu Çözeltinin Hazırlanışı: 40 mL der. H_2SO_4 + 120 mL saf su + 40 mL % 85 lik H_3PO_4 karışımını soğut. Bu karışımı 20 g $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ nun 100 mL saf sudaki çözeltisine ekle.
6. Atık çözeltiler artık şişelerinde saklanmalı.

Peroksit Miktarının Belirlenmesi

1. Verilen iki paralel peroksit örneğini yaklaşık 150 mL ye seyrelt.
2. 3-4 mL 4 M H_2SO_4 ekle ve açık pembe renge kadar ayrı ayrı titre et.

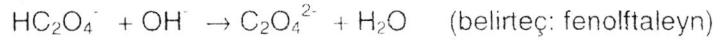
3. Sonucu mg H₂O₂ olarak ver.



Okzalot (C₂O₄²⁻) ve Biokzalot (HC₂O₄⁻) Karışımının Analizi

Okzalot ve biokzalot karışımının analizi iki farklı titrasyonu gerektirir. Bunlardan bir nötralleşme ve diğeri yükseltgenme-indirgenme titrasyonudur.

Nötralleşme titrasyonunda, biokzalot ayarlı NaOH çözeltisi ile titre edilir, okzalot iyonu etkilenmez. Titrasyon tepkimesi;



Redoks titrasyonunda, C₂O₄²⁻ ve HC₂O₄⁻ iyonlarının her ikisinde ayarlı KMnO₄ ile titre edilir. Titrasyon tepkimesi,



Yöntem:

1. Bilinmeyen örnek çözeltisini al ve 100 mL ye seyrelt.
2. 3-4 damla fenolftaleyn belirteci ekle.
3. Çözeltiyi 0.1 M ayarlı NaOH ile titre et.
4. Harcanan baz hacmini not et.

İkinci bir örnek çözeltisi al,

1. Yaklaşık 100 mL ye seyrelt.
2. 10 mL 9 M H₂SO₄ koy.

3. Karışımı 80⁰ C ye ısıt ve 0.02 M KMnO₄ ile titre et.

4. Harcanan KMnO₄ hacmini not et.

5. Sonucu örnekteki mg HC₂O₄⁻ ve C₂O₄²⁻ olarak ver.

Hesaplama :

$$n_{\text{HC}_2\text{O}_4^-} = n_{\text{NaOH}}$$

$$\frac{w_{\text{HC}_2\text{O}_4^-}}{W_{\text{HC}_2\text{O}_4^-}} = V_{\text{NaOH}} (\text{mL}) \times M_{\text{NaOH}}$$

$$\frac{2}{5} \times n_{\text{HC}_2\text{O}_4^-} + \frac{2}{5} \times n_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = n_{\text{KMnO}_4}$$

$$\frac{2}{3} \times \frac{w_{\text{HC}_2\text{O}_4^-}}{W_{\text{HC}_2\text{O}_4^-}} + \frac{2}{5} \times \frac{w_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}}}{W_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}}} = V_{\text{KMnO}_4} \times M_{\text{KMnO}_4}$$

3. 3. 3. İyoda Dayalı Titrasyonlar

Yükseltgenme-indirgenme tepkimeleri ve titrasyonunda iyot kimyasının iki türlü uygulaması vardır, iyodimetri ve iyodometri.

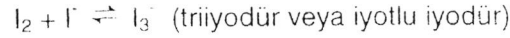
İyodimetri (Doğrudan titrasyon): Zayıf asidik veya zayıf bazik bölgede (pH= 6-7.5) titrant olarak I₂ çözeltisinin kullanıldığı ve iyodu (I₂) iyodüre (I⁻) indirgeyebilen maddelerin belirlenmesinin yapılabildiği bir yöntemdir. Genel olarak titrasyon tepkimesi;



I₂/I⁻ sisteminin standart elektrot potansiyeli büyük olmadığından (E_{I₂/I⁻} = 0.534 V) çok az sayıda madde I₂ ile yükseltgenir, bu nedenle uygulaması çok azdır. Bu yöntem ile belirlenecek maddeler; Sn²⁺, H₂S, S₂O₃²⁻, H₂SO₃,

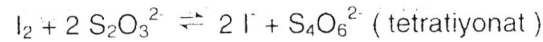
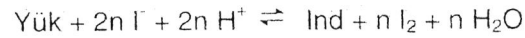
H₃AsO₃, novalgin, sefaloksin, antiprindir. Belirteç olarak çözünür nişasta (nişasta pişmişi) kullanılır.

İyodun sudaki çözünürlüğünün az olması ve buharlaşması nedeniyle iyot çözeltilerine iyodür katılarak triiyodüre (I₃⁻) dönüştürülür ve bu şekilde kullanılır.

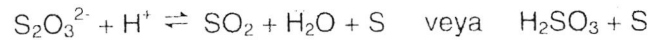


Ancak iyodun kararsız olması nedeniyle günümüzde doğrudan triiodür hazırlamak yerine sabit akımda iyodürün elektrolizlenmesi ile oluşturulan iyot kullanılmaktadır (kulometrik titrasyon).

İyodometri (Dolaylı titrasyon): Nötral veya zayıf asitli ortamda (pH= 3-8) bir yükseltgen tarafından açığa çıkarılan I₂ nin nişasta belirteci kullanarak S₂O₃²⁻ ile titre edilmesine dayanır. Genel olarak;



Titrasyonda pH 3-8 aralığında çalışmak oldukça önemlidir. Eğer titrasyon daha asitli ortamda yapılırsa,



Tepkimesi nedeniyle aşırı S₂O₃²⁻ tüketilir. Eğer bazik ortamda yapılırsa,



tepkimeleri nedeniyle negatif yanılı yapılar.

Nişasta belirteci: Her iki yöntemde de bu belirteç kullanılır. Ancak nişasta 'çözünür nişasta' olmalıdır. Normal nişasta yaklaşık %20 amiloz ve yaklaşık %80 amilopektin içerir. Amilopektin I₃⁻ ile kırmızı renkli bir bileşik oluştururken amiloz mavi renkli bir adsorbsiyon bileşiği oluşturur. Bu nedenle içerisinde daha fazla amiloz içeren nişasta kullanılır ki buna 'çözünür nişasta' denir. Amilozun I₃⁻ ile verdiği bu mavi renkli bileşik nedeniyle nişasta belirteç görevi yapar.

Ancak nişasta belirteci titrasyon sonuna doğru eklenmelidir. Çünkü nişasta içindeki amiloz, I₂ adsorblar ve I₂ un eksik titre edilmesine neden olur.

Nişasta belirteci ile çalışırken dikkat edilecek diğer noktalar;

- a) Belirteç taze hazırlanmalıdır. Bekletilmesi halinde bakteriyel parçalanmalar sonucu dekstroz denilen madde açığa çıkar. Bu madde indirgen olduğundan aşırı S₂O₃²⁻ tüketilmesine neden olur.
- b) Jelatin, alkol gibi maddelerin varlığı amiloz-I₂ adsorbsiyon bileşiğinin oluşumunu engellediğinden ortamda bulunmamalıdır.
- c) Belirteç duyarlılığı sıcaklık arttıkça azalır. Bu nedenle oda sıcaklığında çalışılmalıdır. Belirteç duyarlılığı : I₂ için 5.7 x 10⁻⁷ M dir.

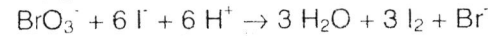
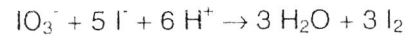
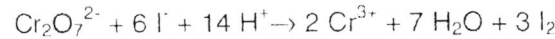
0.05 M Tiyosülfat Çözeltisinin Hazırlanması

1. 12.5 g Na₂S₂O₃.5H₂O ve 0.1 g Na₂CO₃ (not) tart ve kaynatıldıktan sonra soğutulmuş 1 L saf suda çöz.
2. Çözelti berraklaşınca kadar karıştır.
3. Temiz, kapaklı bir şişeye aktar ve karanlıkta sakla.

Not: Kristal suyunun bir kısmının kaybı nedeniyle bileşimi değiştiğinden ve zamanla bakterilerin etkisiyle bozunduğundan çözeltinin ayarlanması gerekir. Na₂CO₃, NaOH veya boraks ilavesi CO₂ ile çözeltinin pH'nın değişmemesi içindir. Uzun süre saklanacaksa, bakterilerden korumak için 1-2 damla kloroform eklenir.

0.05M Tiyosülfat Çözeltisinin Ayarlanması

Saf olarak tartılabilen K₂Cr₂O₇, KIO₃, KBrO₃ gibi maddeler kullanılır.



denklemlerinden açığa çıkan I₂ tiyosülfat ile titre edilir.

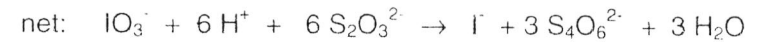
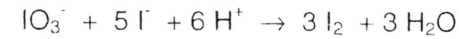
Birincil ayar maddesi K₂Cr₂O₇ ile ayarlama:

1. Toz haline getirilerek 180-200⁰ C de kurutulmuş K₂Cr₂O₇ tan yaklaşık 0.1-0.2 g arasında 0.1 mg duyarlılıkla tart.
2. 10 mL suda çöz, üzerine 5mL 2 M H₂SO₄ ve taze hazırlanmış 10 mL %10 luk KI çözeltisi ekle ve ağzını kapat.
3. Karanlıkta ağzı kapalı olarak 10 dak bekle.
4. Erlenin kenarlarını 10 mL saf su ile yıka ve çözelti rengi limon sarısı oluncaya kadar yaklaşık 0.1 M S₂O₃²⁻ çözeltisi ile titre et.

5. 1 mL nişasta ekleyerek oluşan mavi renk yeşil oluncaya kadar titrasyona devam et. Buradaki yeşil renk Cr³⁺ nın rengidir. Denemeyi yinelenabilir sonuçlar alıncaya kadar yap.

Birincil ayar maddesi Potasyum iyodat ile ayarlama:

1. Potasyum iyodatı, 110⁰ C de 1 saat etüvde kurut, sonra desikatörde soğut.
2. 0.1 mg duyarlılıkla 0.12-0.15 g arasında KIO₃ tart ve 250 mL lik erlene koy.
3. 50 mL suda çöz ve 20 mL %10 luk KI çözeltisi ekle.
4. 2 mL 3 M H₂SO₄ ekle ve çözeltinin rengi açık sarı oluncaya kadar ayarlı 0.05 M Na₂S₂O₃ ile hemen titre et (Not).
5. 5 mL nişasta belirteci ekle ve mavi renk yok oluncaya kadar titre et.Oluşan tepkimeler,



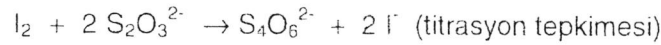
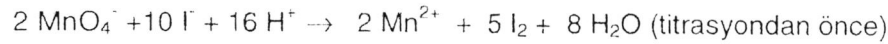
Nişasta belirtecinin hazırlanması: 1 g çözünür nişasta az miktarda saf su ile bulamaç haline getirilir. 100 ml kaynar su eklendikten sonra 2-3 dak daha kaynatılır ve soğuduktan sonra kullanılır. Çözelti berrak olmalıdır.

Not: Beklenirse asidik ortamda hava oksijeni iyodürü iyoda yükseltgeyerek pozitif yanılıya neden olur.

$S_2O_3^{2-}$ çözeltisi ayarlı MnO_4^- çözeltisi ile de ayarlanabilir, bunun için aşağıdaki şekilde çalışılır:

1. Erlene 10 mL ayarlı $KMnO_4$ çözeltisi al.
2. Üzerine 5 mL %10 luk taze hazırlanmış KI ve 2 mL 2 M H_2SO_4 koy, çalkala ve 5 dak karanlıkta bekle.
3. Erlen kenarlarını 10 mL saf su ile yıka ve 0.05 M $S_2O_3^{2-}$ çözeltisi ile açık sarı oluncaya kadar titre et.
4. 1 mL nişasta ekle ve oluşan koyu mavi renk kayboluncaya kadar titrasyona devam et, harcanan hacmi oku, not et. Denemeyi yinelenabilir sonuçlar alıncaya kadar yap.

Hesaplama:



Buna göre

$$\frac{n_{KMnO_4}}{n_{I_2}} = \frac{2}{5} \quad \text{ve} \quad \frac{n_{S_2O_3^{2-}}}{n_{I_2}} = \frac{2}{1} \quad \text{ve buradan}$$

$$n_{I_2} = \frac{5}{2} n_{KMnO_4} \quad \text{ve} \quad n_{I_2} = \frac{1}{2} n_{S_2O_3^{2-}}$$

Her ikisi eşitlenirse

$$\frac{5}{2} n_{KMnO_4} = \frac{1}{2} n_{S_2O_3^{2-}}$$

$$5 n_{KMnO_4} = n_{S_2O_3^{2-}}$$

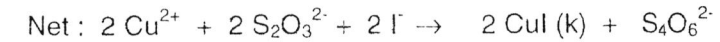
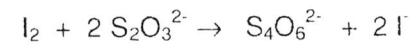
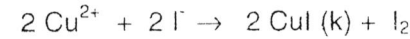
$5 C_{KMnO_4} V_{KMnO_4} = C_{S_2O_3^{2-}} V_{S_2O_3^{2-}}$ eşitliğinden tiyosülfatın derişimi hesaplanır.

3. 3. 4. İyodometri Uygulamaları

Bakır Miktarının Belirlenmesi

1. Cu içeren örnek çözeltiyi al ve 20 mL saf su ekle.
2. 0.5 mL derişik asetik asit ve 10 ml %10 luk KI çözeltisi ekle, çalkala ve ağzı kapalı olarak 5 dak karanlıkta bekle.
3. Erlen çeperini bir miktar su ile yıkayarak 0.1 M tiyosülfat çözeltisi ile açık sarı renge kadar titre et.
4. 1 mL nişasta belirteci ekle ve oluşan koyu mavi renk kayboluncaya kadar titrasyona devam et.

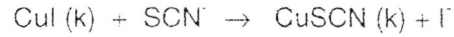
Oluşan tepkimeler;



Hesaplama: $w_{Cu} = 63.54 \times V_{S_2O_3} \times M_{S_2O_3} \times 10^{-3}$

Not: CuI varlığında iyotun tiyosülfat ile titrasyonunda beklenenden biraz düşük sonuç elde edilir, çünkü belli bir oranda iyot CuI katısı üzerinde

adsorplanır. Bu sorun ortama eklenen SCN^- iyonu ile kısmi olarak çözünen CuSCN tuzunun oluşması ile önlenir. Katı yüzey üzerindeki Cu(I) iyodürün bir kısmı Cu(I) tiyosiyanat bileşiğine dönüşür.

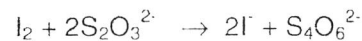
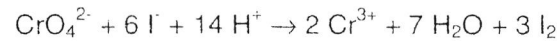
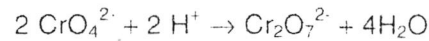


Yukarıdaki tepkimede de belirtildiği gibi adsorplanan iyot serbest hale geçer. Ancak, tiyosiyanat iyonu erken eklenmemelidir, çünkü iyotu yavaş yavaş indirgeyebilir.

Potasyumkromat Miktarının Belirlenmesi

1. Verilen örneği 20 mL'ye seyrelt.
2. 3 mL 2 M H_2SO_4 ve 10 mL %10 luk KI ekle ve çalkala.
3. Ayarlı tiyosülfat ile açık sarı renge kadar titre et ve 1 mL nişasta belirteci ekleyerek oluşan mavi renk yeşil renge dönünceye kadar titre et.

Denklemler :



3. 4. Kompleks Oluşumuna Dayanan Titrasyonlar

Kompleks bileşik oluşumuna dayanan titrimetrik yöntemlere kompleksometrik titrasyonlar denir. Kompleksleşme tepkimesi metal iyonu(M) ile ortaklanmamış en az bir elektron çiftine sahip iyonik veya moleküler yapı arasındaki tepkimedir.

M^{n+} , metal iyonu, L yüksüz bir ligand olmak üzere genel bir kompleksleşme dengesi aşağıdaki gibi gösterilir;

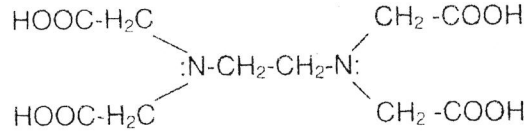


Metal iyonu M üzerindeki koordinasyon yerlerinde çözücü veya diğer elektron çifti veren gruplar yer alırlar. Yukarıdaki tepkime metal iyonuna bağlı bir çözücü molekülünün ligand ile yer değiştirdiğini göstermektedir. Çözücü molekülleri tepkime yazımlarında gösterilmez.

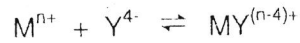
Ligandlar bir serbest elektron çifti içerdiklerinde tek dişli (örneğin; NH_3) ve iki veya daha çok serbest elektron çifti içerdiklerinde çok dişli olarak adlandırılırlar. Çok dişli ligandlar aynı atom ile iki veya daha fazla koordinasyon bağ oluştururlar ve oluşan halka yapısı sonucu bileşik şelat adını alır. Metal iyonunun elektron verici atomlar ile paylaştığı elektron çifti sayısı (koordinasyon sayısı) genellikle 4 veya 6'dır. Bir şelat yapıcı koordinasyon bağı yapan iki donör atoma sahip ise çift dişli, 3 grup var ise üç dişli denir. Dört dişli, beş dişli, altı dişli şelat yapıcılarda vardır. Kompleksleşme tepkimelerinde denge sabitleri oluşum veya karanlık sabitleri olarak adlandırılır.

Çok dişli ligandların oluşum sabitleri tek dişli ligandlarınkine oranla daha büyüktür.

Analizlerde en çok kullanılan ve bilinen çok dişli ligand etilendiamin tetraasetikasittir (EDTA). Yapısı aşağıdaki şekildedir.



EDTA zayıf çok protonlu bir asittir. Dört asidik hidrojenine ek olarak her azot atomunun serbest bir elektron çifti vardır. Bu nedenle altı dişli ligand olarak ele alınır. EDTA ve iyonları kısaca H_4Y , H_3Y^- , H_2Y^{2-} , HY^{3-} , Y^{4-} olarak gösterebilir. Disodyum tuzu, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$, suda kolay çözünmesi nedeni ile analitik çalışmalarda en çok kullanılanıdır. EDTA'nın titrant olarak en önemli özelliklerinden biri metal iyonları ile metalin değerliğine bakılmaksızın 1:1 oranında birleşmesidir. Na^+ ve K^+ gibi bazik metallerle kompleks oluşturmaz. EDTA-metal kompleksinin oluşumu ve oluşum sabiti eşitliği aşağıda verilmiştir.



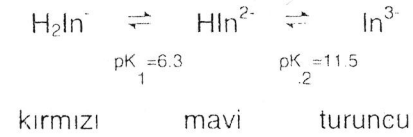
Metal katyonları ile EDTA arasında oluşan kompleksleşme tepkimesi çözeltinin pH'ına bağlıdır. Ca^{2+} ve Mg^{2+} gibi EDTA ile zayıf kompleks oluşturan iyonların titrasyonu bazik ortamda gerçekleşir.

Zn^{2+} ve Ni^{2+} iyonlarının orta kuvvetteki EDTA kompleksleri hafif asidik ortamda olur. EDTA çözeltilerinin pH'ya bağımlılığından dolayı çözeltiler önceden belirlenmiş pH'da tamponlanırlar.

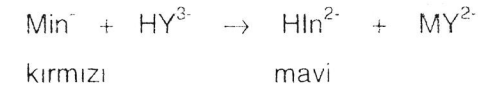
EDTA titrasyonlarının dönüm noktalarının gözlenebilmesi için metal-belirteçleri kullanılır. Erio krom siyahı T (EBT) en çok bilinen metal-belirteçidir.

Bu belirteçler metal iyonları renkli bileşikler oluşturan organik boyalardır. EBT'nin üç iyonlaşabilen protonu vardır ve H_3In olarak gösterilir.

Asidik ve hafif bazik çözeltilerde, belirteç aşağıda belirtildiği gibi asit baz dengesi gösterir.



EBT'nin metal kompleksleri genellikle kırmızı renktedir. Belirteç yardımıyla renk değişimini gözlemek için, pH 7 veya üzeriye ayarlanır, böylece HIn^{2-} şeklindeki mavi renkteki belirteç oluşur. Titrasyon sonu noktası tepkimesi;



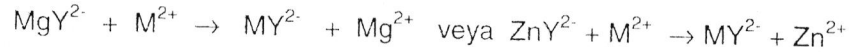
3. 4. 1 EDTA ileYapılan Titrasyonlar

Doğrudan Titrasyon: Yaklaşık 25 metal iyonu titrasyon sonu noktası belirlenmesi için metal-iyonu belirteci kullanılarak doğrudan EDTA titrasyonu ile analiz edilebilirler. Bu yöntem titrasyon sonu noktası belirlenmesi olanaklı olan ve EDTA ile hızlı tepkimeye giren metal iyonları için uygulanabilir.

Geri Titrasyon: Bu yöntem uygun belirtecin olmadığı ve EDTA ile çok kararlı bileşik oluşturan katyonların analizlerinde uygulanır. Bilinen hacimde ayarlı EDTA çözeltisinden aşırı miktarda analit çözeltisine eklenir ve EDTA'nın fazlası Eriokrom siyahı T belirteci kullanılarak ayarlı Mg^{2+} veya Zn^{2+}

çözeltisi ile geri titre edilir. Metal-EDTA kompleksinin Mg-EDTA veya Zn-EDTA kompleksinden daha kararlı olması gerekir.

Yerdeğiştirme Titrasyonu: Bu yöntemde, Mg veya Zn kompleksi şeklindeki çözeltisinin fazlası analit çözeltisine eklenir. Eğer metal iyonu Mg^{2+} veya Zn^{2+} 'ya oranla EDTA ile daha kararlı bileşik oluştursa, aşağıdaki gibi bir yerdeğiştirme tepkimesi oluşur.



Açığa çıkan Mg^{2+} veya Zn^{2+} ayarlı EDTA ile titre edilir. Belirlenecek metal iyonu için uygun belirteç olmadığı zaman kullanılır.

Ayarlı Baz Çözeltisi İle Titrasyon: Bu yöntemde, Na_2H_2Y nin fazlası metal iyonunun nötral çözeltisine eklenir.



Açığa çıkan H^+ iyonları ayarlı baz çözeltisi ile titre edilir.

0.010 M EDTA Çözeltisinin Hazırlanması

1. Birincil ayar maddesi olarak kullanılabilen saf $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$ bileşiği 2 saat $80^\circ C$ de olası nem içeriğini uzaklaştırmak için kurut.
2. Soğuduktan sonra, yaklaşık 3.8 g (1 mg duyarlılıkla) EDTA tart ve 1 L lik balonjoje koy.
3. Yaklaşık 500 mL su ekle ve EDTA çözününceye kadar aralıklarla karıştır. Çözünme hızı yavaştır, bu nedenle yaklaşık 15 dakika veya daha uzun sürede tam çözünme gerçekleşir.

4. Çizgiye kadar seyrelt ve çalkala. Çözeltiyi saklamak için cam yerine polietilen şişe tercih et, çünkü zamanla camdaki metal iyonları çözünür ve EDTA çözeltisinin derişimi azalır.

0.10 M Mg-EDTA Kompleksinin Hazırlanması

1. 3.72 g $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$ bileşiğini 50 mL saf suda çöz ve 2.46 g $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ekle.
2. Bir kaç damla fenolftaleyn ekle, daha sonra çözeltinin rengi açık pembeye dönünceye kadar yeterli miktarda NaOH ekle.
3. Çözeltiyi 100 mL ye saf su ile tamamla.

pH = 10 Tamponunun Hazırlanması: 70 g NH_4Cl yi bir miktar suda çöz, 570 mL derişik NH_3 ($d=0.98 \text{ g/cm}^3$, %25) ekle ve 1L ye seyrelt. Tampon çözelti uzun süre polietilen şişede saklanabilir.

EBT çözeltisinin hazırlanması: 100 mg belirteci 15 mL trietanolamin ve 5 mL mutlak alkol karışımında çöz. Çözelti 15 günde bir yeniden hazırlanmalıdır. Buzdolabında saklanarak bozunması yavaşlar. Yada 10 g NaCl içerisinde 0.1 g EBT karıştırılır. Agat havanda öğütülür. Bu karışım uzun süre bozunmadan saklanabilirliği nedeniyle tercih edilir. Ancak yinelenen titrasyonlar için bu karışımdan eşit miktarların kullanılmasına dikkat edilmelidir.

3. 4. 2 EDTA Titrasyonlarının Uygulamaları

Direkt Titrasyon ile Magnezyum Miktarının Belirlenmesi

1. Örnek çözeltisini 20 mL ye seyrelt, 1-2 damla pH-10 tamponu ve 4-5 damla (veya bir spatül katı) Erio T belirteç çözeltisinden ekle.

2. 0.010 M EDTA çözeltisi ile renk kırmızıdan maviye dönünceye kadar titre et.

3. Sonucu mg Mg^{2+} olarak ver.

Notlar :

1. Titrasyon sonu noktasında belirtecin renginin değişim tepkimesi çok yavaştır, dikkatli ol, aşırı EDTA ekleyebilirsin.
2. Ortamda başka toprak alkaliler var ise, onlarda Mg^{2+} ile beraber titre edilebilirler. Bunlar analizden önce $(NH_4)_2CO_3$ eklenerek ortamdan uzaklaştırılırlar. Pek çok katyon girişim yapabilir, bu nedenle önceden hidroksitleri olarak çöktürülmeleri gerekir.

Yerdeğiştirme Titrasyonu ile Kalsiyum Miktarının Belirlenmesi

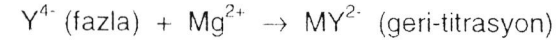
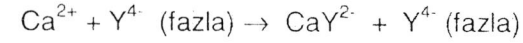
1. Örnek çözeltini 20 mL'ye seyrelt, 2 mL pH-10 tamponu, 4 mL 0.10 M Mg-EDTA çözeltisi ve 4-5 damla EBT belirteci ekle.
2. 0.010 M ayarlı EDTA çözeltisi ile renk kırmızıdan maviye dönünceye kadar titre et.
3. Sonucu mg Ca^{2+} olarak ver.

Notlar:

1. Örnekte 15-16 mg Ca^{2+} bulunmalı.
2. Buradaki girişimler magnezyumun doğrudan belirlenmesi yöntemindekileri ile aynı ve benzer şekilde ortamdan uzaklaştırılır.

Geri Titrasyon ile Kalsiyum Miktarının Belirlenmesi

1. 10-15 mg Ca^{2+} içeren örnek çözeltisine 50 mL 0.010 M EDTA çözeltisi ekle.
2. 2 mL pH-10 tamponu ve 4-5 damla EBT belirteci koy.
3. EDTA'nın fazlasını ayarlı 0.1 M $MgSO_4$ çözeltisi ile renk maviden kırmızıya dönünceye kadar titre et.



$$n_{EDTA} = n_{Ca} + n_{Mg}$$

Not: Magnezyum sülfat çözeltisi 2.5 g $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ bileşiğinin 1 L suda çözünmesiyle hazırlanır. Bu çözelti EDTA çözeltisi ile titre edilerek ayarlanır.

EDTA Titrasyonu ile Suda Sertlik Belirlenmesi

Suda çözünmüş olarak bulunan bazik tuzlarından başka bütün metal tuzları sertlik özelliğine neden olur. Doğal sularda çözünmüş Ca^{2+} ve Mg^{2+} tuzları, diğer tuzlara oranla daha çok bulunmaktadır. Bu nedenle, sertlik örnekteki EDTA ile kompleks oluşturan tüm metallerin toplam miktarı $CaCO_3$ cinsinden ifade edilir.

Sulardaki sertlik geçici sertlik ve kalıcı sertlik olarak ikiye ayrılır. Geçici sertlik metallerin HCO_3^- ve CO_3^{2-} tuzlarından kaynaklanan sertliktir.

ve kaynatma ile giderilebilir. Kalıcı sertlik ise metallerin Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} tuzlarından kaynaklanır ve kaynatma ile giderilemez.

Sertlik derecesi: Sularda sertlik yapan çeşitli tuzların belirli bir hacim içindeki miktarının bir referans maddeye göre hesaplanmasıyla elde edilir.

Alman Sertliği, 1 AS: 100 mL sinde 1 mg CaO de eşdeğer katyon içeren suyun sertliğine denir.

İngiliz Sertliği, 1 IS: 70 mL sinde 1 mg CaCO_3 a eşdeğer katyon içeren suyun sertliğine denir.

Fransız Sertliği, 1 FS: 100 mL sinde 1 mg CaCO_3 a eşdeğer katyon içeren suyun sertliğine denir.

Bu sertlik dereceleri arasında aşağıdaki denklik vardır.

$$1 \text{ AS} = 1.25 \text{ IS} = 1.79 \text{ FS}$$

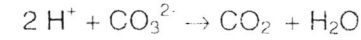
Sertlik belirlenmesi, ev ve endüstriyel alanda kullanılan suyun kalitesinin değerlendirilmesinde yararlıdır.

Yöntem:

1. 100 mL lik örneği bir kaç damla 6M HCL ile asitlendir ve CO_2 yi uzaklaştırmak için bir kaç dakika kaynat (not 1).
2. Soğut, bir kaç damla metil kırmızısı (pH:4.2-6.3) ekle ve 6 M NaOH ile çözeltiyi nötralleştir.
3. 2 mL pH-10 tamponu ve 4-5 damla bir spatül ucu EBT ekle.
4. Çözeltiyi 0.010 M EDTA ile çözeltinin rengi kırmızıdan maviye dönünceye kadar titre et (not 2).
5. Sonucu suda mg CaCO_3 /L olarak verin.

Notlar.

1. Sudaki CO_3^{2-} ve HCO_3^- HCl eklenerek ortamdan uzaklaştırılır.



Belirtecini rengi çok yavaş değişirse, bu magnezyumun olmadığını gösterir.

Bu durumda 1-2 mL 0.10 M MgY^{2-} (Mg-EDTA) çözeltisi titrasyondan önce eklenmelidir.

BÖLÜM IV

GRAVİMETRİK ANALİZ

Gravimetrik analiz, analit ile kimyasal olarak ilişkili bileşimi bilinen maddenin ağırlığının ölçümüne dayanır. Gravimetrik analiz, çöktürme, buharlaştırma ve elektrogravimetri yöntemlerini içerir.

Çöktürme yönteminde, belirlenecek maddeler reaktif ile kimyasal olarak tepkimeye girip az çözünen ürünler oluştururlar. Süzme, yıkama, kurutma, yakma ve kızdırma işlemleri sonrası elde edilen ve bileşimi bilinen katı ürün tartılır.

Buharlaştırma yönteminde, miktar belirlenmesi yapılacak maddeler gaz olarak örnekten ayrılır, burada analiz buharlaşma sonrası kalan maddenin ağırlığına dayanır.

Elektrogravimetri yönteminde, analiz edilecek maddenin elektrolizi yeterli bir süre içerisinde ve uygun potansiyel altında analitin nicel olarak yükseltgenme-indirgenmesi olayına dayanır. Burada elektrotlardan birinde biriken madde tartılır.

Hemen hemen her elementin gravimetrik yöntem ile analizi yapılabilir. Burada en çok kullanılan çöktürme yöntemi ile ilgili örnekler verilmiştir.

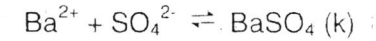
Çöktürme yöntemlerinde belli bir karıştırma hızında özel çöktürücü reaktif yavaşça eklenerek birlikte çökme en aza indirilecek ve iri taneli süzülebilir kristaller elde edilir. Çökeleklerin çoğu tartıma uygun olmayan yapıda veya değişik oranda su veya çözücü içeren maddelerdir. Bu nedenle, bu çökelekler ısıtılarak bileşimleri tam olarak bilinen maddelere dönüştürülürler.

4. 1. Gravimetrik Uygulamalar

Gravimetrik yöntemler çoğunlukla inorganik anyonlar, katyonlar ve su, SO₂, CO₂ ve I₂ gibi nötr bileşikler için geliştirilmiştir. Çeşitli organik maddeler (örneğin süt ürünlerinde laktoz) de gravimetrik olarak belirlenebilirler. Burada sulu ortamdaki bazı anyon ve katyonların gravimetrik analizine yer verilmiştir. Girişimciler ve bunların uzaklaştırılmasına değinilmeyecektir.

Sulu Örnekte Sülfatın Gravimetrik Olarak Miktarının Belirlenmesi

Çözeltideki sülfatın miktarının belirlenmesi baryum iyonu ile çöktürme ilkesine dayanır.



Oluşan BaSO₄ çökeleği uygun süzgeç kağıdında süzülür, su ile yıkanır ve kuvvetlice yakılır ve kavrulur.

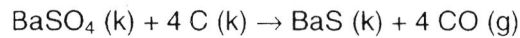
Yöntem:

1. 0.25 - 0.3 g sülfat içeren 100 mL sulu örneği 400 mL behere al.
2. 6 M HCl den (not1) 2 mL ekle ve üzeri saat camı ile kapat, su banyosunda kaynatıncaya kadar ısıt.
3. Her örnek için 25 mL 1.3%(w/v) BaCl₂.H₂O çözeltisi kaynatıncaya kadar ısıt ve sürekli karıştırarak sıcak örnek çözeltisine hemen ekle.

4. 1-2 saat kaynama noktasının altında BaSO₄ tın çökmesi için karışımı dinlendir. (not 1-2)
5. Mavi band süzgeç kağıdından sıcakken süz .
6. Çökeleği 3 kez sıcak su ile yıka.
7. Süzme sonrası süzgeç kağıdını katla, sabit tartıma getirilmiş porselen krozeyle koy.
8. Bunsen beki üzerinde süzgeç kağıdını dikkatlice yavaş yavaş yak (not 3).
9. Kül fırınında yaklaşık yarım saat 800⁰ C de sabit tartıma getirmek için kavur (not 4-5).
10. Örnekteki sülfat miktarını hesapla.

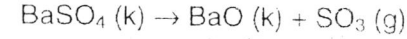
Notlar:

1. Oda sıcaklığında BaSO₄ tın çözünürlüğü 100 g suda 0.3-0.4 mg dır. Çözünürlüğü mineral asit miktarı arttıkça artar. Örneğin, 2 M HNO₃ içinde 100 g suda 17.0 mg BaSO₄ çözünür. Diğer yandan, çöktürme asidik ortamda yapılmalı, çünkü Ba²⁺ iyonlarının nötral ve bazik çözeltileri var olan PO₄³⁻, CO₃²⁻ veya OH⁻ iyonları ile çökelek oluşturabilir. Zayıf asidik ortamda çöktürme ile iri tanecikler çöker.
2. Dinlendirilmiş çökelek herhangi bir zarar vermeden bir kaç gün bekletilebilir.
3. Yüksek sıcaklıkta BaSO₄ süzgeç kağıdının C u ile tepkimeye girer ve BaS e indirgenebilir.



Bu indirgenme süzgeç kağıdını düşük sıcaklıkta yakarak önlenir.

4. Eğer yakma işlemi çok yüksek sıcaklıkta yapılırsa, BaSO₄ aşağıdaki şekilde bozunabilir.



5. Bu yöntem ile SO₄²⁻ analizine ek olarak Ba²⁺, Pb²⁺ ve Sr²⁺ analizide yapılabilir.

Girişimler: Sülfatın BaSO₄ şeklinde çöktürülerek gravimetrik belirlenmesinde karşılaşılan girişimlerin bir kısmı düşük sonuç bir kısmı da yüksek sonuç elde edilmesine neden olur.

Düşük sonuca neden olan girişimler:

1. Mineral asitin fazla olması
2. H₂SO₄ ile birlikte-çökme (Bu hata SO₄²⁻ tayininde geçerli, Ba²⁺ belirlenmesinde değil, çünkü H₂SO₄ yakma esnasında gider)
3. Alkali metal ve çeşitli iki değerlikli iyonların birlikte-çökmesi (bu iyonların sülfatları genellikle eşdeğer H₂SO₄ ten daha az ağırdır)
4. NH₄⁺ iyonunun birlikte-çökmesi (NH₄)₂SO₄ çökeleğin yakılması ile buharlaşır
5. Demirin birlikte-çökmesi bazik Fe(III) sülfattır
6. Süzgeç kağıdı hızlı bir şekilde yakılırsa BaSO₄ tın bir kısmı BaS re indirgenir
7. Cr(III) iyonunun varlığı (Cr(III) iyonunun çözünen sülfat kompleksleri oluşacağı için BaSO₄ çökeleği tamamıyla başarılamayabilir)

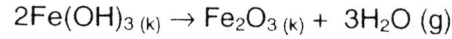
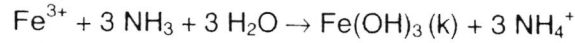
Yüksek Sonuca neden olan girişimler:

1. Mineral asitin olmaması (az çözünen baryum karbonat ve fosfat çökebilir)
2. Baryum klorürün birlikte çökmesi

3. Anyonların birlikte çökmesi, özellikle baryum nitrat ve klorat tuzları

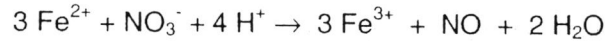
Sulu Örnekte Demir Miktarının Belirlenmesi

Sulu örnekte demir miktarının belirlenmesi Fe(III) ün hidroksiti olarak çökmesi ve daha sonra yakılarak Fe₂O₃ ün oluşmasına dayanır.



Fe(OH)₃ jelatinimsi bir kütle oluşturur ve süzgeç kağıdının gözeneklerini tıkar. Bu nedenle, oldukça kaba külsüz süzgeç kağıdı kullanılır. Hatta, çökeleğin alınması olabildiğince geciktirilir ve sonra aktarılır.

Örnekteki tüm demir HNO₃ ile Fe(III)'e yükseltgenerek çöktürme yapılır.



Bu yükseltgenme basamağında FeNO²⁺ kompleksi oluşabilir ve çözeltinin rengi oldukça koyulaşır, bu bileşik HNO₃ ün aşırı eklenmesi ile bozunur.

Önemszenmeyecek bir çözünürlüğe sahip olduğundan, çökelek sıcak NH₄NO₃ çözeltisi ile yıkanır.

Yöntem:

1. İki tane temiz ve işaretlenmiş porselen kroze al, sabit tartıma getir (not 1).

2. Her örnek çözeltisine 6 M HCl den 5 mL ekle ve 20-30 mL lik hacime saf su ile seyrelt.

3. 1-2 mL derişik HNO₃ ekle ve yükseltgenmenin tamamlanması için yavaşça ısıt böylece azot oksitler gider (3-5 dak.) (not 2).

4. 200-250 mL ye seyrelt ısıt ve derişik amonyaktan yavaş yavaş ekle. İyice karıştır, amonyak eklemeye çökme tamamlanıncaya kadar devam et (not 3).

5. Karışımı yarım saat kadar sıcakta dinlendir.

6. Bir kaç damla fazladan amonyak ekleyerek çökelmenin tamamlanıp tamamlanmadığını kontrol et.

7. Berrak üst sulu kısmı külsüz siyah band süzgeç kağıdından süz (not 4)

8. Beherde kalan çökeleği bir kaç kez sıcak 1 % (NH₄NO₃) çözeltisi ile yıka. Bu işleme süzüntü klorür iyonlarından tamamen arınıncaya kadar devam et (not 5)

9. Süzüntü klorür testine yanıt vermediğinde çökeleği süzgeç kağıdına tamamıyla aktar.

10. Beherin çeperlerinde kalan maddeyi küçük bir süzgeç kağıdı ile sıyrarak aktar.

11. Eğer olanaklıysa, çökeleği yıkadıktan sonra bir gece beklet.

12. Sabit tartıma getirmek için çökeleği içeren süzgeç kağıdını porselen kroze aktar.

13. Düşük sıcaklıkta kağıdı yak. Hava almasına izin verme, aksi durumda Fe₂O₃ (kırmızı) Fe₃O₄ (siyah) dönüşebilir.

14. Tüm karbon yanıncaya kadar yavaş yavaş sıcaklığı arttır. Daha sonra kül fırınında 600-800⁰ C de 1 saat yak ve böylece sabit tartıma getir.

15. Sonucu mg Fe olarak ver.

Notlar:

1. Krozeler karışmamaları için işaretlenmeli. İşaretlemek için doygun Fe(III) klorür veya kobalt nitrat kullanılabilir ve daha sonra ısıtarak işaretler kurutulur. FeCl₃ sarı renk, Co(NO₃)₂ mavi renk verir.
2. Sulu amonyağın kokusu çözeltinin üzerinde hissedilinceye kadar eklenmeli. Çökeleğin rengi kırmızımsı kahverengi olarak gözlenir. Eğer çökeleğin rengi siyah olursa ya da siyaha yaklaşırsa, bu Fe(II) nin varlığını gösterir. Bu durumda örnek dökülür.
3. Gözenekli siyah bant süzgeç kağıdı jelatinimsi çökelek için kullanılır. Bunun için Whatman 41 süzgeç kağıdı uygundur.
4. Süzüntü klorür testi için huninin ucundan bir kaç mL çözelti deney tüpüne alınır, HNO₃ ile asitlendirilir ve bir kaç damla 0.1 M AgNO₃ eklenir. Yıkama işlemine bulanıklık kalmayınca kadar devam edilir.

Sulu Örnekte Nikel Miktarının Belirlenmesi

Sulu örnekteki nikel hafif bazik ortamda dimetilgloksimin (C₄H₇O₂N₂) (DMGO) alkollü çözeltisi ile çöktürülebilir. Süzme ve kurutma işlemi sonrası, organik nikel bileşiği Ni(C₄H₇O₂N₂)₂ ürün şeklinde elde edilir.

Çökeleğin molekül yapısı büyük olduğundan az miktarda nikelle çalışmak gerekir. DMGO çözeltisinin aşırısı suda DMGO in çözünürlüğünün az olması ve alkolde nikel- DMGO bileşiğinin çok çözünmesi nedenleri ile tehlikelidir ve kontrol edilmelidir.

Yöntem:

1. 30-35 mg Ni içeren örnek çözeltisini 400 mL lik behere al ve 100 mL ye seyrelt.

2. Derişik amonyaktan NH₃ kokusu hissedinceye kadar ekle (1-2 mL).
3. 6 M HCl (2-5 mL) ile çözeltiyi hafif asidik yap (turnusol kağıdı ile kontrol et).
4. Çözeltiyi 60-80° C ye kadar ısıt ve 20 mL %1 (w/v) dimetilgloksimin alkollü çözeltisinden ekle.
5. Daha sonra iyice karıştırarak 6 M NH₃ ten kokuyu hissedinceye kadar ekle, bundan sonra 1-2 mL fazladan NH₃ ekle.
6. Çökeleği 60° C de 30-60 dakika dinlendir.
7. En az 1 saat soğut ve daha önce 110-120° C sabit tartıma getirilmiş gouche krozesinden süz.
8. Çökelek su ile yıkanarak klorür iyonlarının giderildiği AgNO₃ çözeltisi ile kontrol et.
9. Krozeyi 110-120° C de yeniden sabit tartıma getir.
10. Örnekteki nikeli mg olarak ver.

Sulu Örnekte Magnezyum Miktarının Belirlenmesi

Magnezyumun gravimetrik analizi amonyaklı çözeltiden magnezyum amonyum fosfat heksahidrat (MgNH₄PO₄.6H₂O) kompleks tuzunun çöktürülmesine dayanır. Çökelek oda sıcaklığında kurutulur ve heksahidrat olarak tartılır veya yakılarak magnezyumpirofosfata (Mg₂P₂O₇) dönüştürülür. İkincisi daha çok tercih edilir.

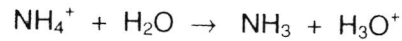
Yöntem:

1. Örnek çözeltisini 400 mL lik behere al. Çözeltiyi 200 mL ye saf su ile seyrelt.
2. 6 M HCl çözeltisinden 2-3 mL ekleyerek çözeltiyi asidik yap.

3. 15 mL %20 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ve bir kaç damla metil kırmızısı belirteci ekle (pH aralığı: 4.8-6.0). Bu sırada herhangi bir çökelme olmamalı.
4. Derişik amonyak çözeltisinden belirtecin rengi sarıya dönünceye kadar damla damla ekle (not 1-2).
5. Sonra 5 mL fazla NH_3 ekle, bu durumda MgNH_4PO_4 çökmeye başlar. Çökelme oldukça yavaş olur. Bu yüzden buzlu su banyosunda veya bir gece boyunca çökelpnenin tamamlanması için bekletmek iyi olur.
6. Külsüz süzgeç kağıdından çökeleğin üstündeki sulu kısmı aktar. Sonra 25 mL 1 M amonyak çözeltisinden ekle ve çökeleğin üzerindeki sulu kısmı tekrar aktar. Bu işlemi 2-3 kez tekrar et (not 3).
7. Çökeleği süzgeç kağıdına aktar ve klorür testi negatif yanıt verene kadar yıkama işlemine devam et.
8. Önceden tartılmış porselen krozeve süzgeç kağıdını katlayıp, aktar.
9. Krozeyi oldukça yavaş olarak kurut, duman çıkmayınca kadar krozeyi hafif bir alev ile yak.
10. Yakma tamamlandığı zaman, sabit tartıma getirmek için kül fırınında $900-1000^\circ\text{C}$ de kavur.
11. Sonucu mg Mg olarak ver.

Notlar:

1. Magnezyum amonyum fosfat asidik ve bazik gruplar içerdiği için hem asidik hem de bazik özellik taşır.



Bu yüzden çökeleğin çözünürlüğü oldukça yüksek olduğundan çok dikkatli olmak gerekir.

Çöktürme aşamasında fazla NH_3 eklenmesi çözeltide bulunan NH_4^+ iyonları ile tampon oluşturur ve MgNH_4PO_4 tın çözünmesini önler. Buna ek olarak, çözeltide PO_4^{3-} iyonunun fazla olması ortak iyon etkisinden dolayı MgNH_4PO_4 tın çözünürlüğünü azaltır.

2. Çöktürme hafif bazik ortamda yapılır. Kuvvetli bazik çözeltide $\text{Mg}(\text{OH})_2$ çökebilir. Asidik ortamda PO_4^{3-} H_3PO_4 e dönüşür ve çökelmeyi önler.
3. Yıkama da, magnezyum veya fosfat tuzlarının çözeltileri kullanılmalıdır, çünkü bu tuzlar buharlaşamazlar ve yıkama işlemi esnasında ortamdaki uzaklaşamazlar. Amonyum tuzları buharlaşır fakat asidik özelliklerinden dolayı çözünürlüğü arttırdıklarından yıkama da kullanılmazlar. En iyi yıkama çözeltisi amonyaktır. Bazik özelliğinden dolayı, PO_4^{3-} iyonunun hidrolizi yeterli OH^- sağlanarak azaltılır.

4.2. Gravimetrik Titrimeri

Kütle ölçülerek yapılan bir nicel analiz yöntemidir. Bu yöntemin volumetrik yöntemle göre bazı üstünlükleri vardır. Bunlar;

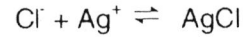
1. Yöntem, hacim ölçme kaplarının kullanımı ve ayarlamalardan gelecek yanlışları içermez. Örneğin; büretin akıtması veya kirliliği, titrantın hızlı akıtılması ile oluşabilecek hacim farklılıkları.
2. Titrasyon sonu terazi ile 1 mg duyarlıkla saptanabildiğinden ve bu da 0.001 mL ye karşılık geldiğinden, yöntemin doğruluğu ve titrasyon sonunu saptamadaki duyarlılığı yüksektir.

4. 2. 1 Yöntem

1. Titrantı damlalıklı bir kaba koy. Titrasyondan önce ve sonra tart.

2. İki tarım arasındaki fark, ayarlı çözeltinin harcanan kütlesini verir.
3. Sulu ortamda yeterince seyreltik olarak hazırlanmış olan çözeltinin yoğunluğu yaklaşık 1 olarak alındığında bu çözeltinin kütlesi hacmine eşit alınır ya da bu çözeltinin yoğunluğu doğru olarak saptanırsa gerçek kütlesi bulunabilir. Titrasyon tepkimesine göre titrasyon sonunda belirlenecek maddenin miktarı hesaplanır.

Örnek: Cl^- ün AgNO_3 çözeltisi ile gravimetrik titrasyonu ile miktarının belirlenmesine ilişkin bağıntıyı türetelim.



Titre eden AgNO_3 in molaritesi 0.0500 M olsun. Bu değeri 0.05 mol/1000g olarak alabiliriz.

$$\frac{0.05 \text{ mol Ag}}{1000 \text{ g çöz.}} \times \frac{1 \text{ mol Cl}^-}{1 \text{ mol Ag}^+} \times \frac{35.5 \text{ g Cl}^-}{1 \text{ mol Cl}^-} = \frac{0.001775 \text{ g Cl}^-}{\text{g çözelti}} \quad 1 \text{ g ayarlı çözeltinin}$$

klorür eşdeğeridir.

A g ayarlı AgNO_3 çözeltisi için;

$$w_{\text{Cl}} = 0.001775 \times A \quad \text{veya} \quad w_{\text{Cl}} = \frac{35.5}{108} \times 0.0054 \times A \text{ yazılabilir.}$$

Uygulama : Cl^- miktarının belirlenmesi

1. Ayarlı AgNO_3 çözeltisini damlalıklı bir şişeye koy, 0.1 mg duyarlılıkla tart.
2. Verilen Cl^- örneğini Mohr yönteminde olduğu gibi tartımını aldığı damlalıklı şişedeki ayarlı AgNO_3 çözeltisi ile damla damla titre et.
3. Titrasyon tamamlandığında yeniden damlalıklı şişeyi tart.
4. Yukarıdaki örnekte olduğu gibi Cl^- miktarını bul.

Soru : Daha önce yaptığınız volumetrik titrasyon denemelerini gravimetrik titrimetriye uyarlayınız.

BÖLÜM V

BAZI KATI ÖRNEKLERİN ANALİZLERİ

Katı maddeler değişik kompleks yapılarda olabilirler. Örneğin, bir filiz örneği pek çok sayıda element veya bileşik içerebilir. Böyle maddeler analizin son ölçüm aşamasına gelmeden önce pek çok işlemlerden geçer. Bu aşamalar örnek alma, örneği homojen hale getirme, kurutma, tartım, çözme ve analitik ayırmadır.

Bu amaçla aşağıdaki çözme işlemleri az miktardaki örneğe örnek çözününceye kadar sırayla uygulanır.

1. Su (ısı)
2. Sey. HCl (ısı)
3. Der.HCl (ısı)
4. Sey. HNO₃ (ısı)
5. Der.HNO₃ (ısı)
6. Der.HNO₃ : der.HCl 1:3 v/v (kral suyu)
7. Özel çözücüler (HNO₃, HClO₄ gibi)
8. Eritiş (Na₂CO₃, K₂S₂O₃, B₂O₃, CaCO₃, NH₄Cl gibi)

Önce oda sıcaklığında çözünmezse ısıtılarak denir.

Yükseltgenmeyen asitler ile metallerin çözünmesi H ile yer değiştirme olayına dayanır. Hidrojenden daha aktif olan metaller (daha düşük indirgenme potansiyeline sahip) yükseltgeyici olmayan asitlerde çözünürler. HCl hidrojenden daha aktif olan metaller, zayıf asit tuzları ve oksitleri çözer. Seyreltik H₂SO₄ ve HClO₄ hidrojenden daha aktif olan metaller için kullanılır. Sıcak ve derişik H₂SO₄ hidrojenden daha az aktif

olan metalleri çözmede kullanılır. Ancak, sülfat tuzlarının çözünürlüğü problem yaratabilir.

Nitrik asit hidrojenden az veya çok aktif metalleri çözer. Nitrik asitin seyreltik veya derişik olması yükseltgeyicilik kuvvetini etkiler. Genelde metal en yüksek oksidasyon basamağına yükseltgenir. Metalleri çözmesinde derişik HNO₃ kullanıldığında pasiflenme yapma gibi bazı sınırlamalar vardır. Sülfür tuzları ve yükseltgenen anyonların tuzlarını da çözer.

Sıcak, derişik HClO₄ kullanılarak çok kuvvetli yükseltgeyici ortam sağlanır ve tüm metaller çözülebilir. Ancak HClO₄ in patlama tehlikesine karşı ısıtma özenle yapılmalıdır.

Bazen örnekleri çözmede asitlerin bir karışımını kullanmak avantaj sağlayabilir. En çok bilinen karışım kral suyudur (1:3 HNO₃ + HCl). Nitrik asitin yükseltgeyici kuvveti ve HCl in kompleks oluşturma ve kuvvetli asidik özelliği vardır. Brom ve H₂O₂ tin mineral asitlerine eklenmesi çözücünün gücünü artırır.

Zayıf bir asit ve yükseltgeyici olmasına rağmen HF özel bir çözücü olarak kullanılır. Silisi analiz edilmeyecek olan silikat örnekleri HF ile çözünür ve silika SiF₄ olarak buharlaşır.



Sıcak ve derişik HClO₄ kuvvetli bir yükseltgeyicidir, ayrıca su giderici bir reaktiftir ve organik maddeleri çözer. Genellikle HNO₃ ile birlikte bir karışım halinde kullanılır.

Mineral, kaya, filiz, toprak ve alaşım gibi kompleks analiz örnekleri eritiş yöntemi ile çözünürleştirilir.

Eritiş ile çözme asit ile çözmeden iki nedenle daha güçlüdür. Eritiş, asit ile çözme ortamına göre daha yüksek sıcaklıkta (300-1000° C)

çalışılır. Ayrıca, örnek ile karıştırılan eritiş maddesinin derişimi çok büyüktür.

Eritiş ile çözmede bazı zorluklar vardır. Tepkime koşullarına ve yüksek sıcaklığa dayanan özel kaplar kullanılır. Bunlar Pt, Ag, Ni, Au ve Fe gibi metallere yapılmışlardır.

Eritiş aşamasında gerçekleşecek tepkimeden krozenin etkilenmemesi gerekir.

Eritiş tamamlandıktan ve eritiş çözeltisi soğutulduktan sonra, katı madde genellikle su veya seyreltik asit içinde çözündürülür. Elde edilen çözelti yüksek miktarda tuz içerir, bu nedenle kimyasal veya aletsel analiz aşamasında bu dikkate alınmalıdır. Diğer zorluklar ise eritişten kaynaklanan safsızlıklar, uygulanan yüksek sıcaklıktan dolayı buharlaşma ve tepkime sonucu oluşan bazı kayıplardır.

Çizelge 7. 1 de en sık kullanılan eritiş örnekleri verilmiştir. Eritişler kendi aralarında asidik veya bazik olmalarına göre ikiye ayrılırlar. Karbonatlar, hidroksitler ve peroksitler bazik şartları, borik asit ve piro-sülfatlar ise asidik koşullar tercih ederler.

Bunların dışında bazı çalışmalarda asit eritiş bombası ile çözme ve mikrodalga etkisiyle çözme işlemleri de uygulanır.

5. 1. Pirinçte Bakır ve Çinko Miktarlarının Belirlenmesi

1. Analitik terazide 0.5-1.0 g kadar örnek tart.
2. Üzerine 5-10 mL kadar su ve 10-15 mL kadar HNO_3 ekle ve hacim yarıya ininceye kadar buharlaştır.
3. Çözelti 250 mL ye seyrelt.

Çinko Miktarının Belirlenmesi:

1. 250 mL lik balonjojeden 5 mL al ve çökelek oluşuncaya kadar NH_3 ekle.
2. Bu ana kadar eklenen NH_3 kadar daha NH_3 ekle (not). Fazlası yanılığa neden olur.
3. Sonra çözeltinin mavi rengi kayboluncaya kadar %20 lik KCN ekle ve çözeltiyi 100 mL ye seyrelt.
4. 2 mL %10 formaldehit ve 3 damla %0.5 EBT belirteci ekle. Renk şarap kırmızısı olmalı.
5. Değilse biraz daha formaldehit ekle.
6. 0.01 M EDTA ile oluşan mavi renk 5-10 saniye kalıcı olana kadar titre et.
7. 4 mL 0.01 M EDTA 2.615 mg Zn ya karşılıktır. Sonucu mg Zn ve %Zn olarak ver.

Not : Hem çözeltinin pH ını yükseltiyor, hem de çinko hidroksitin çökmesini önüyor. Amonyak fazla eklenirse titrasyon sonu noktasının gözlenmesi zorlaşıyor.

Bakır Miktarının Belirlenmesi:

Iyodometrik bölümünde belirtildiği gibi yapılır.

5. 2. Maden Cevherinde Demir Miktarının Belirlenmesi

En yaygın demir cevherleri hematit (Fe_2O_3), magnetit (Fe_3O_4) ve limonit ($2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) dir. Bu madenlerin analiz basamakları:

- 1) çözünürleştirme
- 2) Demirin Fe(II) ye indirgenmesi
- 3) Fe(II)'nin standart bir yükseltgeyici ile titrasyonu'dur.

Yöntem:

- 1- Demir filizini 110°C da en az üç saat kurut ve desikatörde soğut.

- 2- Bu örnekten ne kadar alacağını sorumlu asistanından öğren.
 - 3- Örneği tart ve 500 mL lik balona koy. 10 mL der. HCl ve 3 mL 0.25 M SnCl_2 ekle (Not 1), saat camı ile kapat.
 - 4- Çeker ocakta balonu kaynama noktasının altında örnek parçalanıncaya kadar ısıt. Parçalanma tamamen bittiğinde çözünmeyen kısım tamamıyla beyazdır (Not 2).
 - 5- Sarı rengi gidermek için 1.2 mL SnCl_2 ekle ve ısıt.
 - 6- 50 mL HCl ve 3 mL SnCl_2 den oluşan tanık denemeyi aynı süreyle ısıt.
 - 7- Örnek tamamen parçalandıktan sonra aşırı Sn(II) yi çözelti hafif sarı oluncaya kadar 0.02 M KMnO_4 eklenerek uzaklaştır.
 - 8- 15 mL ye seyrelt.
 - 9- Tanık deneme için hafif pembe renk oluncaya kadar KMnO_4 ekle ve 1 damla SnCl_2 çözeltisi ile renksizleştir.
 - 10- Örnek çözeltisini kaynama sıcaklığına kadar ısıt ve sarı renk görününceye kadar 0.25 M SnCl_2 den damla damla ekle. Sonra 2 damla fazladan ekle (Not 3).
 - 11- Oda sıcaklığına kadar soğut hızlıca 10 mL %5 lik HgCl_2 çözeltisi ekle. Az miktarda bulanık beyaz Hg_2Cl_2 çökmelidir (Not 4).
 - 12- Örnekteki demir miktarını 3.3.2 Permanganat titrasyonu uygulamaları bölümündeki demir miktarının belirlenmesi deneyini kullanarak belirle.
- Notlar:**
- 1- SnCl_2 demir filizindeki Fe(III) oksitlerinin Fe(II) ye indirgenmesinde kullanılır. SnCl_2 ün yetersiz olduğu FeCl_3 komplekslerinin sarı renginden anlaşılır.
 - 2- Asit ilavesi ve ısıtılmadan sonra koyu renkli parçacıklar var ise çözeltiyi külsüz süzgeç kağıdından süz. Kalıntıyı 5-10 mL 6 M HCl ile yıka, küçük bir platin krozede kağıdı yak. 0.5-0.7 g Na_2CO_3 ile karıştır, eriyinceye kadar ısıt, soğut ve 5 mL su ekle ve dikkatlice bir kaç mL 6 M HCl ekle. Krozeyi

eriyik çözününceye kadar ısıt ve orjinal süzöntü ile birleştir. Çözeltiyi 15 mL ye kadar buharlaştır ve analize devam et.

- 3- Çözelti tamamıyla renksizleşmeyebilir fakat bunun yerine açık sarı-yeşil renk alabilir. SnCl_2 eklenmesi bu rengi değiştirmeyecektir. Eğer aşırı SnCl_2 eklenirse 0.02 M KMnO_4 ile uzaklaştırılabilir ve indirgenme tekrarlanır.
- 4- Çökeleğin olmaması kullanılan SnCl_2 ün yetersiz olduğunu gösterir ve Fe(III) ün indirgenmemesi tamamlanmamıştır. Gri bir çökelek KMnO_4 ile tepkime veren elementel Hg nin varlığını gösterir. Her durumda bu örnek atılır.

5. 3. Pirinçte Kalayın Gravimetrik Miktarının Belirlenmesi

Pirinç ile nitrik asidin tepkimesi sonucunda az çözünen metastannik asit ($\text{H}_2\text{SnO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) oluşur ve pirinç içeriğindeki diğer bileşenler çözünür. Katı süzülüp yıkanır ve yakılarak SnO_2 e dönüştürülür.

Yöntem:

- 1- Porselen krozeler sabit tartıma getirilir.
- 2- Örnek bileşiminde bulunabilecek yağın uzaklaştırılması amacıyla asetonla yıkanır.
- 3- 0.1 mg duyarlılıkla 1 g örnek tart, 250 mL lik behere koy.
- 4- Çeker ocak içinde örnek üzerine 15 mL der. HNO_3 ve 10 mL saf su ekle, üstünü saat camı ile kapat.
- 5- 30 dak beklettikten sonra eğer gerekli ise tekrar HNO_3 ekle.
- 6- Çözeltiyi 5 mL kalıncaya kadar buharlaştır fakat kurutma (Not 1).
- 7- 5 mL 3M HNO_3 ve 25 mL saf su ve ¼ filtre kağıdı ekle, kaynatmadan 45 dak. ısıt.
- 8- Külsüz süzgeç kağıdından süz (Not 2,3).

9- Çökelekteki çok az miktarda olabilecek bakırı küçük hacimlerde sıcak 0.1 M HNO_3 ile yıka.

10- Çökelek üzerine 1 damla NH_3 ekle, çökelekte mavilik varsa yıkama işlemini tekrarla.

11- Kağıdı krozeyle al, bek üzerinde süzgeç kağıdını yak.

12- 900°C da kül fırınında sabir tartıma getir (Not 4).

13- Örnekteki kalay yüzdesini hesapla.

Notlar:

1- Örnek ısıtılırken kurutulursa örnek içindeki çözünen bileşenlerin yeniden çözünürleştirilmesi çok zor ve zaman alıcıdır.

2- Süzme işlemi oldukça zaman alıcıdır ve ara verilmeden yapılmalıdır.

3- Eğer örnekteki Pb ve Cu bileşimi elektroanalitik yöntem ile biliniyorsa süzüntüyü uzun bir beherde topla, son hacim yaklaşık 125 mL olmalıdır. Eğer gerekli ise bu hacime buharlaştır. Sadece Sn analiz edilecekse yıkama hacmi önemli değildir.

4- SnO_2 in kısmi indirgenmesi ile yakılan çökelek gri görünür, bu durumda bir damla HNO_3 ekle, dikkatlice buharlaştır ve tekrar yak.

5.4. Çelikte Nikelin Gravimetrik Miktarının Belirlenmesi

Yöntem:

1- 30-35 mg arasında nikel içeren örneği tart ve 400 mL lik behere koy.

2- 50 mL 6 M HCl ile ısıtarak örneği çöz.

3- Çeker ocak içerisinde 15 mL 6 M HNO_3 ekle ve azot oksitler çıkıncaya kadar kaynat.

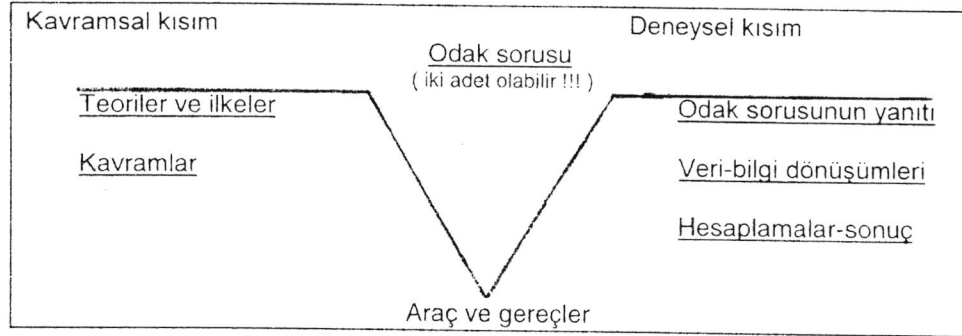
4- Kalıntıyı 200 mL ye seyrelt ve kaynatıncaya kadar ısıt.

5- Örnekteki nikel miktarını 4.1 Gravimetrik Uygulamalar bölümündeki Sulu örnekte nikel miktarının belirlenmesi deneyindeki gibi belirle.

EKLER

EK-A DENEY RAPORU OLARAK V- DİYAGRAMININ KULLANILMASI

V- diyagramı öğrencinin ders ve laboratuvar arasında bağlantı kurmasını sağlamayı amaçlayan, öğrenme sürecindeki temel kavramları sırayla izleyen bir rapor sunma tekniği, bir öğrenme modelidir. Aşağıda genel hatları ile bir V diyagramı gösterilmiştir.



Diyagram temel olarak, kavramsal kısım ve deneysel kısım olarak iki bölümden oluşmuştur. Odak sorusu kısmı ise teoriden pratiğe bir geçiş olarak düşünülebilir. Bu diyagramda kavramsal kısım, odak sorusu, araç ve gereçler kısmı öğrenci tarafından laboratuvara gelmeden önce hazırlanır. Kavramsal kısımda öğrenci deney konusu ile ilgili teori ve ilkeleri değişik kaynaklardan araştırarak maddeler halinde yazar, bu sırada karşılaştığı ve kendisine bilinmesi gereken temel kavramları 'Kavramlar' başlığı altında alt alta sıralar. Laboratuvar öncesinde teori, ilke ve temel kavramları kendisi belirleyerek hazırlanmış öğrenci, deneyin amacını ortaya koyan, bazı

anahtar kavramları, deneydeki olayları vb. içeren odak sorusunu oluşturur. Odak sorusu birden fazla olabilir. Ancak ikiden fazla olmayacak şekilde hazırlanması öğütlenir. Laboratuvar kitabından deneysel kısım adım adım okunarak deneme sırasında kullanılacak araç ve gereçler saptanır ve ilgili kısma not edilir. Buraya kadar laboratuvara gelmeden önce yapılan hazırlık deney öncesinde öğrenciyi laboratuvar da öğrenmeye hazırlamış, yani öğrenciyi laboratuvara motive etmiş olacaktır. Böylelikle deney sırasında verilmeye çalışılan ek bilgilerin daha kolay anlaşılacağı düşünülmektedir.

Deney bittikten sonra hazırlanacak olan deneysel kısım, odak sorusunun yanıtı, veri bilgi dönüşümleri ve hesaplamalar-sonuç alt bölümlerini içerir. Odak sorusunun yanıtı bölümü en son doldurulur ve bu bölümde bu yanıtın yanısıra yeni araştırma ve odaklar oluşturabilecek yeni sorularda önerilebilir. Veri-bilgi dönüşümleri bölümünde elde edilen veriler kaydedilir, gerekirse şekil, tablo ve grafik şeklinde yeniden düzenlenir. Bu düzenlemeler odak sorusuna daha kolay yanıt bulma olanağı sağlar. Hesaplamalar-sonuç alt bölümünde deney verilerinden gidilerek yapılan hesaplamalar, sonuçların istatistiksel değerlendirilmesi ve sonuçla ilgili (ya da deneyle) yorumlar yer alır. Volumetrik titrasyon için genel bir V diyagramı sayfa 112 de örneklendirilmiştir.

Deney sonunda bütünüyle öğrenci tarafından doldurularak hazırlanan V diyagramının deneyin tüm aşamalarını tek bir kağıtta toplayan iyi bir deney raporu olacağı, laboratuvar da öğrenme verimini arttıracak beklenmektedir. Ancak bu modelin başarılı olması büyük ölçüde öğrenciye bağlıdır. Burada öğrenciden ilk aşamada beklenen, bu diyagramı doğru bir şekilde hazırlamasından çok, hazırlama çabası içerisinde olmasıdır. Kullanılma süreci içerisinde öğrencinin diyagram hazırlamada deneyim kazanmasıyla başlangıçtaki küçük aksaklıklar kendiliğinden ortadan kalkacaktır.

VOLUMETRİK TİTRASYON İÇİN GENEL BİR V-DİYAGRAMI ÖRNEĞİ

KAVRAMSAL KISIM

- 1) Titrimeyi, örnek ile eşdeğer tepkimeye giren ayarlı (standart) bir reaktifin miktarının (hacim, ağırlık, elektrik akımı cinsinden) tayin edildiği bir grup analitik yöntemi kapsayan genel bir isimdir.
- 2) Volumetrik titrimetrisi; ayarlı çözeltinin hacminin ölçülmesine dayanarak bu volumetrik yöntemdir.
- 3) Titrasyon, örnek çözeltisine tepkime tanımlanmış ayarlı ayarlı çözeltiden okutma işlemidir ve bunu anlamak için bir indikatörden yararlanılır.

Kavramlar:
Eşdeğerlik noktası:
dönüm noktası
titrasyon sonu noktası
ayarlı çözelti
birincil ayar maddesi
ikincil ayar maddesi
indikatör
geçiş pfi analizi

DENEYSEL KISIM

Odak sorusu—
Odak Sorusunun Yanıtı
(Siz doldurunuz)

Yarı-bilgi dönüşimleri

Yapılan deneyin kayıtları
gerektirse şekli, tablo ve grafik
şeklinde düzenlenir.

Hesaplamalar - Sonuçlar

Verilerin istatistiksel
değerlendirilmesi (Veri analizi,
aritmetik ortalama alma, standart
sapma hesaplama) yapılır. İlgili
stokiyometrik hesaplamalar sonunda
belirli güven aralığı ile sonuç verilir.

Odak sorusu—

- 1) Tepkimenin yavaş olması, tepkime stokiyometrinin tam bitiminden veya tepkimenin bitişini gösteren bir fiziksel değişimin gözlenenmesi deney ve sonuçları nasıl etkiler?
- 2) Volumetrimizi hata kaynağı neler olabilir?

Ayar ve gereçler:
Büret (0.1ml. bölmeli)
Erlen (250ml.)
Büret sızdırıcı
Küçük huni
İndikatör çözeltisi
Ayarlı çözelti

EK-B

ÇÖZÜNÜRLÜK ÇARPIMI SABİTLERİ

Madde	Formül	K _{çç}
Aluminyum hidroksit	Al(OH) ₃	2 x 10 ⁻³²
Baryum karbonat	BaCO ₃	5.1 x 10 ⁻⁹
Baryum kromat	BaCrO ₄	1.2 x 10 ⁻¹⁰
Baryum iyodat	Ba(IO ₃) ₂	1.57 x 10 ⁻⁹
Baryum okzalit	BaC ₂ O ₄	2.3 x 10 ⁻⁸
Baryum sülfat	BaSO ₄	1.3 x 10 ⁻¹⁰
Bizmut oks. klorür	BiOCl	7 x 10 ⁻⁹
Bizmut oks. hidroksit	BiOOH	4 x 10 ⁻¹⁰
Kadmiyum karbonat	CdCO ₃	2.5 x 10 ⁻¹⁴
Kadmiyum hidroksit	Cd(OH) ₂	5.9 x 10 ⁻¹⁵
Kadmiyum okzalit	CdC ₂ O ₄	9 x 10 ⁻⁸
Kadmiyum sülfür	CdS	2 x 10 ⁻²⁸
Kalsiyum karbonat	CaCO ₃	4.8 x 10 ⁻⁹
Kalsiyum florür	CaF ₂	4.9 x 10 ⁻¹¹
Kalsiyum okzalit	CaC ₂ O ₄	2.3 x 10 ⁻⁹
Kalsiyum sülfat	CaSO ₄	2.6 x 10 ⁻⁵
Bakır(I) bromür	CuBr	5.2 x 10 ⁻⁹
Bakır(I) klorür	CuCl	1.2 x 10 ⁻⁶
Bakır(I) iyodür	CuI	1.1 x 10 ⁻¹²
Bakır(I) tiyosiyanat	CuSCN	4.8 x 10 ⁻¹⁵
Bakır(II) hidroksit	Cu(OH) ₂	1.6 x 10 ⁻¹⁹
Bakır(II) sülfür	CuS	6 x 10 ⁻³⁶
Demir(II) hidroksit	Fe(OH) ₂	8 x 10 ⁻¹⁶

Madde	Formül	K _{çç}
Demir(II) sülfür	FeS	6×10^{-18}
Demir(III) hidroksit	Fe(OH) ₃	4×10^{-36}
Kurşun karbonat	PbCO ₃	3.3×10^{-14}
Kurşun klorür	PbCl ₂	1.6×10^{-5}
Kurşun kromat	PbCrO ₄	1.8×10^{-14}
Kurşun hidroksit	Pb(OH) ₂	2.5×10^{-16}
Kurşun iyodür	PbI ₂	7.1×10^{-9}
Kurşun sülfat	PbSO ₄	1.6×10^{-8}
Kurşun sülfür	PbS	7×10^{-28}
Magnezyum amonyum fosfat	MgNH ₄ PO ₄	3×10^{-13}
Magnezyum karbonat	MgCO ₃	1×10^{-5}
Magnezyum hidroksit	Mg(OH) ₂	1.8×10^{-11}
Mangan(II) hidroksit	Mn(OH) ₂	1.9×10^{-13}
Mangan(II) sülfür	MnS	3×10^{-13}
Civa(I) bromür	Hg ₂ Br ₂	5.8×10^{-23}
Civa(I) klorür	Hg ₂ Cl ₂	1.3×10^{-18}
Civa(I) iyodür	Hg ₂ I ₂	4.5×10^{-29}
Gümüş arsenat	Ag ₃ AsO ₄	1×10^{-22}
Gümüş bromür	AgBr	5.2×10^{-13}
Gümüş klorür	AgCl	1.82×10^{-10}
Gümüş kromat	Ag ₂ CrO ₄	1.1×10^{-12}
Gümüş siyanür	AgCN	7.2×10^{-11}
Gümüş iyodat	AgIO ₃	3×10^{-8}

Madde	Formül	K _{çç}
Gümüş iyodür	AgI	8.3×10^{-17}
Stronsiyum okzalit	SrC ₂ O ₄	5.6×10^{-8}
Stronsiyum sülfat	SrSO ₄	3.2×10^{-7}
Çinko hidroksit	Zn(OH) ₂	1.2×10^{-17}
Çinko okzalit	ZnC ₂ O ₄	7.5×10^{-9}
Çinko sülfür	ZnS	4.5×10^{-24}

EK-C ASİTLERİN İYONLAŞMA SABİTLERİ

Asit	Formül	İyonlaşma Sabiti, 25 ⁰ C		
		K ₁	K ₂	K ₃
Asetik	CH ₃ COOH	1.75 x 10 ⁻⁵		
Arsenik	H ₃ AsO ₄	6.0 x 10 ⁻³	1.05 x 10 ⁻⁷	3.0 x 10 ⁻¹²
Arsenit	H ₃ AsO ₃	6.0 x 10 ⁻¹⁰	3.0 x 10 ⁻¹⁴	
Benzoik	C ₆ H ₅ COOH	6.14 x 10 ⁻⁵		
Karbonik	H ₂ CO ₃	4.45 x 10 ⁻⁷	4.7 x 10 ⁻¹¹	
Klorasetik	ClCH ₂ COOH	14.36 x 10 ⁻³		
Sitrik	HOOC(OH)C (CH ₂ COOH) ₂	7.45 x 10 ⁻⁴	1.73 x 10 ⁻⁵	4.02 x 10 ⁻⁷
Etilendiamin	C ₂ H ₄ N ₂ C ₄ H ₈	1.0 x 10 ⁻²	2.1 x 10 ⁻³	6.0 x 10 ⁻⁷
tetraasetik	(COOH) ₄			K ₄ = 5.5 x 10 ⁻¹¹
Formik	HCOOH	1.77 x 10 ⁻⁴		
Hidrojeniyanür	HCN	2.1 x 10 ⁻⁹		
Hidrojen sülfür	H ₂ S	5.7 x 10 ⁻⁸	1.2 x 10 ⁻¹⁵	
Hipoklorit	HOCl	3.0 x 10 ⁻⁸		
İyodik	HIO ₃	1.7 x 10 ⁻¹		
Laktik	CH ₃ CHOHCOOH	1.37 x 10 ⁻⁴		
Maleik	CisHOOCCH:CHCOOH	1.20 x 10 ⁻²	5.96 x 10 ⁻⁷	
Malik	HOOCCHOHCH ₂ COOH	4.0 x 10 ⁻⁴	8.9 x 10 ⁻⁶	
Nitrit	HNO ₂	5.1 x 10 ⁻⁴		
Okzalik	H ₂ C ₂ O ₄	5.36 x 10 ⁻²	5.42 x 10 ⁻⁵	
Fosforik	H ₃ PO ₄	7.11 x 10 ⁻³	6.34 x 10 ⁻⁸	4.2 x 10 ⁻¹³
Pikrik	(NO ₂) ₃ C ₆ H ₂ OH	5.1 x 10 ⁻¹		
Sulfamik	H ₂ NSO ₃ H	1.03 x 10 ⁻¹		
Sülfürik	H ₂ SO ₄	Kuvvetli	1.2 x 10 ⁻²	
Sülfüröz	H ₂ SO ₃	1.72 x 10 ⁻²	6.43 x 10 ⁻⁸	
Tartarik	HOOC(CHOH) ₂ COOH	9.20 x 10 ⁻⁴	4.31 x 10 ⁻⁵	
Trikloroasetik	Cl ₃ COOH	1.29 x 10 ⁻¹		

EK-D BAZLARIN İYONLAŞMA SABİTLERİ

Baz	Formül	İyonlaşma Sabiti, K 25 ⁰ C
Amonyak	NH ₃	1.769 x 10 ⁻⁵
Anilin	C ₆ H ₅ NH ₂	3.94 x 10 ⁻¹⁰
Dimetilamin	(CH ₃) ₂ NH	5.9 x 10 ⁻⁴
Etanolamin	HOC ₂ H ₅ NH ₂	3.18 x 10 ⁻⁵
Etilendiamin	H ₂ NC ₂ H ₄ NH ₂	K ₁ = 8.5 x 10 ⁻⁵ K ₂ = 7.1 x 10 ⁻⁸
Hidrazin	H ₂ NNH ₂	1.3 x 10 ⁻⁶
Hidroksilamin	HONH ₂	1.07 x 10 ⁻⁸
Metilamin	CH ₃ NH ₂	4.8 x 10 ⁻⁴
Piperidin	C ₅ H ₁₁ N	1.3 x 10 ⁻³
Piridin	C ₅ H ₅ N	1.7 x 10 ⁻⁹
Trimetilamin	(CH ₃) ₃ N	6.24 x 10 ⁻⁵

EK-E SUYUN YOĞUNLUK TABLOSU

Yoğunluk (g/cm ³)	Sıcaklık (° C)
0.99970	10
0.99950	12
0.99924	14
0.99894	16
0.99860	18
0.99820	20
0.99777	22
0.99730	24
0.99678	26
0.99623	28
0.99565	30

EK-F ELEMENTLERİN ATOM AĞIRLIKLARI TABLOSU

Atom ağırlığı sütunundaki parantez içindeki rakamlar izotop sayısını göstermektedir.

Element Adı	Sembölü	Atom Numarası	Atom Ağırlığı (g)
Aktinyum	Ac	89	227
Altın	Au	79	196.96654(3)
Aluminyum	Al	13	26.981539(5)
Amerikyum	Am	95	243
Antimon	Sb	51	121.760(1)
Argon	Ar	18	39.948(1)
Arsenik	As	33	74.92159(2)
Astatin	At	85	210
Azot	N	7	14.00674(7)
Bakır	Cu	29	63.546(3)
Baryum	Ba	56	137.327(7)
Berilyum	Be	4	9.012182(3)
Berkelyum	Bk	97	247
Bizmut	Bi	83	208.98037(3)
Bor	B	5	10.811(5)
Brom	Br	35	79.904(1)
Civa	Hg	80	200.59(2)
Çinko	Zn	30	65.39(2)
Demir	Fe	26	55.845(2)
Disporsiyum	Dy	66	162.50(3)
Einsteinium	Es	99	252
Erbium	Er	68	167.26(3)
Fermiyum	Fm	100	257
Flor	F	9	18.9984032(9)

Fosfor	P	15	30.973762(4)
Fransiyum	Fr	87	223
Gadolinyum	Gd	64	157.25(3)
Galyum	Ga	31	69.723(1)
Germanyum	Ge	32	72.61(2)
Gümüş	Ag	47	107.8682(2)
Hafniyum	Hf	72	178.49(2)
Hahniyum	Ha	105	262
Helyum	He	2	4.002602(2)
Hidrojen	H	1	1.00794(7)
Holmiyum	Ho	67	164.93032(3)
İndiyum	In	49	114.818(3)
İridyum	Ir	77	192.217(3)
İtterbiyum	Yb	70	173.04(3)
İtriyum	Y	39	88.90585(2)
İyot	I	53	126.90447(3)
Kadmiyum	Cd	48	112.411(8)
Kalay	Sn	50	118.710(7)
Kaliforniyum	Cf	98	251
Kalsiyum	Ca	20	40.078(4)
Karbon	C	6	12.011(1)
Klor	Cl	17	35.4527(9)
Kobalt	Co	27	58.93320(1)
Kripton	Kr	36	83.80(1)
Krom	Cr	24	51.9961(6)
Ksenon	Xe	54	131.29(2)
Kükürt	S	16	32.066(6)
Küriyum	Cm	96	247
Lantanyum	La	57	138.9055(2)

Lawrensiyum	Lr	103	262
Lityum	Li	3	6.941(2)
Lutesyum	Lu	71	174.967(1)
Mağnezyum	Mg	12	24.3050(6)
Manganez	Mn	25	54.93805(1)
Mendeleviyum	Md	101	258
Molibdenyum	Mo	42	95.94(1)
Neodinyum	Nd	60	144.24(3)
Neon	Ne	10	20.1797(6)
Neptünyum	Np	93	237
Nikel	Ni	28	58.6934(2)
Niyobiyum	Nb	41	92.90638(2)
Nobelyum	No	102	259
Oksijen	O	8	15.9994(3)
Osmiyum	Os	76	190.23(3)
Öropiyum	Eu	63	151.965(9)
Palladyum	Pd	46	106.42(1)
Platin	Pt	78	195.08(3)
Plütonyum	Pu	94	244
Polonyum	Po	84	209
Potasyum	K	19	39.0983(1)
Praseodmiyum	Pr	59	140.90765(3)
Prometyum	Pm	61	145
Radon	Rn	86	222
Radyum	Ra	88	226
Renyum	Re	75	186.207(1)
Rodyum	Rh	45	102.90550(3)
Rubidyum	Rb	37	85.4678(3)
Rutenyum	Ru	44	101.07(2)
Rutherfordiyum	Rf	104	261

Samaryum	Sm	62	150.36(3)
Selenyum	Se	34	78.96(3)
Seryum	Ce	58	140.115(4)
Sezyum	Cs	55	132.90543(5)
Silisyum	Si	14	28.0855(3)
Skandiyum	Sc	21	44.955910(9)
Sodyum	Na	11	22.989768(6)
Stronsiyum	Sr	38	87.62(1)
Talyum	Tl	81	204.3833(2)
Tantalyum	Ta	73	180.9479(1)
Teknesyum	Tc	43	98
Tellür	Te	52	127.60(3)
Terbiyum	Tb	65	158.92534(3)
Titanyum	Ti	22	47.867(1)
Toryum	Th	90	232.0381(1)
Tulyum	Tm	69	168.93421(3)
Tungsten	W	74	183.84(1)
Uranium	U	92	238.0289(1)
Vanadyum	V	23	50.9415(1)
Zirkonyum	Zr	40	91.224(2)

KAYNAKÇA

1. G. H. Jeffery, J. Bassett, J. Mendham, R. C. Denney, Vogel's Quantitative Chemical Analysis, Fifth Edition, Longman Group UK Limited, 1989.
2. Ş. Demirci, Analytical Chemistry Laboratory Manual Quantitative Analysis, METU, Chemistry Department, Ankara, 1996.
3. L. Meltes. Handbook of Analytical Chemistry, New York: McGraw-Hill, 1963.
4. H. Tural, Analitik Kimya, Ege Üniversitesi, Fen Fak Yayınları, Yayın No:140, 2. Baskı.
5. D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler, Fundamentals of Analytical Chemistry, Seventh Edition, Saunders College Publishing, 1989.
6. D. C. Harris, Quantitative Chemical Analysis, Fourth Edition, W. H. Freeman and Company, 1995.
7. J. D. Novak, D. B. Gowin, Learning How To Learn, Cambridge University Press U. S. A., 1984.