

DENEY RAPORU

DENEY ADI Spektrofotometrik Mn^{2+} Tayini (6 No'lu deney)

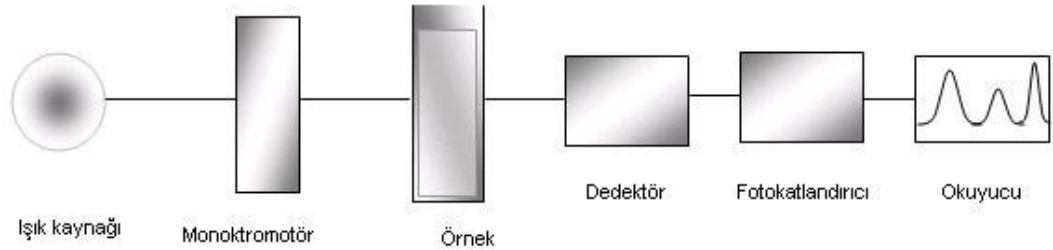
DENEY TARİHİ 26 Aralık 2003 Cuma

AMAÇ Mn^{2+} iyonlarını permanganata yükseltgeyerek spektrofotometrik Mn^{2+} analizi yapılması

TEORİK BİLGİ

Spektrofotometri

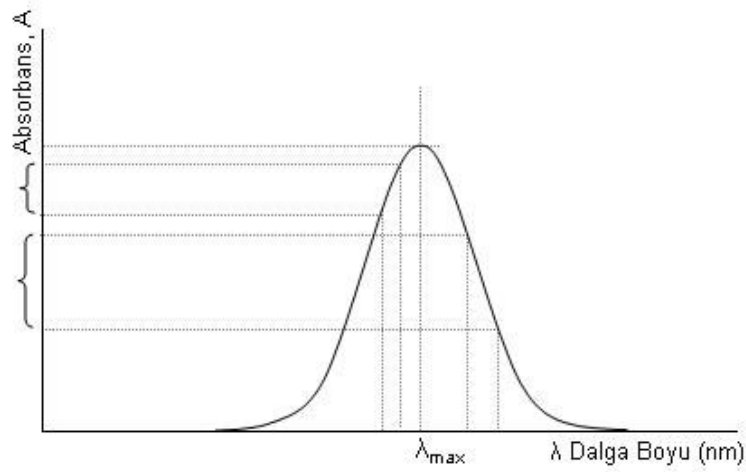
Spektrofotometri renkli maddelerin, bir ayraçla renklendirilen maddelerin ve bazı renksiz maddelerin soğurduğu ışık şiddetini ölçerek yapılan bir analiz yöntemidir. Spektrofotometrelerde dalga boyu değiştirilerek dalga boyuna karşı absorpsiyon veya transmittans ölçümü alınır.



Basit Bir Spektrofotometrenin Elemanları

Bir bileşiğin hangi dalga boyunda absorpsiyon yaptığını bulmak için absorpsiyon eğrisini saptamak gerekir. Bunun için sözkonusu bileşiğin değişik dalga boylarındaki uygun aralıklarla absorpsiyonu y eksenine , dalga boyu ise x eksenine işaretlenerek bir eğri elde edilir. Bu eğriye absorpsiyon eğrisi denir. Kantitatif ölçümlerde λ_{max} ölçüm için kullanılır. λ_{max} değerinin dışında bir dalga boyunda çalışılması absorpsiyonun az olmasına yol açar.

Aşağıdaki absorpsiyon eğrisinden de anlaşılacağı gibi λ_{max} değerinde maksimum absorpsiyon elde edileceği görülür. Absorpsiyon eğrisinin sağında veya solunda λ değerlerindeki oynamanın, λ_{max} değeri yakınlarındaki oynamalardan daha çok absorpsiyona yansıtacağı grafik üzerinde görülmektedir.



Her bir renkli sıvı, normal ışığı oluşturan ışıklardan bir yada birkaçını absorblar. Öbürlerini de az yada hiç absorblamaz, olduğu gibi geçirir. Buna göre kırmızı bir çözeltiyi ölçmek için spektrofotometride kullanılacak ışık, yeşil bir ışık olmalıdır. (komplementer renkler)

<u>Dalga Boyu</u>	<u>Bölge</u>	<u>Gözle Görünen Renk</u>
<380	UV	Görünmez
380-440	Görünür	Mor
440-500	Görünür	Mavi
500-580	Görünür	Yeşil
580-600	Görünür	Sarı
600-620	Görünür	Turuncu
620-750	Görünür	Kırmızı
750-2000	IR	Görünmez

İnsan gözünün yanıt verdiği ışınsal enerji 400-750 nm arasındaki bölgeyi kapsar. Bu ışınların ölçümleri insan gözüyle değil de spektroskopik yöntemlerle yapıldığında daha hassas sonuçlar elde edilir. Bunun içinde Lambert-Beer yasasından faydalanılır.

Lambert-Beer Yasası

Renkli bir çözeltiye giren ışığın şiddeti I_0 , çözülden çıkan ışığın şiddeti I ise I 'nin I_0 ' oranına geçirgenlik veya transmisyon denir ve "T" ile gösterilir. Transmittans ile absorbans arasında şu ilişki vardır.

$$A = -\log T = \log I_0 / I = \log 100 / \%T$$

$$A = \log 100 - \log \%T$$

$$A = 2 - \log \%T$$

$$A = \log(I_0/I)$$

Absorbans; giren ışın şiddetinin çıkan ışığın şiddetine oranının logaritmasıdır.

Yasa $A = \epsilon bc$ şeklinde ifade edilir. ϵ , Molar soğurma katsayısı, b örnek kalınlığı ve c ise derişimi ifade eder.

Bir çözeltinin transmittansı ve absorbansı; ışığın geçtiği yolun kalınlığına (küvet kalınlığı), çözeltinin konsantrasyonuna ve her bileşik için sabit olan molar soğurma katsayısına bağlıdır.

Lambert-Beer Yasasından Sapmalar

Derişim Etkisi: 10^{-2} M dan daha derişik çözeltilerde sapma olur. Nedeni artan tanecik sayısı nedeniyle taneciklerin etkileşimleri artar ve molar soğurma katsayısını değıştirirler. Ortamdaki soğurum yapmayan türler fazla ise de sapma olur. Kırılma indisi derişimle artar. Ancak bu düzeltilebilir. 10^{-2} M dan daha derişik çözeltilerde kırılma indisi önemsizdir.

Kimyasal Sebepler: Soğurma yapan türün derişimi kimyasal reaksiyonlar sonucu değışiyorsa absorbans da değışir. Ortamdaki asitler ve çözgen önemli etkindir.

Cihazdan Kaynaklanan Sebepler: Etkin bant genişliği ebg geniş olan cihazlarda seçimlilik az olacaktır. Çünkü dalga boyu aralığı biraz fazla olacağı için soğurma yapan başka türlerde ölçülmüş olur. Cihazın parçalarından kaynaklanan saçılmalar ve yansımalar dedektöre ulaşırsa yanlış değerler elde edilir.

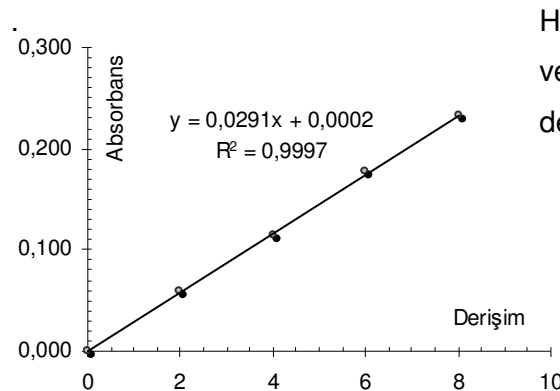
Spektrofotometrik Analizler

Nitel Analizler: Geniş uygulama alanları, yüksek duyarlılık, seçimlilik ve tekrarlanabilirliğin iyi olması , uygulanabilirlik ve hızlılığın iyi olması gibi nedenlerle tercih edilirler.

Nicel Analizlerde: Uygun dalga boyu seçilmeli. Ortamın pH değeri iyi ayarlanmalı. Farklı iki türün molar soğurma katsayılarının aynı olduğu dalga boyu (izobestik nokta) ve her iki türün dengede olduğu pH seçilir.

Ayrıca reaktif derişimi ve sıcaklıkta önemlidir.

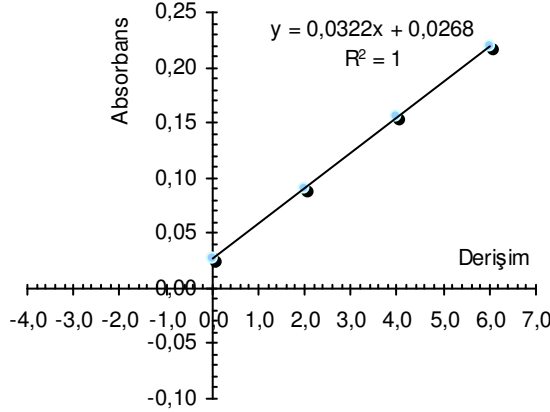
Nicel analizler; tek standartla, kalibrasyon eğrisi ile ve standart katma metodu ile yapılabilir. Kalibrasyon grafiğinde absorbans ile derişim arasında grafik çizilir. Örneğin absorbansı grafik denkleminde y değeri yerine konularak derişim (x değeri) bulunur. Veya örneğin absorbansının eğriyi kestiği yerden x eksenin dikme indirilerekte aynı şekilde örneğin derişimi bulunabilir.



Her iki yöntemde de Absorbans & Derişim ve Absorbans & Hacim grafiklerinden derişim hesaplama farklıdır

Spektrofotometrik bir analize ait kalibrasyon grafiği

Standart katma metodunda, çizilen kalibrasyon eğrisinin denklem değerleri ile standart derişimi, örnek hacmi aşağıdaki formülde yerine konularak örnek derişimi bulunabilir. (a = eğrinin y eksenini kestiği nokta, b = eğrinin eğimi)



$$C_{\text{ö}} = \left(\frac{a}{b} \right) \left(\frac{C_s}{V_{\text{ö}}} \right)$$

Standart katma metodu ile yapılan bir analize ait kalibrasyon grafiğı

DENEYİN

YAPILIŞI

250 ppm Mn^{2+} stok çözeltisinden 50 ml'lik bir behere 10 ml alınarak üzerine 1,5 ml derişik H_2SO_4 ve 1,5 ml H_3PO_4 eklenir. Hazırlanan bu standart çözeltisi üzerine 0,15 - 0,20 g NaIO_4 eklenir ve çözünüp renk pembeleşinceye kadar beherde 90 °C de ısıtılır. Yükseltgenme gerçekleşince renk menekşe olacaktır. Çözelti oda sıcaklığına kadar soğutulur ve 50 ml lik balon jojeye alınarak saf su ile 50 ml' ye tamamlanır.. Soğuduktan sonra bu çözeltiden 25 ml lik balon jojelere sırayla 0,2,4,6 ml konularak 25 ml'ye tamamlanır. Sonuçlar;

Standart Hacmi (ml)	0	2	4	6	8
Standart Derişimi (ppm)	0	4	8	12	16
Absorbans	0	0,059	0,115	0,177	0,232

Örnek Abs = 0,144

Çizilen kalibrasyon grafiğinin denklemi : $y = 0,0291x + 0,0002$ $R^2 = 0,9997$

Grafik üzerinde **0,144** örnek absorbansı için için okunan değer **4,95 ml** dir.

Aşağıdaki formülde yerine koyarak örnek çözeltisinin derişimini bulabiliriz.

$$C_{\text{öç}} = \left(\frac{y - b}{m} \right) \left(\frac{C_s}{V_{\text{öç}}} \right) = \left(\frac{0,144 - 0,0002}{0,0291} \right) \left(\frac{50}{25} \right) = 9,88 \text{ ppm} \quad C_{\text{öç}} = \mathbf{9,88 \text{ ppm}}$$

Absorbans & derişim grafiğinden de aynı derişim elde edilir. Grafikten 0,144 örnek çözeltisi absorbansı için **9,88 ppm** örnek çözeltisi derişimi bulunur.

$2\text{Mn}^{2+} + 5\text{IO}_4^- + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{MnO}_4^- + 5\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+$ reaksiyonuna göre absorbansı ölçülen permanganat ile Mn^{2+} derişimleri aynıdır. Tamamının da yükseltgendiği düşünülürse bulunan derişim Mn^{2+} derişimidir. 25 ml örnek çözeltisi içinde ;
(25 ml x 9,88 mg)/ 1000 = **0,2475 mg Mn^{2+}** vardır. (Yaklaşık 5µg / ml)

SONUÇ

Spektrofotometrik Mn^{2+} tayininde Mn^{2+} 'yı permanganata yükseltgeyerek absorbansını ölçülmek suretiyle 5µg / ml gibi oldukça duyarlı bir analiz yapılmıştır. $y = 0,0291x + 0,0002$ ve $R^2 = 0,9997$ grafik denkleminde de anlaşılacağı gibi Lambert-Beer yasasından sapma olmamıştır.