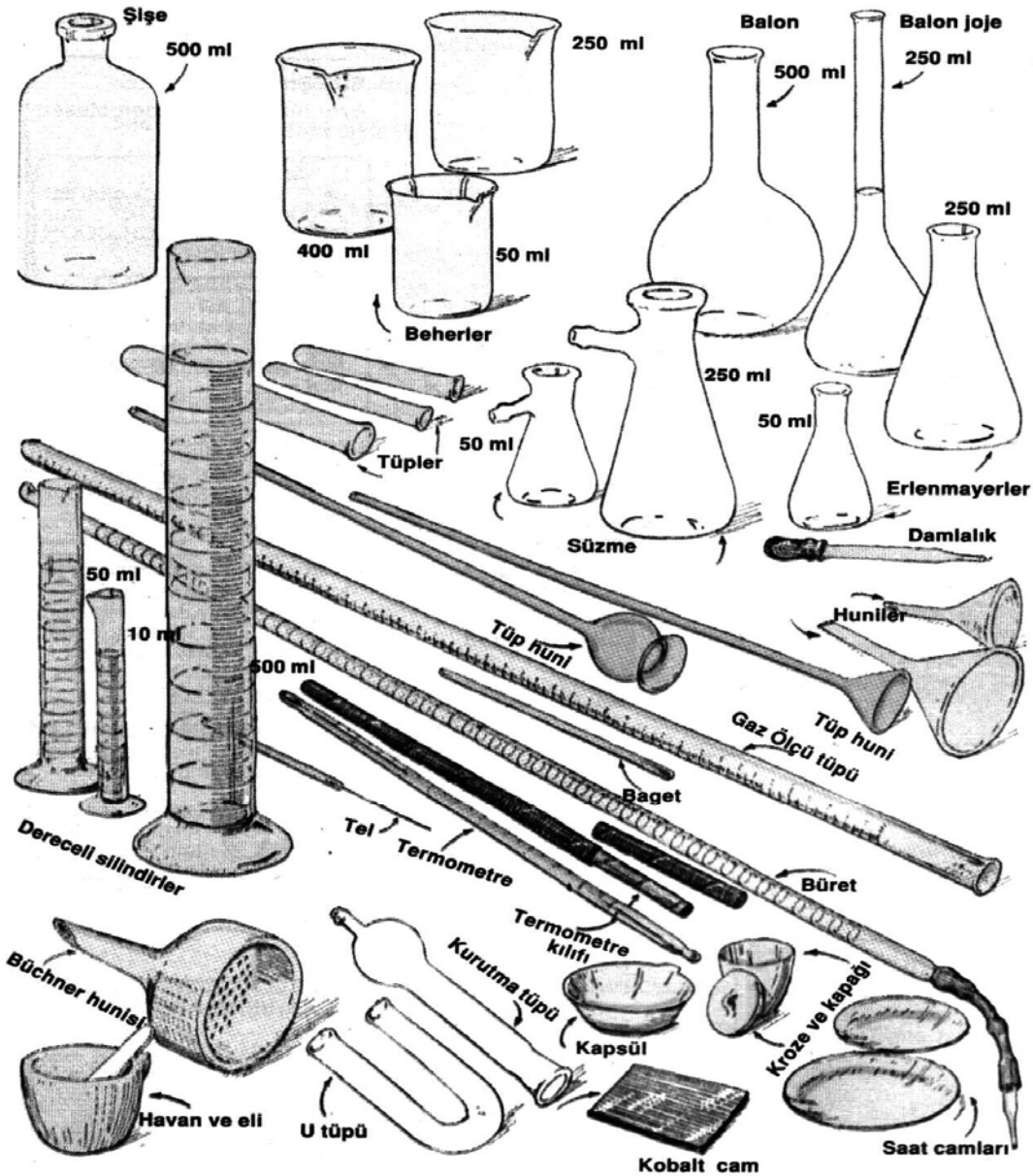


## VOLUMETRİK ANALİZ (Titrimetri)

Bir çözeltideki madde miktarının konsantrasyonu, ağırlığı veya hacmi bilinen ve ölçümü yapılacak madde ile belirli bir kantitatif reaksiyon verebilen bir başka çözelti (standart çözelti, titrasyon çözeltisi) yardımıyla tayini esasına dayanan analiz yöntemidir.

Volumetrik Analizde kullanılan cam ve porselen laboratuvar araçlarının bir kısmı Şekil 1'de toplu olarak gösterilmiştir.



Şekil 1: Kimya Laboratuvarındaki cam ve porselen aparatlar

Kimyasal eşdeğerliğe göre reaksiyona giren madde oranları sabit olduğundan ölçülen madde hacmi belli ise bu çözeltideki madde miktarının konsantrasyonu standart çözeltinin harcanan hacmi ölçülerek bulunabilir. Eşdeğer nokta veya stokiometrik nokta, titrasyonda numune ve standart çözeltinin eşdeğer miktarlara eriştiği nokta olarak tanımlanır. Titrasyonun sonu ise eşdeğer noktayı belirleyici bir madde (indikatör) veya bir düzen (iletkenlik vs.) yardımıyla görülebilir.

Bir volumetrik ölçüm için titrasyon çözeltisi ve titre edilecek çözelti arasında

- a) stokiometrik,
- b) hızlı,
- c) tam,
- d) görülebilir

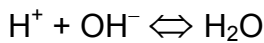
bir reaksiyonun sağlanması gerekir.

## **Volümetrik Analiz Yöntemlerinin Sınıflandırılması:**

### **1. İyonik reaksiyonlara dayanan yöntemler**

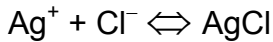
#### **a) Nötralizasyon reaksiyonları (Asit-Baz)**

- Asidimetri ve alkalimetri



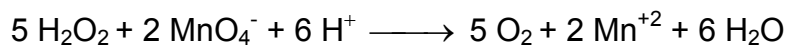
#### **b) Çökeltme reaksiyonları**

- Presipitometri: Reaksiyon sonunda az çözünen bir çökelti oluşturulmasıdır.



#### **c) Yükseltgeme-İndirgeme reaksiyonları**

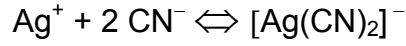
Bir maddenin formül veya molekül gramının verilen veya alınan elektron gram elektron gram sayısına bölümüne o maddenin *ekivalent gramı*, bunun da binde birine *mili ekivalent gramı* denir.



reaksiyonunda permanganat iyonunun mili ekivalent gramı, iyongramının (formülgram) beş binde biridir. Hidrojen peroksidinkiyse formül gramının iki binde biridir.

**d) Kompleks oluşum reaksiyonları**

- Kompleksmetri: Reaksiyon sonunda kompleks bir iyonun meydana gelmesidir.

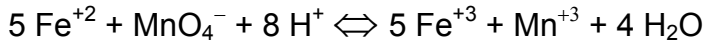


**2. Elektron transferine dayalı yöntemler**

Bir redoks olayının gerçekleştiği reaksiyonlardır.

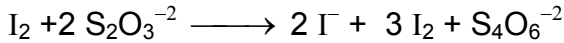
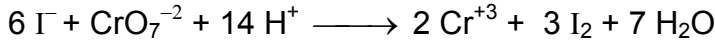
**a) Manganometri**

Titrasyon çözeltisi potasyum permanganattır.



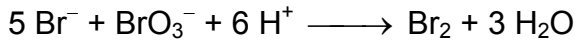
**b) İyodometri**

Titrasyon çözeltisi sodyum tiyosülfattır. Burada redoksa giren madde kullanılan potasyum iyodür çözeltisi olup açığa çıkan iyot titrasyon çözeltisi ile indikatör eşliğinde belirgin bir reaksiyon verir.



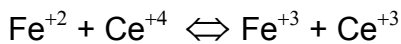
**c) Bromometri**

Titrasyon çözeltisi potasyum kromattır.



**d) Serimetri**

Titrasyon çözeltisi seryum IV sülfattır.



**Standart Çözeltiler**

Eğer bir titrasyon çözeltisi bir ve aynı maddenin devamlı yapılan tayini için kullanılacak ise; (örn., yalnız demir tayinine yarayacak permanganat çözeltisi gibi) bu

titrasyon çözeltisinin her mililitresi, tayin edilecek maddenin bir (veya başka düz sayı) mg'ına eşdeğer olacak şekilde hazırlanmalıdır. Bu hazırlanan çözeltiye *standart çözelti* denmektedir.

*Örnek:* Cl<sup>-</sup> tayini için standart AgNO<sub>3</sub> hazırlayınız.

*Çözüm:* Cl: 35.450 gr/ekv-gr

$$\frac{1}{35.450} = 0.0282 \text{ N AgNO}_3$$

Demek ki 0.0282 N AgNO<sub>3</sub>' dan 1 ml sarfı ile 1 mg Cl tayin edilmiş olur. AgNO<sub>3</sub> çözeltisi 0.0141 N olarak hazırlanacak olursa her ml sarfiyat 0.5 mg Cl'a eşdeğer olacaktır.

## Eşdeğer Noktasının Belirlenmesi

Eşdeğer nokta direkt olarak belirlenemeyebilir. Bunun için fiziksel veya kimyasal göstergeler (indikatörler) kullanılır. Bu göstergelerle ölçülen başlıca değişimler;

- 1- Renk değişimi,
- 2- Bulanıklık değişimi,
- 3- Elektriksel özelliklerin değişimi,
- 4- Diğer fiziksel özelliklerin değişimi.

## İndikatörler

Genel olarak reaksiyonun eşdeğer veya stokiometrik eşitlik anının tespitine yarayan madde ve aletler olarak tarif edilebilir. Dönüm noktasına, ekivalent noktası veya eşdeğerlik noktası da denir. Ama teorik anlamda dönüm noktası, ekivalens noktası değildir. Hatasız bir titrasyonda (olasılığı pek azdır) dönüm noktası ancak ekivalens noktasına eşit olabilir.

İndikatör ortama ilave edilen bir madde olabildiği gibi, reaksiyona giren maddelerden birisi de olabilir. Böyle maddeler dönüm noktalarında renk değiştirirler. Yani titrasyon çözeltisinden ilave edilen bir damla ortamın rengini değiştirir. İndikatörün etkisi çözültide birkaç şekilde olabilir:

1. Eşdeğerlik noktasında veya ona yakın noktada çözeltinin rengini değiştirir,
2. Çözeltide bir çökelti meydana getirir veya var olan çökeltiyi giderir,
3. Renkli bir çökelti meydana getirir veya renkli çökelti kaybolur,
4. Çökeltinin rengi başka bir renge döner (Özellikle soğurma indikatörlerinde bu durum gözlenir).

Titrimetri cinsine göre değişik indikatörler kullanılır.

Çeşitlerine göre şöyle sınıflandırılabilir:

- a) Renkli organik bileşikler,
- b) İyon reaktifler,
- c) Çöktürme indikatörleri,
- d) Flüoresans indikatörleri.

Asidimetri ve alkalimetride kullanılan indikatörler zayıf asit ve zayıf baz karakterine sahip olan renkli maddelerdir. Bu indikatörler iyon halinde oldukları zaman, normal yani disosiyasyon olmamış durumlarına göre farklı renk ve yapıya sahip olurlar. Genel olarak bir asidik yapıya sahip indikatörü HId ile gösterirsek

$HId \rightleftharpoons H^+ + Id^-$  dengesi yazılabilir. Kütlelerin etkisine göre;

$$\frac{[H^+].[Id^-]}{[HId]} = K_{HId} \text{ yazılır. } \frac{[Id^-]}{[HId]} \text{ oranı önemli olup belli bir pH'da bu oran değişir.}$$

İşte indikatörün % 50'lik bir değişimine uğraması disosiyasyon sabitesine eşit bir pH değerinde elde edilir.

Belirli bir pH aralığında gözlerimiz için bir renk farkı meydana gelir. Bu nedenle indikatör rengi bakımından biri alkali biri asidik olmak üzere iki sınır değeri vardır. Bu iki sınır değeri arasındaki alan indikatörün renk dönüşüm aralığını gösterir. Bu alan her indikatör için değişik olup spesifiktir. Çünkü her indikatörün belirli bir disosiyasyon sabiti vardır (K'ya bağlı değişik pH aralıkları).

Bazı indikatörler ve pH aralıkları Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. Bazı indikatörler ve pH aralıkları

İndikatör	pH aralığı	Renk değişimi
2,4-dinitrofenol	2.4 – 4.0	Renksiz.....Sarı
Alfa-naftil kırmızı	3.7 – 5.0	Kırmızı.....Sarı
Alfa-naftolbenzin	9.0 – 11.0	Sarı.....Mavi
Alizarin kırmızısı S	3.6 – 4.2	Sarı.....Mor
Alizarin sarı R	10.2 – 12.1	Sarı.....Leylak
Brom fenol mavisi	3.0 – 4.6	Sarı.....Mavi
Brom krosel yeşili	4.0 – 5.6	Sarı.....Mavi
Brom krosol menekşe	5.2 – 6.8	Sarı.....Menekşe
Brom timol mavi	6.2 – 7.6	Sarı.....Mavi
Diazo menekşe	10.1– 12.0	Sarı.....Menekşe
Fenol kırmızı	6.4 – 8.0	Sarı.....Kırmızı
<b>Fenolftalein</b>	<b>8.0 – 10.0</b>	Renksiz.....Kırmızı
Klor fenol kırmızı	4.8 – 6.4	Sarı.....Kırmızı
Krosel kırmızı	7.2 – 8.8	Sarı.....Kırmızı
	0.2 – 1.8	Kırmızı.....Sarı
Kuinaldin kırmızısı	1.0 – 2.0	Renksiz.....Kırmızı
Litmus (azolitmin)	4.4 – 8.2	Kırmızı.....Mavi
Metil kırmızısı	4.4 – 6.2	Kırmızı.....Sarı
<b>Metil oranj</b>	<b>3.2 – 4.4</b>	Kırmızı.....Portakal
Metil sarısı	2.8 – 4.0	Kırmızı.....Sarı
Na-alizarin sülfonat	3.7 – 5.2	Sarı.....Menekşe
Nil mavisi	10.1 – 11.1	Mavi.....Kırmızı
Nitramin	11.0 – 13.0	Renksiz.....Portakal
Nötral kırmızı	6.8 – 8.0	Kırmızı.....Sarı
Pentametoksi kırmızısı	1.2 – 3.2	Kırmızı.....Renksiz
p-nitrofenol	5.0 – 7.0	Kırmızı.....Sarı
Rosolik asit	6.8 – 8.0	Sarı.....Kırmızı
Tetrabromfenol mavisi	3.0 – 4.6	Sarı.....Mavi
Timol mavisi	1.2 – 2.8	Kırmızı.....Sarı
	8.0 – 9.6	Sarı.....Mavi
Timolftalein	9.4 – 10.6	Renksiz.....Mavi
Trinitrobenzoik asit	12.0 – 13.4	Renksiz.....Portakal
Tropeolin	1.3 – 3.2	Kırmızı.....Sarı
	7.6 – 8.9	Sarı.....Gül
	11.0 – 13.0	Sarı.....Portakal

# KLORÜR TAYİNİ

## **ANLAM VE ÖNEMİ:**

Klorür ( $\text{Cl}^-$ ), tüm tabii ve kullanılmış sularda çok yaygın bir şekilde bulunan bir iyonudur. Doğada en fazla miktarda bulunan halojen olarak bilinir. Yeraltı sularına çözünme yolu ile yada tuzlu su-tatlı su girişimleri sonucu katılabilir. Sularda  $\text{NaCl}$  şeklinde, ayrıca  $\text{CaCl}_2$  ve  $\text{MgCl}_2$  olarak bileşikler halinde bulunur. Eğer sudaki klorür içeriği  $\text{NaCl}$  tuzundan ileri geliyorsa, 250 mg/L klorür konsantrasyonu suda belirgin bir tuzluluk tadı oluşturmaya yeterlidir. Eğer klorür konsantrasyonu  $\text{Ca}^{++}$  ve  $\text{Mg}^{++}$  katyonları ile bulunuyorsa 1000 mg/L gibi büyük bir konsantrasyonda bile suda tuzlu bir tad oluşturmaz. Kullanılmış sulardaki klorür içeriği, içme sularına nazaran çok daha fazladır. Çünkü insan diyetinin temel maddelerinden olan tuz ( $\text{NaCl}$ ) dışkı ve idrar vasıtasıyla atılır. İnsan üresi ile birlikte günde kişi başına 6 gr kadar klorür atılmaktadır. Yüksek oranda klorür içeren sular metalik borulara ve yapılara zararlıdır. Klorür birçok çevre mühendisliği araştırmalarında izleyici olarak kullanılır. Klorürün tayini için 4 yöntem geliştirilmiştir:

**1-Arjantometrik Yöntem:** Nispeten temiz ve klorür içeriği 0.15 ila 10 mg/l arasında olan numuneler için uygundur.

**2-Civa Nitrat Yöntemi:** Titrasyon dönüm noktası kolayca gözlenen basit bir yöntemdir.

**3-Potansiyometrik Yöntem:** Renkli ve bulanık atıksu numunelerindeki klorürü tayin için kullanılır.

**4-Ferrisiyanid Yöntemi:** Otomatize edilmiş bir klorür tayin yöntemidir ve birçok laboratuarda rutin analiz yöntemi olarak kullanılmaktadır.

## **ARJANTOMETRİK YÖNTEM İLE KLORÜR TAYİNİ**

### **DENEYİN ESASI:**

Nötral ya da çok alkali bir çözeltilde, potasyum kromat ( $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ), klorürün gümüş nitratla titrasyonunun dönüm noktasını belirtmek üzere indikatör olarak kullanılır. Kantitatif olarak kırmızı gümüş kromat oluşmadan önce gümüş klorür çökelir.

### **HATA KAYNAKLARI:**

İçilebilir sularda bulunan maddeler normalde girişim yapmazlar. Bromür, iyodür ve siyanür gibi iyonlar pozitif hata doğurmaktadırlar. Sülfür, tiyosülfat ve sülfid iyonları da girişim yaparlar, fakat numune hidrojen peroksit ( $H_2O_2$ ) ile muamele edilerek bu girişim giderilebilir. Ortofosfat 25 mg/L den fazla ise gümüş fosfat çökmesi nedeniyle girişim yapar. Ayrıca demir 10 mg/L den fazla ise hataya sebep olur.

### **ÇÖZELTİLER:**

a) **Klorür İçermeyen Su:** Sudaki klorürü uzaklaştırmak için tamamen camdan veya pyrex aparatlardan distile su elde edilmelidir. Ayrıca deiyonize edilmiş distile su kullanılabilir.

b) **Potasyum Kromat İndikatör Çözeltisi ( $K_2CrO_4$ ):** 50 gr potasyum kromat bir miktar distile suda çözülür. Belirli bir kırmızı çökelek oluşuncaya kadar gümüş nitrat çözeltisi ilave edilir. 12 saat bekletilir. Çözelti daha sonra filtrelenir ve distile su ile litreye tamamlanır.

c) **Standart Gümüş Nitrat ( $AgNO_3$ ) Titrantı, 0,0141 N:** 2.395 gr gümüş nitrat distile suda çözülür ve 1 litreye seyreltilir. 0.0141 N NaCl çözeltisi ile standardize edilir ve kahverengi şişede saklanır ( 1.0 ml=500  $\mu$  g  $Cl^-$ ).

d) **Standart Sodyum Klorür Çözeltisi, 0,0141 N:** 824.0 mg NaCl ( $140^\circ C$  de kurutulmuş) distile suda çözülür ve 1 litreye tamamlanır ( 1.0 ml=500  $\mu$  g  $Cl^-$ ).

e) Girişimlerin Giderilmesi İçin Özel Reaktifler:

1- **Alüminyum Hidroksit Süspansiyonu:** 125 gr alüminyum potasyum sülfat ( $AlK(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$ ) veya alüminyum amonyum sülfat ( $AlNH_4(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$ ) 1 litre distile suda çözülür.  $60^\circ C$  sıcaklığa kadar ısıtılıp yavaş yavaş 55 ml derişik amonyum hidroksit ( $NH_4OH$ ) ilave edilir. 1 saat bekletilir. Daha sonra karışım büyük bir şişeye aktarılır ve çökelek klorür içermeyene kadar distile su ile yıkanır. Taze olarak hazırlandığında süspansiyon yaklaşık 1 lt hacim kapsar.

2- **Fenolftalein İndikatör Çözeltisi**

3- **Sodyum Hidroksit ( $NaOH$ ), 1 N**

4- **Sülfürik Asit ( $H_2SO_4$ ), 1 N**

5- **Hidrojen Peroksit ( $H_2O_2$ ), % 30'luk**

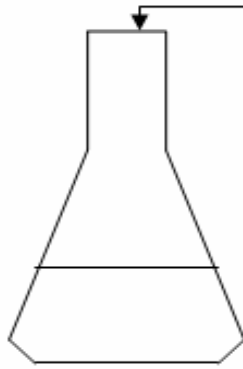


### **DENEYİN YAPILIŞI:**

a) 100 ml numune veya 100 ml'ye seyreltilmiş numune alınır.

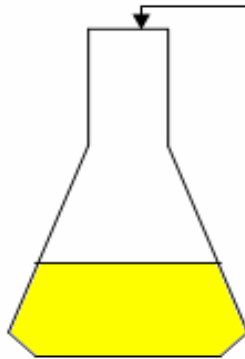
- Eğer numune renkli ise, 3 ml  $\text{Al}(\text{OH})_3$  süspansiyonu ilave edilir, karıştırılır, dinlendirilir, filtrelenir ve yıkanır. Filtrat ve yıkama suları birleştirilir.
- Eğer numunede sülfür, sülfid veya tiyosülfat mevcut ise, 1 ml  $\text{H}_2\text{O}_2$  ilave edilir ve 1 dakika karıştırılır.

b) pH'sı 7–10 civarında olan numuneler doğrudan titre edilir. pH'ları bu aralıkta olmayan numunelerin pH'ları NaOH veya  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ile ayarlanır.



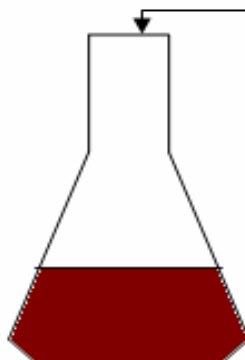
pH'yı NaOH veya  
 $\text{H}_2\text{SO}_4$  ile 7–10  
arasına getir

c) Numuneye 1 ml  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  indikatör çözeltisi ilave edilir (sarı renk oluşur).



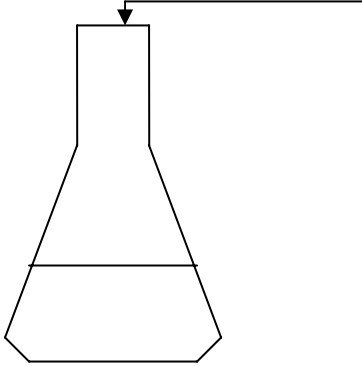
1 ml  $\text{K}_2\text{CrO}_4$   
indikatör çözeltisi  
ilave et

d) Standart  $\text{AgNO}_3$  çözeltisi ile tuğla kırmızısı rengin meydana geldiği son noktaya kadar titre edilir.



Standart  $\text{AgNO}_3$   
çözeltisi ile tuğla  
kırmızısı renge  
kadar titre et

e) Şahit numune ile aynı titrasyon işlemi tekrarlanır (Şahit için olan AgNO<sub>3</sub> sarfiyatı 0.2–0.3 ml kadardır).



- 1- pH'yi NaOH veya H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile 7–10 arasına getir.
- 2- 1 ml K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> indikatör çözeltisi ilave et.
- 3- Standart AgNO<sub>3</sub> çözeltisi ile tuğla kırmızısı renge kadar titre et.

### **HESAPLAMA:**

$$\text{mg/L Cl}^- = \frac{(\mathbf{A} - \mathbf{B}) \cdot \mathbf{N} \cdot 35450}{\text{ml numune}}$$

Burada;

**A** = Numune için sarfiyat, ml.

**B** = şahit için sarfiyat, ml.

**N** = AgNO<sub>3</sub>'ün normalitesi.

Sodyum klorür cinsinden hesaplama yapılmak istenirse:

$$\text{NaCl} = \text{Cl}^- \times 1.65$$

(mg/L)      (mg/L)