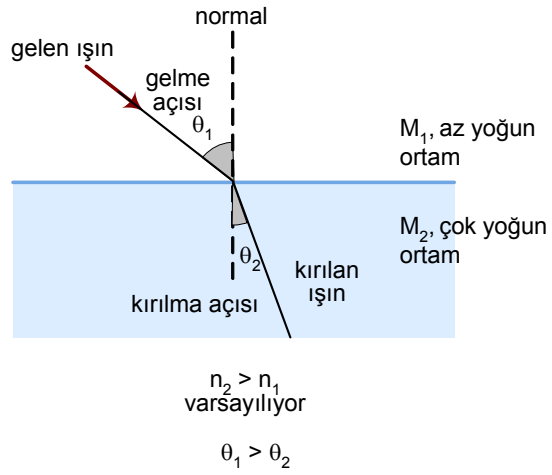
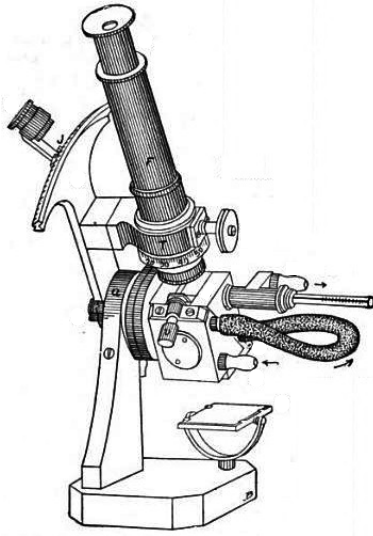


REFRAKTOMETRİ

Ref. e-makaleleri, Enstrümantal Analiz



Şeffaf bir ortamdan geçen ışının elektrik alanı ile ortamın bağlı elektronları arasında etkileşim olur; bu durum, ışının bir ortamdaki yayılma hızının vakumdaki hızından daha az olmasına yol açar. Işının ortam değiştirirken kırılmasına “refraksiyon” denir.

Bir n_i maddesinin refraktif indeksi aşağıdaki eşitlikle verilir.

$$n_i = \frac{c}{v_i} \quad (1)$$

v_i ışının ortamdaki yayılma hızını, c vakumdaki hızını gösterir (c her koşulda sabittir). Sıvıların refraktif indeksleri 1.3 ve 1.8 aralığındadır; bu aralık katılar için 1.3-2.5 veya daha yüksektir.

Refraktif İndeks Ölçülmesi

Bir maddenin refraktif indeksi, bir ortamdan diğerine geçen paralel ışın demetinin yönündeki değişikliğin (kırılma) saptanmasıyla tayin edilir.

$$\frac{n_2}{n_1} = \frac{v_1}{v_2} = \frac{\sin \theta_1}{\sin \theta_2} \quad (2)$$

dir. Burada, v_1 ışığın daha az yoğun olan M_1 ortamındaki, v_2 'de M_2 ortamındaki yayılma hızlarıdır; n_1 ve n_2 M_1 ve M_2 nin refraktif indeksleri, θ_1 ve θ_2 gelen ve kırılan ışınların normalle yaptıkları açılardır. M_1 vakum ortamı ise $v_1 = c$ olacağından $n_1 = 1$ dir (Denklem-1). Buna göre n_2 için aşağıdaki eşitlik yazılabilir.

$$n_2 = n_{\text{vak}} = \frac{c}{v_2} = \frac{\sin \theta_1}{\sin \theta_2} \quad (3)$$

n_{vak} M_2 nin "mutlak refraktif indeksi"dir ve θ_1 ve θ_2 nin ölçülmesiyle hesaplanabilir.

Refraktif indeksinin vakum dışında bir ortama karşı ölçülmesi daha uygundur, standart olarak çoğunlukla hava kullanılır. Sıvılar ve katıların, laboratuvar sıcaklıkları ve basınçlarındaki n değerlerini gösteren tablolar vardır.

Havanın refraktif indeksi sıcaklık ve basınçla çok az değiştiğinden, laboratuvar koşullarından standart koşullara geçmeye, sadece çok hassas çalışmalarda gereksinim olur. Sodyumun D hattı ışını ile havaya göre ölçülen bir n_D refraktif indeksi, aşağıdaki eşitlikle n_{vak} 'a çevrilebilir.

$$n_{\text{vak}} = 1.00027 n_D \quad (4)$$

Refraktif indeks, en az 2×10^{-4} doğrulukla ölçülebilmelidir. Çözeltilerin rutin analizlerinde $6 \times 10^{-5} - 7 \times 10^{-5}$ 'e kadar doğruluk gerekebilir. Örnek ve saf standardın refraktif indeksleri arasındaki farktan safsızlıklar tayin edilebilir; böyle bir çalışmada farkın 1×10^{-6} hassasiyetle ölçülebilmesi gerekir.

Refraktif İndeks Ölçümlerini Etkileyen Değişkenler

Refraktif indeks, sıcaklık, dalga boyu ve basınç gibi değişkenlerden etkilenir.

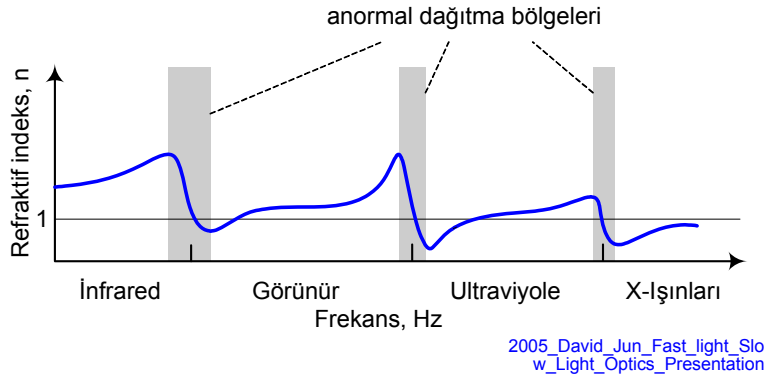
Sıcaklık

Sıcaklık yoğunluğu değiştiren bir parametre olduğundan bir ortamın refraktif indeksini etkiler. Sıvıların pek çoğu için sıcaklık katsayısı -4×10^{-4} ile -6×10^{-4} derece⁻¹ aralığında bulunur. Suyun sıcaklık katsayısı özel bir durum gösterir, -1×10^{-4} derece⁻¹ 'dir; sulu çözeltiler de suya benzer davranışlar gösterirler. Katıların sıcaklık katsayıları tipik sıvılardan bir derece daha düşüktür.

Doğru refraktif indeks ölçümleri alınabilmesi için sıcaklığın çok iyi kontrol edilmesi gerektiği açıktır. Dört haneye kadar hassas değerler alınması istendiğinde sıcaklığın ± 0.2 °C aralıklarla sabit tutulması gerekir, hassasiyetin beş hane olma durumunda kontrolün ± 0.02 °C kadar hassaslaştırılması gerekir.

Işının Dalga Boyu

Işının hızı frekansa bağımlıdır; dolayısıyla, refraktif indeksin frekansla değişmek zorunluluğu vardır. Bir maddenin refraktif indeksinde, frekans veya dalga boyu ile meydana gelen değişikliğe bu maddenin "dağıtması (dispersiyon)" denir.



Şekil-1: Tipik dispersiyon eğrisi; anormal dispersiyon bölgelerinde; refraktif indeks frekans ile azalır

Geçirgen (şeffaf) bir ortamın refraktif indeksi dalga boyunun artmasıyla azalır; bu etkiye "normal dağıtma (ayrılma)" denir. Absorbsiyon bandlarının yakın olması halinde refraktif indekste hızlı değişimler gözlenir; buradaki dağılıma "anormal dağıtma" denir.

Tipik bir maddenin dağıtma eğrisi Şekil-1'de verilmiştir; grafikte iki bölge bulunur; bunlar "normal dağıtma" ve "anormal dağıtma" bölgeleridir. Normal dağıtma bölgesinde maddeye gönderilen ışının frekansının artmasıyla (veya dalga boyunun azalmasıyla) maddenin refraktif indeksi de artar. Anormal dağıtma bölgelerinde ise bazı frekanslarda refraktif indeks değerlerinde ani değişiklikler olur; bu tür dağıtmalar maddenin molekül, atom, veya iyonlarının bir kısmı ile birleşebilen harmonik (uyumlu) frekanslarda gözlenir. Harmonik frekanslarda ışından maddeye belirli bir enerji nakli olur ve ışın absorblanır.

Refraktif indeks ölçmelerinde kullanılan ışının dalga boyu önemli olduğundan refraktif indeks sonuçları verilirken belirtilir. Bir Na buharı lambasından alınan D hattı ($\lambda = 589 \text{ nm}$) refraktometrede en fazla kullanılan kaynaktır, bununla saptanan değer n_D şeklinde gösterilir. Ortamın sıcaklığı da üst işaretle verilir, örneğin 20°C 'deki refraktif indeks, n_D^{20} ile gösterilir. Bir hidrojen kaynağından alınan C ($\lambda = 656 \text{ nm}$) ve F ($\lambda = 486 \text{ nm}$) hatları ile civanın G hattı ($\lambda = 436 \text{ nm}$) da çok kullanılan diğer hatlardır.

Basınç

Basınç artması yoğunlukta artışa neden olduğundan bir maddenin refraktif indeksi de basıncın artmasıyla artar. Bu etki en fazla gazlarda görülür, basıncın 1 atmosfer atmosfer karşılık n değeri 3×10^{-4} kadar değişir; bu değer sıvılar için 10 faktörü kadar, katılar için de çok daha küçüktür.

Refraktif İndeks Ölçme Cihazları

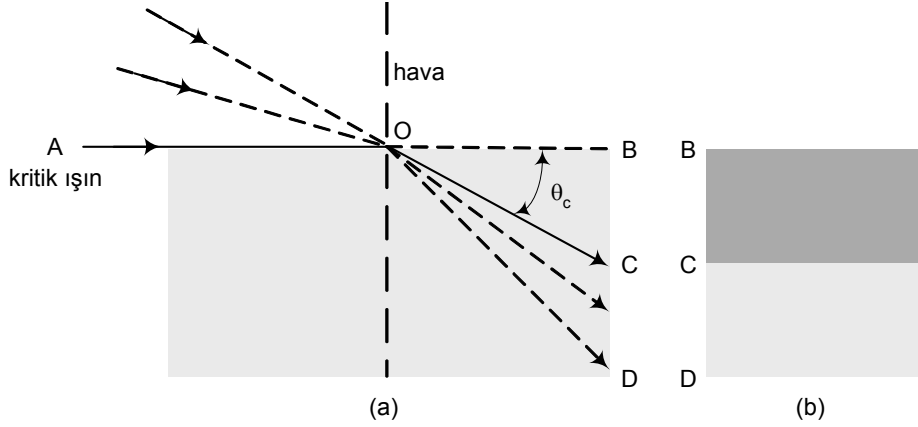
İki tip ticari refraktif indeks cihazı vardır. "Kritik açı" veya bir görüntünün yer değiştirmesine dayanan "refraktometreler" ve çok hassas olarak diferansiyel refraktif indeks tayinine dayanan "interferometreler".

1. Kritik Açı Refraktometreleri

En çok kullanılan refraktif indeks ölçme cihazları kritik açı tipte olanlardır. "Kritik açı", gelen ışının normale göre 90° olması durumunda bir ortamdaki kırılma açısı (sıyırma açısı) olarak tarif edilir; Denklem(-2) deki $\theta_1 = 90^\circ$ ise, θ_2 kritik açı θ_c ye eşit olur. Bu durumda,

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{\sin 90^\circ}{\sin \theta_c} = \frac{1}{\sin \theta_c} \quad \text{dir.}$$

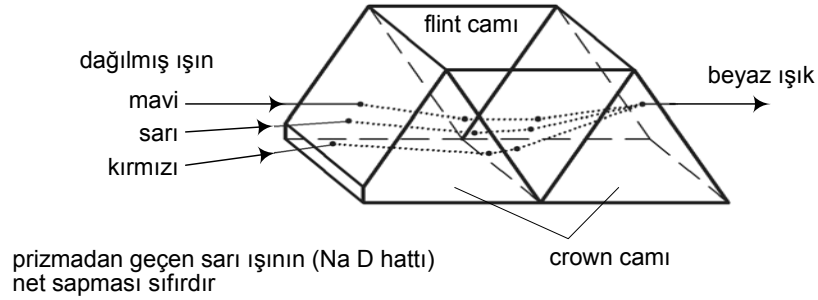
Kritik açı M_2 ortamının yüzeyine normale 90° lik açı yapacak şekilde gelen kritik ışın demetinin yüzeyde bazı 0 noktalarında kırılmasıyla meydana gelir (Şekil-2a). Ortam incelendiğinde (Şekil-2b) kritik ışının, karanlık ve aydınlık bölgeler arasında bir sınır oluşturduğu görülür.



Şekil-2: (a) Kritik açı θ_c ve kritik ışın (AOC), (b) kritik açıda oluşan karanlık ve aydınlık alanlar arasındaki keskin sınır

Şekildeki ışın tek bir O noktasından girmektedir, oysa gerçekte, yüzey boyunca her noktadan giriş olduğu ve aynı θ_c açısıyla bir kritik ışın topluluğu yaratıldığı tahmin edilmektedir. Tek bir karanlık-aydınlık sınır çizgisi elde edilmesi için toplayıcı veya odaklayıcı bir merceğe gereksinim vardır (Şekil-2b).

Kritik açının dalga boyuna bağımlılığının açıklanması önemlidir. Polikromatik bir ışın kullanıldığında, Şekil-2(b)'deki gibi keskin bir sınır çizgisi gözlenemez. Bunun yerine karanlık ve aydınlık bölgeler arasında dağılmış koyu bir bölge meydana gelir ve hassas bir kritik açı oluşamaz. Bu zorluk refraktometrelerde, çoğunlukla, monokromatik ışın kullanılarak giderilir. Veya, kritik açılı refraktometrelere bir kompensatör (dengeleyici) takılarak, tungsten bir kaynaktan gelen ışının kullanılması sağlanır; oluşan dağıtma sodyum D hattı cinsinden refraktif indekse dönüştürülür. Kompensatörde bir veya iki tane "Amici prizmaları" vardır (Şekil-3). Bu kompleks prizmalar dağılmış ışını, Na'un sarı D hattı yolunda hareket eden bir beyaz ışın demeti şeklinde bir araya toplar.

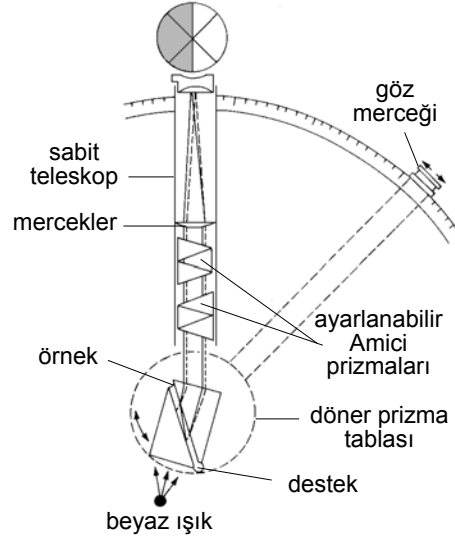


Şekil-3: Örnek tarafından dağıtılan ışının Amici prizması ile dengelenmesi

2. Abbe Refraktometresi

Abbe refraktometresi en uygun ve en çok kullanılan refraktometredir. Şekil-4'de bir Abbe refraktometrenin optik sisteminin şematik diagramı verilmiştir. İnce bir film halindeki örnek iki prizma arasına ($\sim 0.1\text{mm}$) konulur. Bir destek üzerine sıkıca yerleştirilmiş olan üstteki prizma, şekilde noktalı çizgi ile gösterilen yan kol ile döndürülebilir durumdadır. Alt prizma üst prizmaya bir menteşe ile bağlanmıştır,

böylece örnek konulması ve prizmaların temizlenmesi kolaylıkla yapılabilir. Alt prizmanın yüzeyi pürüzlüdür; gelen ışın demeti bu yüzeyde sonsuz sayıda her yönde ışına ayrılarak örnekten geçer, üst prizmanın düzgün yüzeyi ve örneğin ara yüzeyinde kırılır, ve sabit teleskopa girer. Birbirine göre ters yönde dönen iki Amici prizması farklı renklerdeki değişik kritik açılı ışınları tek bir beyaz demet içinde toplar, bu demet sodyum D ışınının yolunu izler. Göz merceğinde, görüntüyü ikiye bölen bir çizgi bulunur; ölçme yapılırken aydınlıkkaranlık ara yüzeyi mercekteki çizgi ile üst üste gelinceye kadar prizma açısı döndürülür. Bu durumdaki prizmanın konumu sabit skaladan saptanır (skala normal olarak n D birimlerine göre derecelenmiştir). Sabit sıcaklıkta çalışabilmesi için prizmaları saran ceketlerden su devri yapılır.



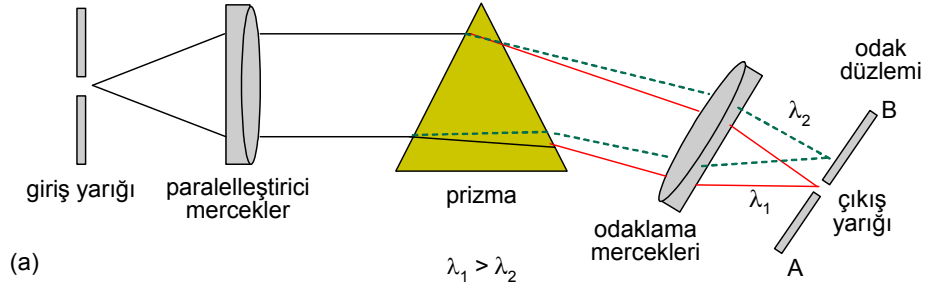
Şekil-4: Abbe refraktometresi

Abbe refraktometresinin çok kullanılması cihazın uygunluğu, geniş kullanım aralığı ($n_D = 1.3-1.7$), ve çok az örneğe gereksinim olması gibi özellikleridir. Doğruluğu ± 0.0002 dolayında, hassasiyeti bu değer yarısı kadardır. Abbe cihazındaki en ciddi hata iki prizmanın yerleşiminden dolayı bazı eşdeğer ışınların algılanamamasıdır; bu durumda sınır çizgisi istenildiği kadar keskin olmaz.

"Hassas" Abbe refraktometre, normal bir Abbe refraktometreye göre üç misli daha doğru sonuç verir; doğruluğun bu kadar yükseltilmesi kompansatör yerine bir monokromatik kaynak ve daha büyük ve hassas bir prizmayı kullanılarak gerçekleştirilir. Monokromatik bir kaynak daha keskin bir kritik sınır verir, hassas prizma ise prizmanın konumunun daha doğru olarak saptanmasını sağlar.

3. Görüntü Değiştirmeli Refraktometre

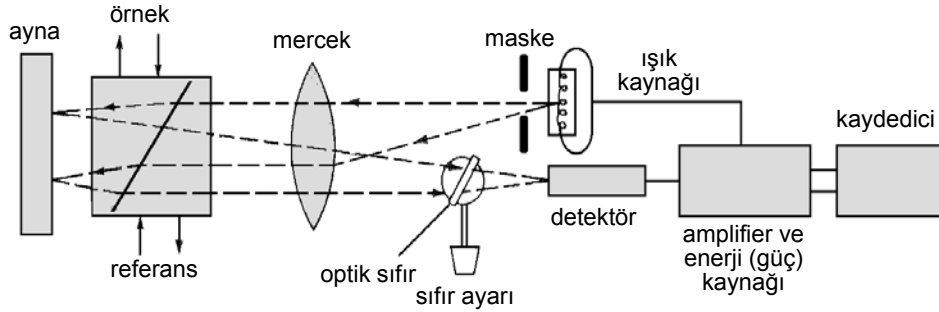
Refraktif indeks, aşağıdaki şekil-5'de görülene benzer bir spektrometre sistemi ile gelen ve kırılan açılar ölçülmesiyle hesaplanır.



Şekil-5: Bunzen prizmalı monokromatör

Sıvı örnekler, büyük dairesel metal tablanın merkezinde bulunan prizma-şeklindeki bir kap içine konulur; katı örnekler bir prizma şeklide kesilerek benzer biçimde yerleştirilir. Bir ışık kaynağı, bir slit, ve bir kollimatör ile paralel hale getirilen ışın prizma yüzeyine gönderilir. Slitin kırılan görüntüsü daire üzerine yerleştirilmiş bir teleskopla gözlenir. Slit görüntüsü çok keskin olduğundan, tayinin hassasiyeti sadece açısal ölçümlerin doğruluğuna ve sıcaklığa bağlıdır. Kararsızlık 1×10^{-6} veya daha düşüktür.

Bu tip bir cihaz sıvı kromatografisinde dedektör olarak kullanılır. (Şekil-6).



Şekil-6: Bir diferansiyel refraktif indeks dedektörünün şematik görünümü

Refraktometrenin Uygulama Alanları

Refraktif indeks de yoğunluk, erime noktası ve kaynama noktası gibi, bir kimyasal maddenin tanımlanmasında yararlanılan klasik fiziksel sabitlerden biridir. Refraktif indeks tek bir maddeye özgü bir değer olmadığından, belirli bir sıcaklık ve dalga boyunda, refraktif indeksleri aynı olan birkaç madde vardır. Refraktif indeks ikili karışımların kantitatif analizlerinde de kullanılır. Ayrıca maddenin, diğer özellikleriyle birarada değerlendirilerek, molekül ağırlığı ve yapısı hakkında bilgi edinilebilir.

Bütün uygulamalarda, refraktometrelerin periyodik olarak kalibre edilmeleri gerekir. Bu işlemde su ($n_D^{20} = 1.3330$), toluen ($n_D^{20} = 1.4969$), ve metilsikloheksan ($n_D^{20} = 1.4231$) gibi saf sıvı standartlar kullanılır. Bunlardan son ikisi 20, 25, ve 30 °C lerdeki beşhaneli değerleri ve yedi dalga boyunu içeren sertifikaları ile beraber "National Bureau of Standards" dan sağlanabilir.

Refraktometrelerde referans olarak kullanılan cam bir test parçacığı bulunur. Standart ve aletin okuma skalasındaki refraktif indeks farkı aritmetik düzeltme faktörü olarak kullanılır. Abbe refraktometrede teleskopun objektifi, cihaz standardın refraktif indeksini gösterecek şekilde, mekanik olarak ayarlanabilir.

Yararlanılan Kaynaklar

Principles of Instrumental Analysis, D.A.Skoog, D.M. West, II. Ed. 1981