

ENSTRÜMENTAL ANALİZ

Enstrümanlar ve Analitik Metot Seçimi

Geniş anlamda bir kimyasal analiz cihazı, doğrudan doğruya saptanamayan bir sinyali kişilerin anlayabileceği bir şekle dönüştürerek veren bir enstrümandır. Yani bir cihaz, incelenen sistem ile kişi arasındaki iletişimi sağlayan bir araçtır.

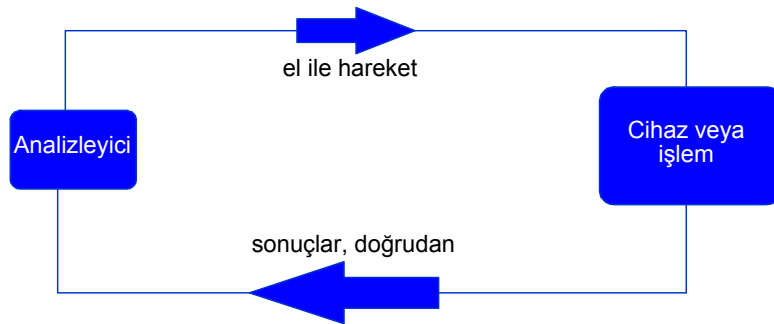
Enstrümental analizin gelişmesi elektronik bilgisayarın ilerlemesiyle paralellik gösterir; çünkü bir sinyalin üretilmesi, yükseltilmesi, ve görüntülenmesinin hızla gerçekleştirilmesi ancak elektronik çevrimlerle mümkündür. Kimyasal sinyalleri elektrik sinyallerine çeviren çok sayıda transduserler vardır; keza elde edilen elektrik sinyallerini yükselten amplifikatör çeşitleri de çok fazladır.

Modern kimyacı bir analiz cihazının en yüksek verimle kullanılabilmesi için ne derecede elektronik bilgiye gereksinimi olduğu sorusu ile karşı karşıyadır. Görünen şudur ki kimyacının elektronik devrelerin çalışması hakkında kalitatif düzeyde bir bilgiye sahip olması istenir.

Geçmişten Bugüne, Enstrümanlar

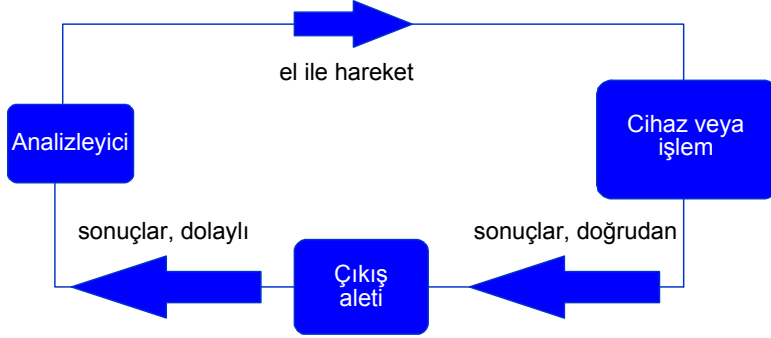
I. Jenerasyon Sistemler

El ile kumanda edilen ve gözlemin esas olduğu sistemlerdir; örneğin, büretler, mekanik teraziler ve bazı kolorimetreler gibi.



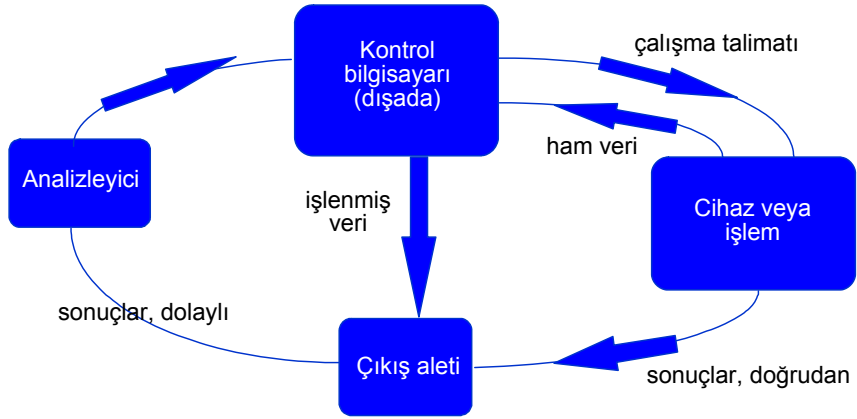
II. Jenerasyon Sistemler

Sonuçların bir analog metrede veya kaydedicide görüntülendiği cihazların bulunduğu sistemlerdir; örneğin, Beckman DU, DU-2, ve DB-G Spectrometreler ve pH metre; B ve L Spectronic 20 ve 21 tipik örneklerdir.



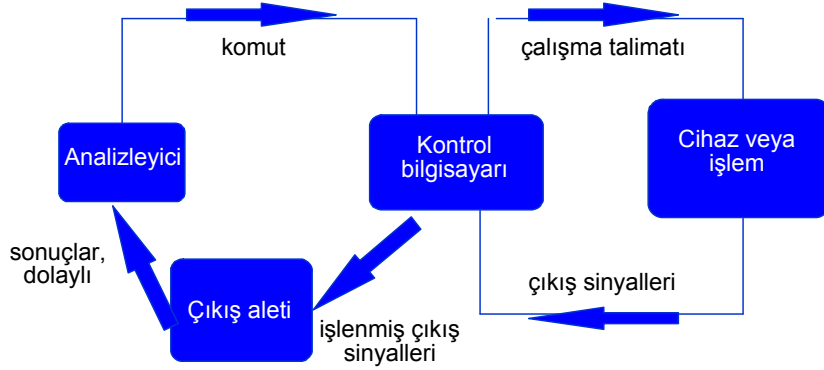
III. Jenerasyon Sistemler

Cihazlara, log ve işlem verisi için mikrobilgisayar arayüz eklenmesiyle hazırlanan sistemlerdir; örneğin, spektronik 20 ve pH metrelere PET (Personal Electronic Transactor)) bilgisayar arayüz konulması gibi.



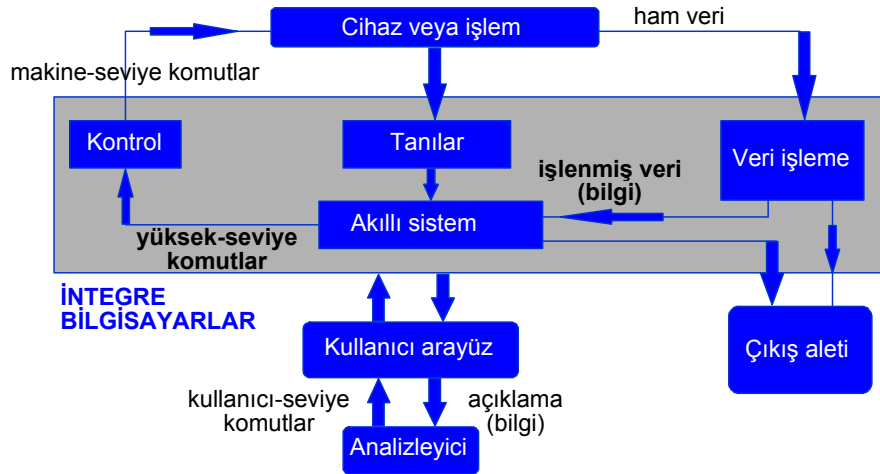
IV. Jenerasyon Sistemler

Sistemlere mikroişlemciler eklenmesi aşamasıdır; örneğin, B& LSpectronic 2000, Varian 3700 GC, PE FTIR, Hitachi FT-NMR, Buck AA gibi.



V. Jenerasyon Sistemler

Özel bilgisayarların bulunduğu sistemlerdir; örneğin, Waters & PE HPLC, HP 8452As ve 8453As UV-Vis Spectrometers, HP GCD-Plus GC/MS, Buck IR, PE FTIR, Anasai FT-NMR gibi.



Enstrümantal Metotlar

1920'li yıllara kadar analizlerin kütle ve hacim özelliklerine göre yapılıyordu. Bu nedenle gravimetrik ve volumetrik analizler "klasik yöntemler" olarak tarif edilir. Diğer yöntemlere ise (spektroskopik, elektroanalitik ve kromatografik). "enstrümantal analiz yöntemleri" denilmektedir. Aşağıda analitik uygulamalarda kullanılan ve çok bilinen bazı sinyallerle bu sinyal ölçümüne dayanan analitik metotlar verilmiştir.

- **Işın Emisyonu:** Emisyon spektroskopisi (X-ışını, UV, görünür, elektron, Auger), fluoresans, fosforesans ve luminesans (X-ışını, UV, görünür)
- **Işın Absorbsiyonu:** Spektrofotometre ve fotometre (X-ışını, UV, görünür, IR), fotoakustik spektroskopi, NMR ve ESR
- **Işın Saçılması (scattering):** Türbidimetre, nefelometre, Raman spektroskopisi
- **Işın Kırılması (refraksiyon):** Refraktometre, interferometre
- **Işın Kırınımı (difraksiyon):** X-ışını ve elektron difraksiyon metotları
- **Işın Rotasyonu:** Polarimetre, optik döndürme dispersiyon, dairesel dikroizm
- **Elektrik Potansiyeli:** Potansiyometre, kronopotansiyometre
- **Elektrik Yükü:** Kulometre
- **Elektrik Akımı:** Polarografi, amperometre
- **Elektrik Direnci:** Kondüktometre
- **Kütle/Yük Oranı:** Kütle spektrometresi
- **Reaksiyon Hızı:** Kinetik metotlar
- **Termal Özellikler:** Termal gravimetri ve titrimetri, diferansiyal scanning kalorimetri, diferansiyal termal analizler, termal kondüktometrik metotlar
- **Kütle:** Gravimetrik analizler
- **Hacim:** Volumetrik analizler
- **Radyoaktivite:** Aktivasyon ve izotopik seyreltme metotları

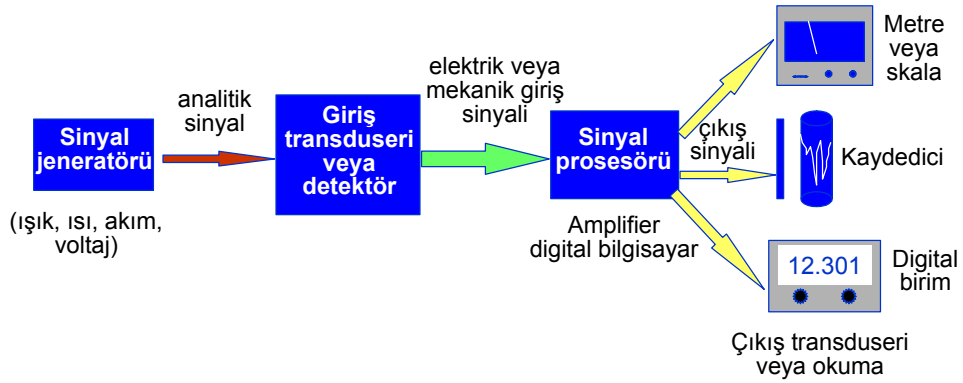
Birbirine çok benzeyen maddelerin ayrılması için yukarıda verilen yöntemlerden başka analitik ayırma yöntemleri de vardır. Kromatografi, distilasyon, ekstraksiyon, iyon değiştirme, fraksiyonlu kristalizasyon, ve seçimli çöktürme işlemleri çeşitli ayırma ve saflaştırma yöntemleridir.

Enstrümantal tekniklerin çoğu klasik yöntemler kadar hassas değildir. Karışımların analizlerinde ise enstrümantal yöntemler daha başarılıdır. Enstrümantal veya klasik analizler için doğruluk, uygunluk ve harcanan zaman gibi kıstaslara göre genel bir sınıflama yapılamaz. Hatta kullanılan cihazlar yönünden bile, daha pahalı veya daha karmaşık, gibi bir ayırım bile doğru olmaz; örneğin, gravimetrik bir analizde kullanılan modern bir terazi bazı enstrümantal analiz cihazlarından daha karmaşık ve pahalı bir cihazdır.

Analiz Cihazları (Enstrümanlar)

Bir cihazın temel kısımları çoğunlukla dördü aşmaz. Şekilde şematik olarak görüldüğü gibi bu kısımlar:

1. Sinyal jeneratörleri
2. Dedektörler (giriş transduserleri)
3. Sinyal prosesörleri (devreler ve elektrik aletleri)
4. Veri okuma aletleri



Sinyal Jeneratörleri

Sinyal jeneratörleri örnekteki maddelere ait analitik sinyaller üretirler. Jeneratör örneğin kendisi olabilir. Analitik bir terazinin sinyali tartılan örneğin kütlesidir; bir pH metre için ise sinyal, çözeltideki hidrojen iyonlarının aktivitesidir. Diğer cihazların çoğunda sinyal jeneratörü çok ayrıntılıdır. Örneğin, IR Spektrofotometrede sinyal jeneratörü, ışın kaynağı, monokromatör, ışın chopperi (kesici), ayırıcı, örnek tutucu ve ışın aftenuatörü (zayıflatıcı) gibi kısımlardan oluşur. Diğer bazı örnekler:

- **Fotometre:** Tungsten lamba, cam filtre, örnek
- **Atomik Emisyon Spektrometre:** Alev, mono-kromatör, kesici, örnek
- **Kulometre:** DC kaynak, örnek
- **pH Metre:** Örnek/cam elektrot
- **X-Işını Toz Difraktometre:** X-ışını tüpü, örnek
- **Renk Komparatörü:** Güneş ışını, örnek

Giriş Transduserleri veya Dedektörler

Transduser bir tip sinyali başka bir sinyal tipine çeviren bir alettir. Örneğin, ışığın ısını elektrik voltajına çeviren termokupl bir transduserdir; kadranlı bir barometredeki körükler basınç sinyalini mekanik bir hareket sinyaline dönüştürürler. Enstrumental analiz cihazlarında karşılaşılan transduserlerin pek çoğu analitik sinyalleri elektrik voltajı, akım, veya dirence dönüştürürler; çünkü elektrik sinyalleri yükseltilebilir ve kaydedicide çizim veya yazım şeklinde alınabilirler.

- **Fotosel:** Elektrik akımı
- **Fotomultiplier tüp:** Elektrik potansiyeli
- **Elektrotlar:** Elektrik akımı
- **Cam-kalomel elektrolar:** Elektrik potansiyeli
- **Fotoğraf filmi:** Görüntü
- **Göz:** Optik sinyal

Sinyal Prosesörleri

Sinyal prosesörü dönüştürülmüş sinyali, okuma aletine en uygun olacak şekilde değiştirir. En fazla karşılaşılan değiştirme sinyalin kuvvetlendirilmesidir (amplifikasyon). Bunun için sinyal 1'den büyük bir sabitle çarpılır. İki kefe bir analitik terazide kolun hareketi, bir gösterge ile kuvvetlendirilmiş olarak iletilir. Bir fotoğraf filmi tarafından yapılan kuvvetlendirme çok daha büyüktür; burada tek bir foton 10^{12} tane gümüş atomu üretir. Elektrik sinyalleri de keza 10^6 kat veya daha fazla kuvvetlendirilebilirler.

Elektrik sinyallerinin kuvvetlendirilmesi yanında, zayıflatılmasına (attenuasyon) da gereksinim olur; bu durumda sinyal, prosesörde 1 den küçük bir sabitle çarpılır, integre edilir, ayrılır, eklenir veya çıkarılır. Bundan sonraki uygulamalarda sinyal önce alternatif akıma ve sonra da doğru akıma çevrilerek bir standartla kıyaslama yapılabilir. Böylece akımdan voltaja (veya tersine) bir geçiş sağlanmış olur.

Veri Okuma Sistemi

Veri okuma sisteminde, prosesörden yükseltilerek gelen sinyali kişinin okuyabileceği bir sinyale dönüştüren bir transduser bulunur. Bunlar metreler, şerit kağıtlı kaydediciler, osilaskoplar, işaretli cetveller, ve digital (rakamlı) göstergeler olabilir.

Analitik Metot Seçimi

Problemin tanımı:

- İstenilen doğruluk ve hassasiyet nedir?
- Elimizdeki örnek ne kadardır?
- Analitin konsantrasyon aralığı nedir?
- Örnekte girişime yol açacak bileşenler nelerdir?
- Örnek matrisinin fiziksel ve kimyasal özellikleri nelerdir?
- Kaç örnek analizlenecektir?

Analitik metot seçimi için sayısal kriterler:

- Kesinlik
- Bias (sapma)

- Hassasiyet (duyarlılık)
- Seçicilik
- Algılama (detection) sınırları
- Dinamik aralık

(Metot seçiminde göz önüne alınabilecek diğer kriterler olarak; hız, kolaylık ve uygunluk, cihazın ve her bir örneğin maliyeti gibi özellikler sayılabilir.)

Kesinlik (Precision)

Mutlak standart sapma, relatif standart sapma, değişme katsayısı, değişme

Terim	Tanım
Mutlak standart sapma, s	$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N - 1}}$
Relatif standart sapma, RSD	$RSD = \frac{s}{\bar{x}}$
Ortalamanın standart sapması, s_m	$s_m = \frac{s}{\sqrt{N}}$
Değişme katsayısı, CV	$CV = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 100 (\%)$
Değişme (variance)	s^2
x_i = i'nci ölçmenin sayısal değeri	
\bar{x} = N ölçmenin ortalaması	$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^N x_i}{N}$

Bias

Mutlak sistematik hata, relatif sistematik hata

$$\text{Bias} = \mu - x_t$$

μ = tüm değerlerin ortalaması (population mean)

x_t = doğru konsantrasyon

Örnek, belirli sayıda deneysel gözlem olarak tanımlanır; örnek, mümkün olan en çok sayıda (sonsuz sayıda) gözlemin bir kısmıdır. (mesela 50 adedi). Sonsuz sayıdaki gözleme “population” veya “universe of data” denilir.

Hassasiyet (Sensitivity)

Kalibrasyon hassasiyeti, analitik hassasiyet

Enstrümanlar veya metotlar, analit konsantrasyonundaki küçük farklılıkları ayırt edebilme özelliğinde olmalıdır.

Kalibrasyon hassasiyeti: Kalibrasyon eğrisinin eğimi (eğimin dikliğiyle artar) ve ölçümlerin birbirine yakınlığı.

$$S = m_c + S_{bl} S = \text{ölçülen sinyal}$$

S_{bl} = şahitin sinyali

c = analitin konsantrasyonu

m = kalibrasyon eğrisinin eğimi

Analitik hassasiyet = γ

$$\gamma = \frac{m}{S_s}$$

S_s = sinyallerin standart sapmasıdır.

Avantajları: Amplifikasyon faktörlerine karşı hassas değildir ve birimlerden bağımsızdır.

Dezavantajları: Sinyalin standart sapması konsantrasyonla değişir.

Seçicilik (Selectivity)

Seçicilik katsayısı

Uygulanan metodun örnek matrisindeki diğ r maddelerden etkilenmemesini belirten bir derecedir.

$$S = m_A c_A + m_B c_B + m_C c_C + S_{bl}$$

S = analitik sinyal, S_{bl} = şahitin sinyali

c_A, c_B, c_C = A, B ve C konsantrasyonları

m_A, m_B, m_C = A, B ve C maddelerinin kalibrasyon eđrisi eđimindeki deđerleridir.

$$k_{B,A} = m_B/m_A \quad k_{C,A} = m_C/m_A$$

$k_{B,A}$ = B iin seicilik faktr (A'ya gre)

$k_{C,A}$ = C iin seicilik faktr (A'ya gre)

$$S = m_A (c_A + k_{B,A} c_B + k_{C,A} c_C) + S_{bl}$$

Algılama (Detection) Sınırları

şahit + şahitin standart sapmasının ~3 katı

Bilinen bir güvenilirlik seviyesinde saptanabilen minimum ağırlıktaki (veya konsantrasyondaki) analit miktarıdır.

S_m = minimum ayırt edilebilen analitik sinyal,

$S_m = S_{bl} + k s_{bl} S_{bl}$ = řahit sinyali ortalaması

k = sabit (~ 3)

s_{bl} = şahitin mutlak standart sapması.

S_{bl} ve s_{bl} deđerlerinin bulunması için 20-30 lme gerekir.

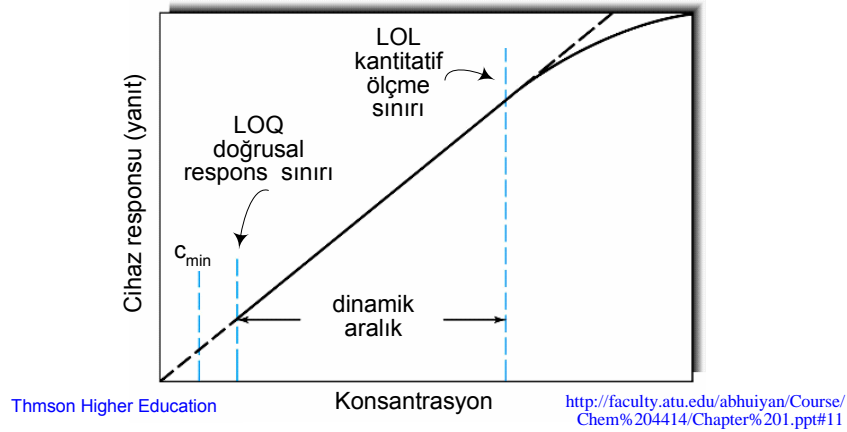
$$\text{Algılama sınırı} = c_m = \frac{S_m - S_{bl}}{M}$$

Dinamik Aralık

$$\text{Konsantrasyon Aralığı} = \frac{\text{Miktar konsantrasyon sınırı (LOQ)}}{\text{Doğrusallık konsantrasyon sınırı (LOL)}}$$

(LOQ: Limit Of Quantitative Measurement, LOL: Limit Of Lineer Respons)

Teorik olarak absorbansın konsantrasyonla orantılı olması gerektiği halde çoğu zaman doğrusallıktan sapmalar olur. Bu nedenle kalibrasyon eğrilerine gereksinim vardır. Ayrıca, analizin yapıldığı zaman en az bir standardın absorbansı tekrar ölçülerek kontrol dışı kalan değişkenlerin neden olduğu hatalar saptanır. Eğrinin doğrusal olan kısmının kullanılması tercih edilir; bu bölümde analitik sinyal, analitin miktarıyla doğru orantılıdır. Dinamik aralığın üstündeki analit konsantrasyonlarında respons değeri yükselme görülmez.



Bir analitik metodun yararlı aralığı

Yararlanılan Kaynaklar

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

CHEM 415 Analytical Chemistry, Dr. S. M. Condren

<http://faculty.atu.edu/abhuiyan/Course/Chem%204414/Chapter%201.ppt#11>