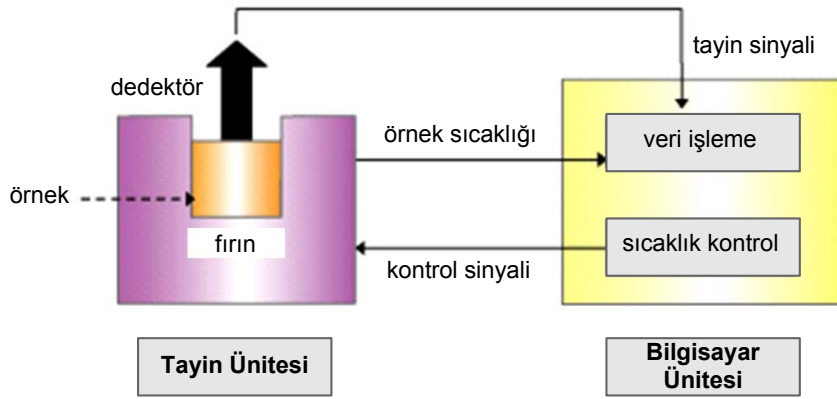


## TERMAL ANALİZ YÖNTEMLERİ

### Ref. e-makaleleri, Enstrümantal Analiz

Termal yöntemler, sıcaklık ile bir sistemin kütle, reaksiyon hızı veya hacim gibi bazı özellikleri arasındaki dinamik ilişkinin incelenmesine dayanır. On iki kadar termal analiz yöntemi vardır; bunlardan en çok kullanılan dördü bu bölümde ele alınmıştır. Bunlar:

- Termogravimetrik analiz (TGA)
- Diferansiyel yöntemler
  - Diferansiyel termal analiz (DTA)
  - Diferansiyel scanning kalorimetre (DSC)
- Termometrik titrasyon (TT)



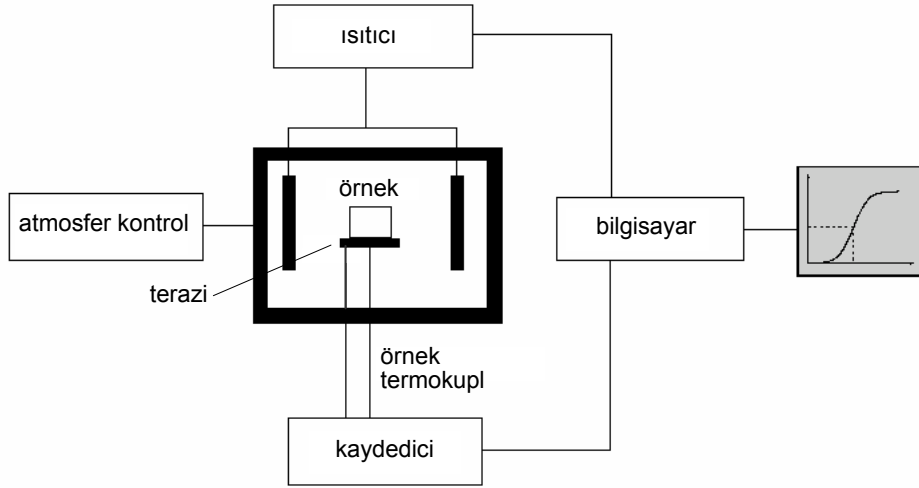
[http://www.siint.com/en/products/thermal/tec\\_descriptions/dsc.html](http://www.siint.com/en/products/thermal/tec_descriptions/dsc.html)

Şekil-1: Termal Analiz Cihazı blok diyagramı

## 1. TERMOGRAVİMETRİK YÖNTEMLER

Termogravimetrik bir analizde, örnek sıcaklığı çevre koşullarından başlayarak 1200 °C 'ye ulaşan sıcaklıklara kadar ısıtılırken kütlesi(ağırlığı) sürekli olarak izlenir. Kütlenin sıcaklığa karşı çizilen grafiğine "termogram" denir ve kalitatif/kantitatif tayinlerde kullanılır.

Termogravimetrik analiz cihazında, hassas bir analitik terazi, bir fırın, bir fırın sıcaklığı kontrol edici ve programlayıcı ve bir kaydedici bulunur. Kaydedici, örnek kütlesinin sıcaklığa karşı grafiğini çizer. İnert bir atmosferde gerektiği hallerde bunu sağlayacak yardımcı sistemlere de gereksinim olur. TGA ile ir örneğin saflığı, bozunma davranışı ve kimyasal kinetiği incelenir.



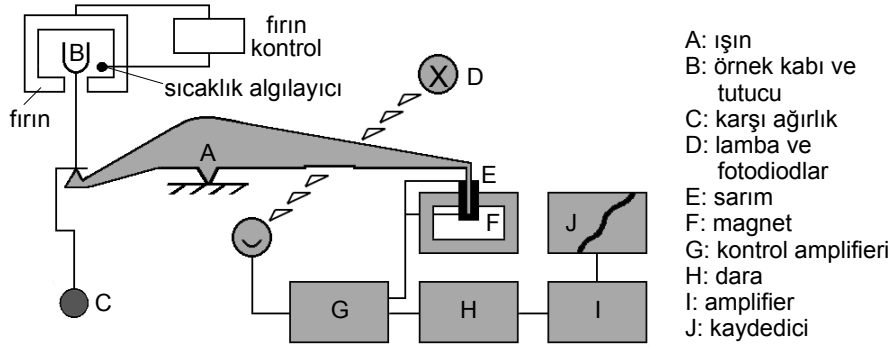
Şekil-2: Termogravimetrik analiz sisteminin şematik diyagramı

### Terazi

Termogravimetrik sistemlerde Cahn elektromagnetik terazisi kullanılır. Örnek, D'Arsonval galvanometre sarımına bağlı olan bir kol üzerine konur. Örnek kütle-sindeki değişim, ışının normal konumundan sapmasına neden olur; sapma fotoelektrik olarak algılanır. Böylece oluşan fotoakım yükseltilir ve ışını tekrar eski ko-

numuna getirecek bir yönde galvanometre sarımına beslenir. Yükseltelen akım aynı zamanda kaydedici bir kalemin konumunu da belirler. Bu yöntemle çalışan ve en fazla 2.5 g ve 100 g örneğin kullanılabildiği iki tip terazi vardır. Bunlardan 2.5 g 'lık olanının kullanım alanı daha fazladır; 200 mg veya daha az miktardaki kütle değişimi  $\pm\%0.1$  relatif hassasiyet ile saptanabilir.

Şekil-3'de Mettler termoterazinin şematik diagramı görülmektedir. Örnek tutucu, terazinin diğer kısımlarından termal olarak ayrılmış bir fırın içinde bulunur. Örneğin kütlesindeki bir değişiklik, ışında bir sapmaya ve dolayısıyla lamba ile fotodiyodlardan biri arasına bir ışık kesici (kapak) girmesine neden olur. Fotodiyod akımında oluşan dengesizlik yükseltilir ve sabit F magnetinin kutupları arasında bulunan E sarımına beslenir. Sarımdaki akımın yarattığı magnetik alan ışını tekrar orijinal konumuna (yönüne) çevirir. Yükseltelen fotodiyod akımı kaydedici kalemin yerini de değiştirir.



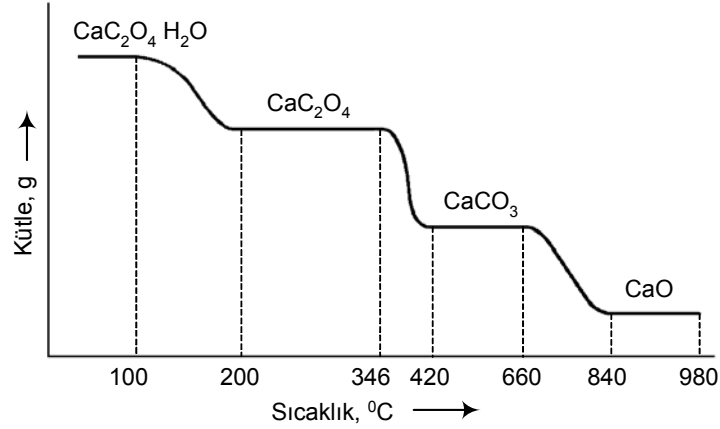
Şekil-3: Termal bir terazinin kısımları

## Fırımlar

Termogravimetrik bir cihazın fırını, sıcaklığı önceden belirlenen bir hızla (0.5-25  $^{\circ}\text{C}/\text{dak.gibi}$ ) doğrusal olarak yükseltilecek şekilde programlanır. Cihazların çoğu, ortam sıcaklığından 1200  $^{\circ}\text{C}$  'ye kadar çalışabilecek şekilde dizayn edilmiştir. Sıcaklık örneğe en yakın noktada bulunan bir termokupl ile izlenir. Terazinin ısınmaması için fırının dış kısmı izolasyonlu ve soğutma ceketlidir.

## Uygulamalar

Şekil-4'de saf  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  'nun,  $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{dak.}$  hızla ısıtılması sonucunda elde edilen termogram verilmiştir. Yatay bölgeler, üzerlerinde belirtilen kalsiyum bileşiklerinin kararlı olduğu sıcaklık aralıklarını gösterir. Görüldüğü gibi, bir maddenin gravimetrik tayininde tartılan saf ağırlığın maddenin hangi yapısı olduğunun tanımlanması termogravimetrik yöntemle saptanabilir.

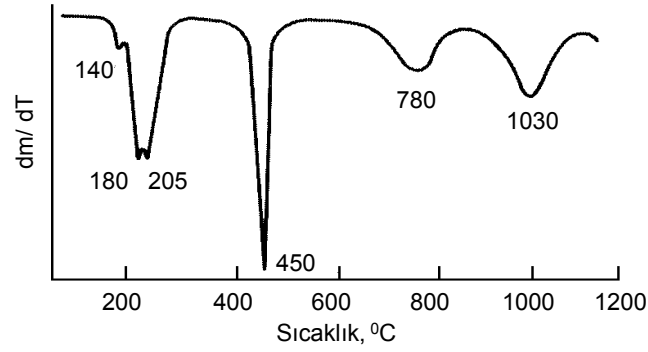


Şekil-4:  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  'in bozunma termogramı

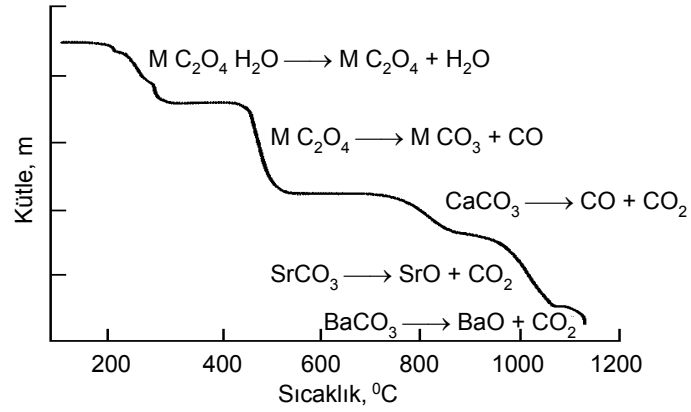
Termogravimetrenin kantitatif analizlere uygulanmasına bir örnek olarak, Ca, Sr ve Ba karışımının analizi verilebilir (Şekil-5b). Başlangıçta üç iyon da monohidrat okzalatları halinde çöktürülür.  $250\text{-}260\text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklıklara gelindiğinde, susuz  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ ,  $\text{SrC}_2\text{O}_4$  ve  $\text{BaC}_2\text{O}_4$  bileşikleri oluşur,  $560\text{-}520\text{ }^\circ\text{C}$  'lere ulaşıldığında ise bu bileşikler CO vererek karbonatlarına dönüşür. Bundan sonra önce  $\text{CaCO}_3$  dan, daha sonra da  $\text{SrCO}_3$  dan  $\text{CO}_2$  çıkışıyla CaO ve SrO meydana gelir. Termogramdan, örnekteki Ca, Sr ve Ba elementlerinin miktarları hesaplanabilir.

Şekil-5a, Şekil-5b'deki türevi alınarak çizilmiştir. Modern cihazların çoğunda termogramı ve türevini çizebilecek devreler bulunur. Türev eğrisinden normal termogramda saptanamayan bilgiler de alınabilir. Örneğin,  $140$ ,  $180$  ve  $205\text{ }^\circ\text{C}$  'lerdeki üç pik, bu üç hidratin değişik sıcaklıklarda su kaybettiklerini gösterir. CO kaybı ise her üç bileşik için de aynı sıcaklıkta olur ve  $450\text{ }^\circ\text{C}$  'de tek ve keskin bir pik ile tanımlanır.

Termogravimetrik yöntemlerin en önemli uygulamaları polimerlerdir. Çeşitli polimerik maddelerin bozunma mekanizmaları termogramlardan alınan bilgilerle açıklanabilir. Ayrıca her tip polimer için karakteristik olan bozunma davranışlarından polimerlerin teşhisinde yararlanır.



(a) Diferansiyel termogram



(b) Termogram

Şekil-5:  $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ ,  $SrC_2O_4 \cdot H_2O$  ve  $BaC_2O_4 \cdot H_2O$  'ın bozunmaları

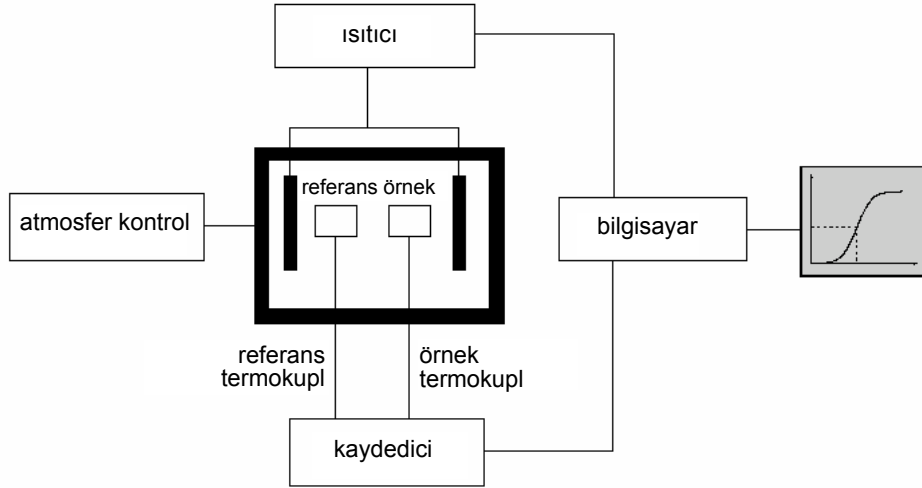
## 2. DİFERANSİYEL ANALİZLER

Diferansiyel yöntemlerdeki fırın, ısıtma programları ve kaydediciler termogravimetride kullanılanlarla aynıdır. Bu nedenle de ticari cihazların çoğu her üç tip termal analizi yapabilecek şekilde dizayn edilirler.

### Diferansiyel Termal Analiz (DTA)

Diferansiyel termal analizde bir kimyasal sistem (örnek) ile inert bir referans bileşik (bu alüminyum, silisyum karbür veya cam parçacıklar olabilir) arasındaki sıcaklık farkı ölçülerek sistemin absorbladığı veya emitlediği ısı gözlenir. Çalışmada sistem ve referansın sıcaklıkları sabit bir hızda artırılır. Örnek ve referans arasındaki sıcaklık farkı sıcaklığın fonksiyonu olarak izlenir.

Şekil-6'da diferansiyel termal-analiz sistemi görülmektedir. Tartılmış miktarlardaki örnek ve referans küçük tavalar içine konur. Sisteme bağlı olan bir programlayıcıdaki kontrol termokuplu, fırının sıcaklığının doğusal bir hızla yükselmesini kontrol eder. Örnek ve referans termokuplları seri olarak bağlanmışlardır. Örnek veya referansın sıcaklıkları arasındaki farklılık bir akım doğmasına neden olur ve yükseltilen akım programlayıcıdaki kalemin konumunu değiştirir.



Şekil-6: Diferansiyel termal analiz sisteminin şematik diyagramı

Bir diferansiyel termal cihazda örnek ve referans odacıkları inert veya reaktif gazların dolaşabileceği şekilde dizayn edilirler. Bazı sistemlerde düşük veya yüksek basınçta çalışma olanağı da vardır.

Diferansiyel termogramın ordinatı kalori/saniye veya milikalori/saniye cinsinden verilir.

### **Diferansiyel Scanning Kalorimetre (DSC)**

Diferansiyel scanning kalorimetrede de örnek ve referansın sıcaklıkları yine düzenli bir hızla artırılır, ancak her ikisinin sıcaklığının aynı olması için örnek veya referansa dışardan gereken miktarda ısı ilavesi yapılır. İlave edilen ısı (kaydedilir), örnekte oluşan endotermik veya ekzotermik reaksiyonlar sonucu kaybedilen veya kazanılan ısıyı karşılar.

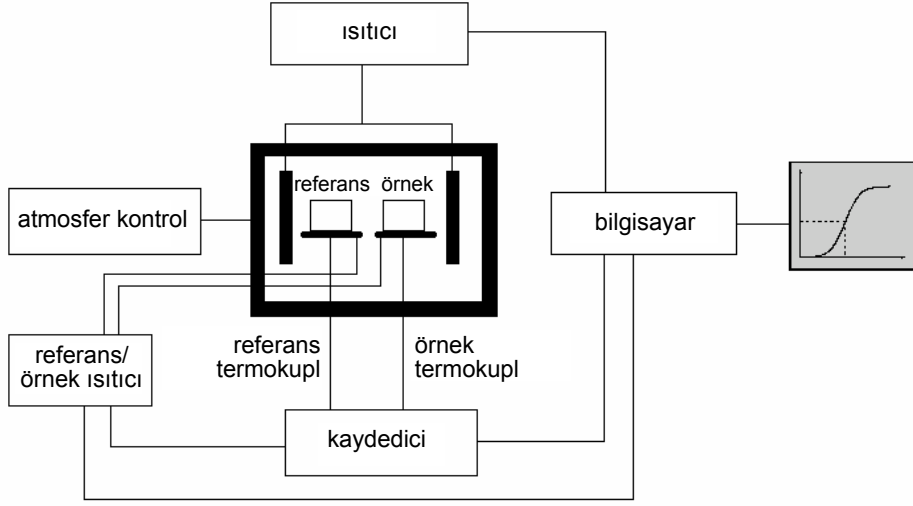
Diferansiyel scanning kalorimetrede ısıtıcılar örnek ve referans kaplarının çok yakınına yerleştirilmiştir. Termokuplar bir sıcaklık farkı algıladığında, örnek ve referansdan soğuk olanın sıcaklığı diğeri ile aynı seviyeye gelecek miktarda ısı verilir. Isıtma hızı örnek sıcaklığının fonksiyonu olarak kaydedilir. Diferansiyel scanning kalorimetre termogramları, Şekil-10'daki termogramlar görünümündedir.

### **DSC (Diferansiyel Scanning Kalorimetre); Güç Dengelemeli**

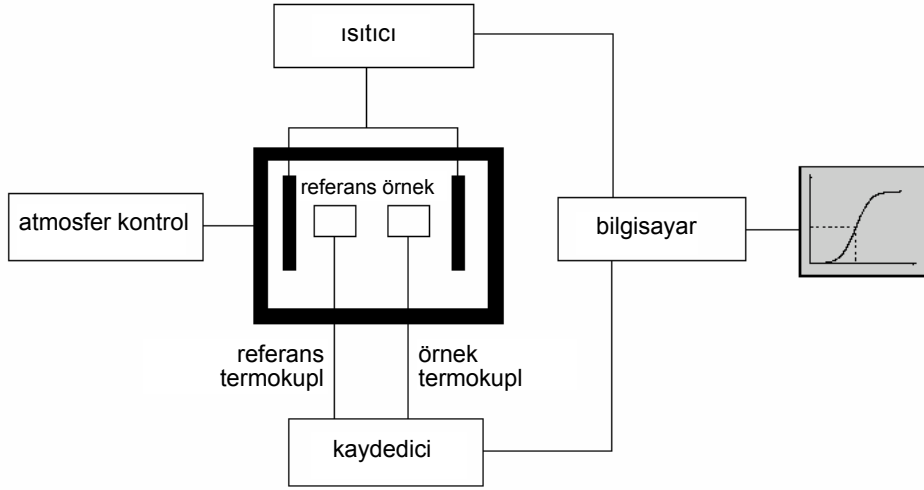
Bir örnekten veya bir örneğe ve bir referanstan veya bir referansa olan ısı akışındaki fark, sıcaklık veya zamanın fonksiyonu olarak izlenir; işlemde örneğe kontrollü sıcaklık programı uygulanır (Şekil-7).

### **DSC (Diferansiyel Scanning Kalorimetre); Isı Akışlı (Heat Flux)**

Krözedeki ısı akışındaki farkın ölçülmesi, temas halindeki ince levhalardaki sıcaklıkların ölçülmesiyle sağlanır; burada, örnek ve referans arasındaki ısı kapasitele-riyle orantılı bir sinyal meydana gelir ve cihaz DSC olarak çalışır (Şekil-8).

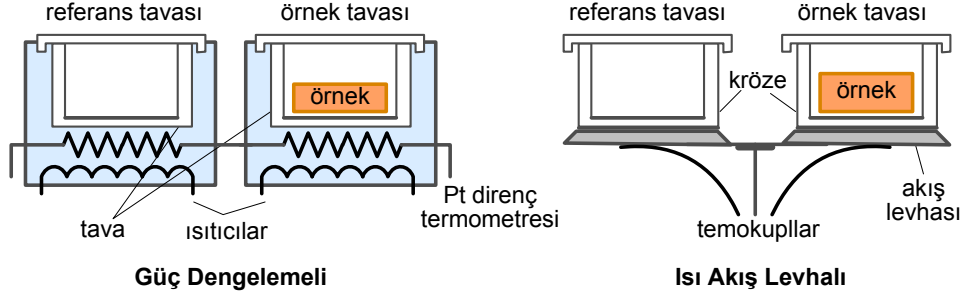


Şekil-7: DSC; güç dengelemeli sistemin şematik diyagramı



Şekil-8: DSC; ısı aışlı sistemin şematik diyagramı





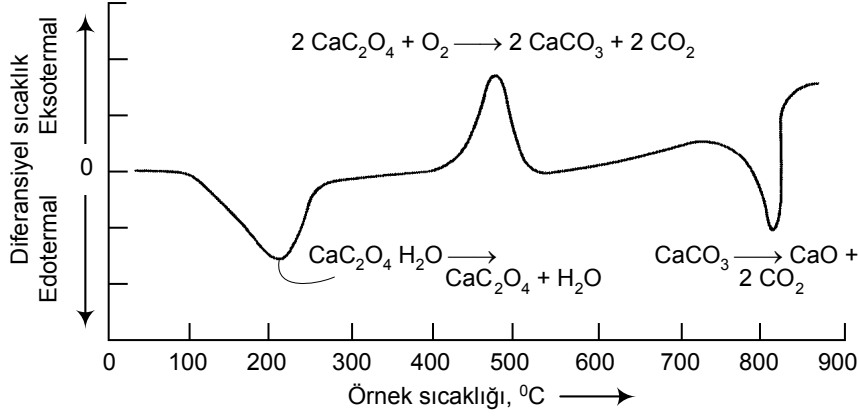
Şekil-9: DSC sinyal tayininde farklı prensipler

Şekil-10'da, kalsiyum okzalat monohidratın hava akımında ısıtılmasıyla elde edilen diferansiyel termogram görülmektedir. Şekildeki iki minimum uç, iki endotermik reaksiyonda ısı absorpsiyonu nedeniyle örneğin sıcaklığının referansa göre daha düşük olduğunu gösterir. Maksimum uç ise kalsiyum karbonat+CO<sub>2</sub> reaksiyonunun ekzotermik olduğunu belirtir. Diferansiyel termogram inert bir atmosferde alınsaydı üç reaksiyonun da endotermik olduğu, ve üç minimum uç bulunduğu gözlenecekti; bu durumda kalsiyum okzalatın bozunma reaksiyonunda karbon dioksit yerine karbon monoksit elde edilir (Şekil-4).

### Diferansiyel Termogram Piklerinin Kaynakları

Şekil-10'da görülen maksimum ve minimumlar "pik" lerdir. Ordinat skalasında sıfır noktasından daha yukarda bulunan pikler ekzotermik prosesleri, daha aşağıda olan pikler de endotermik prosesleri tanımlar. Bu ısı değişiklikleri fiziksel veya kimyasal olayların bir sonucudur. Endotermik fiziksel olaylar olarak ergime, buharlaşma, süblimleşme, adsorpsiyon ve desorpsiyon sayılabilir. Adsorpsiyon ekzotermik, kristalin geçiş ise hem endotermik ve hem de ekzotermik olabilen birer fiziksel değişimlerdir.

Kimyasal reaksiyonlarda da Şekil-10'da görüldüğü gibi ekzotermik veya endotermik pikler elde edilebilir.



Şekil-10:  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  'ın  $\text{O}_2$  'li ortamdaki diferansiyel termogramı; sıcaklık yükselme hızı  $8^\circ\text{C}/\text{dakika}$

### Pik Alanları

Diferansiyel termogramların pik alanları örneğin kütlesine (m), kimyasal veya fiziksel prosesin ısı veya entalpisine (H) ve bazı geometrik ve ısı iletim faktörlerine bağlıdır. Bu değişkenler aşağıdaki eşitlikte bir araya getirilmiştir.

$$A = - \frac{G m \Delta H}{k} = - k' m \Delta H \quad (1)$$

Burada A pik alanını ( $\Delta T \times \text{zaman}$ ), G örneğin geometrisine bağlı kalibrasyon faktörünü ve k' de örneğin termal iletkenliği ile ilgili bir sabiti gösterir. Entalpi,  $\Delta H$ , ekzotermik bir reaksiyonda pozitif işaretlidir. Bir madde için k' sabittir; bu değer ısınma hızı, örneğin tanecik büyüklüğü ve termokupların yerleşimleriyle ilgili değişkenleri içerir. Bu durumda denklem(1)den pik alanları kullanılarak analitin kütlesi hesaplanabilir; Burada k'  $\Delta H$  kalibrasyonla saptanır. Diğer taraftan k' ve m 'nin bilinmesi halinde, aynı denklemden  $\Delta H$  bulunabilir.

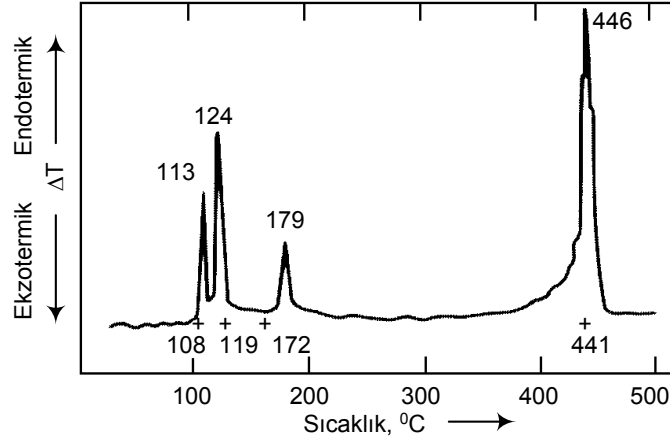
Diferansiyel Scanning kalorimetre ile alınan termogramlar diferansiyel termogramlara benzerler; aradaki fark denklem (1) deki k' nün reaksiyon sıcaklığına bağımlı olmayışıdır.

## Uygulamalar

Diferansiyel termal yöntemler doğal veya yapay maddelerin bileşimlerinin tayininde kullanılır. Aşağıda, birkaç uygulamadan örnekler verilmiştir.

### İnorganik Maddeler

Silikatlar, ferritler, killer, oksitler, seramikler ve camlar gibi inorganik bileşiklerin termal davranışları diferansiyel termal ölçmelerle izlenebilir. İzleme prosesleri ergime, çözünme, hidrojen çıkarma, yükseltgenme, indirgenme, adsorbsiyon, bozunma ve katı-hal reaksiyonlarıdır. Uygulamalardan en önemlisi faz diyagramları çizilmesi ve faz geçişlerinin incelenmesidir. Şekil-11'de, örnek olarak saf kükürdün diferansiyel termogramı verilmiştir. Burada, 113 °C 'deki pik rombik halden monoklinik hale geçişi sağlayan katı-hal değişikliğini, 124 °C 'deki pik ise elementin erime noktasını gösterir. Sıvı kükürt en az üç halde bulunur; 179 °C 'deki pik bu fazlar arasındaki geçişi belirtir, 446 °C 'deki pik ise kükürdün kaynama noktasını gösterir.

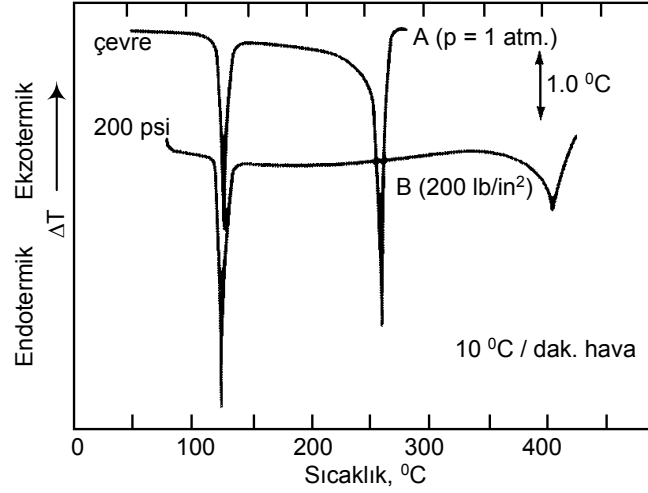


Şekil-11: Kükürdün diferansiyel termogramı

### Organik bileşikler

Diferansiyel termal yöntemlerle, organik bileşiklerin erime, kaynama ve bozunma noktaları basit ve doğru olarak saptanabilir. Katı ortamda, yağ banyosunda veya

kapiler tüpte alınan sonuçlardan daha hassas ve tekrarlanabilirliği yüksek veriler elde edilir. Şekil-12'de benzoik asidin atmosfer basıncında ve 200 psi deki termogramları görülmektedir. Birinci pik asidin erime noktasını, ikinci pik kaynama noktasını verir.



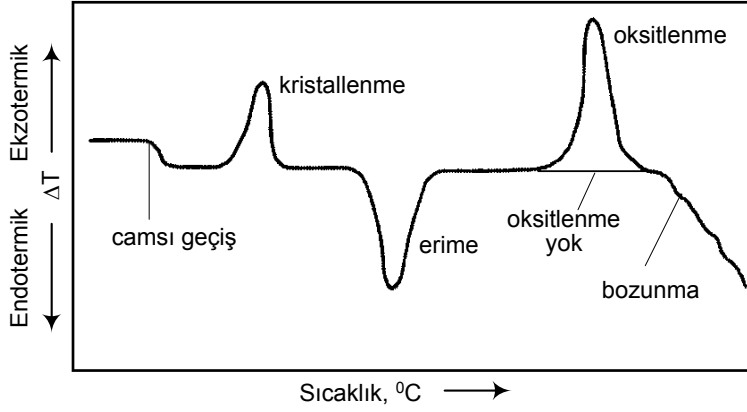
Şekil-12: Benzoik asidin diferansiyel termogramı

Organik bileşiklerin diferansiyel termal yöntemlerle çizilmiş grafiklerini içeren kart indeksleri vardır. The Sadtler Research Laboratories 'in 1000 saf organik bileşik, 450 ticari bileşik, 150 farmasetik ve steroidal madde ile 360 saf inorganik bileşiği içeren büyük bir kart koleksiyonu bulunur.

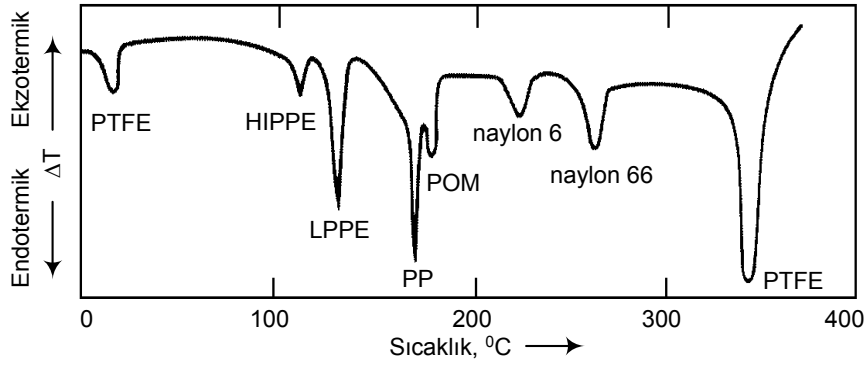
## Polimerler

Diferansiyel termal yöntemlerin polimerik maddelerin tanımlanmasında çok geniş bir uygulama alanı bulunur. Bir polimerin ısıtılması süresince karşılaştığı çeşitli değişiklikler (geçişler) bir termogramla izlenebilir (Şekil-13). Şekil-14'de yedi ticari polimerin fiziksel bir karışımının termogramı verilmiştir. Termogramdaki her pik karışımda bulunan bir maddenin erime noktasını gösterir. Politetrafluoro etilenin (PTFE) iki piki vardır; bunlardan düşük sıcaklıkta olanı kristalin geçişi, yüksek

sıcaklıktaki ise erime noktasını gösterir. Bu şekilden de anlaşıldığı gibi, diferansiyel termal yöntemler polimer karışımlarının kalitatif analizlerinde kullanılabilir.



Şekil-13: Polimerik maddelerde karşılaşılan değişiklikleri gösteren diferansiyel termogram



Şekil-14: Yedi polimer karışımının diferansiyel termogramı; PTFE: politetrafluoroetilen, HIPPE: yüksek basınçlı polietilen, LPPE: düşük basınçlı polietilen, PP: polipropilen, POM: polioksümetilen

### 3. TERMOMETRİK TİTRASYONLAR

Termometrik titrasyonda dönüm noktası, titre edilen çözeltilerin sıcaklığının, titrasyonda kullanılan standardın hacmine karşı grafiğe alınmasıyla saptanır.

Bir termometrik titrasyon süresince izlenen sıcaklık değişimi analit ve reagentin reaksiyonu ile açığa çıkan veya absorblanan ısıdan kaynaklanır. Bir reaksiyonun ısı veya entalpisi ( $\Delta H$ ) çok bilinen termodinamik aşağıdaki eşitlikle tanımlanır. Burada T sıcaklık,  $\Delta G$  serbest enerji değişimi ve  $\Delta S$  reaksiyonun entropi değişimidir.

$$\Delta H = \Delta G + T \Delta S$$

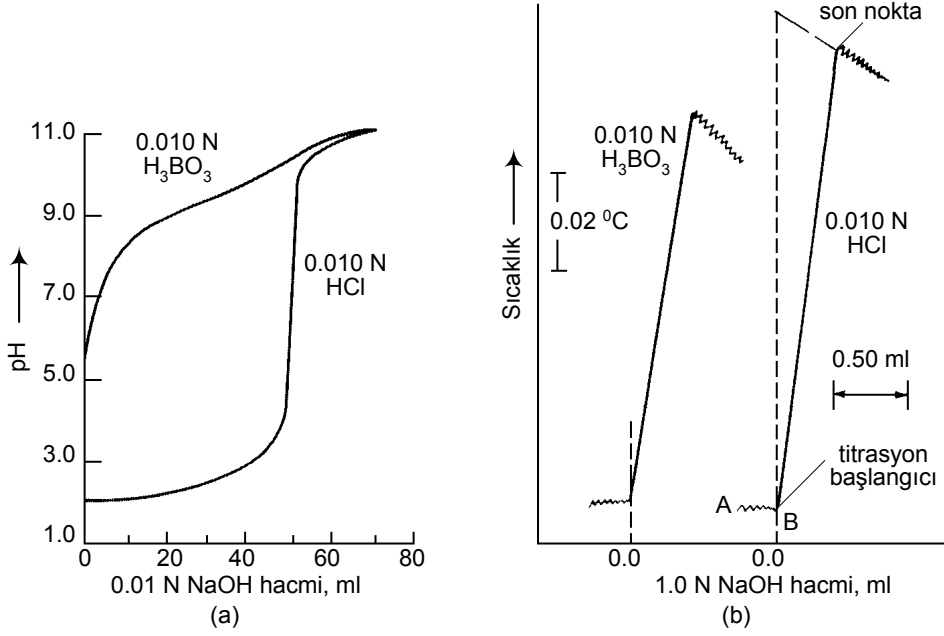
Titrimetrik dönüm noktalarının çoğunda (potansiyometrik titrasyonlarda olduğu gibi) reaksiyonun tamamlanması için  $\Delta G$  'nin büyük bir negatif sayı olması istenir; ancak bu koşullarda analit ile reaktif arasındaki denge yeteri kadar sağa kayar ve eşdeğerlik-noktası bölgesindeki potansiyel değişiklikleri doğru sonuç alabilecek kadar büyük olur.

Termometrik titrasyonda ise başarı sadece  $\Delta G$  'nin büyüklüğüne değil, aynı zamanda  $T\Delta S$  'e de (yani  $\Delta H$  'a) bağlıdır. Eğer  $T\Delta S$  yeteri kadar büyük negatif bir değer ise,  $\Delta G$  nin sıfır hatta pozitif olması halinde bile dönüm noktası hassas olarak saptanabilir. Bu durumu açıklayan klasik bir örnek, Şekil-15'de verilen borik ve hidroklorik asitlerin potansiyometrik ve termometrik titrasyon dönüm noktalarının kıyaslamasında görülür. Borik asitte  $\Delta G$  çok küçük olduğundan kimyasal denge oluştuğunda nötralizasyon tamamlanmamıştır ve belirgin bir potansiyometrik dönüm noktası gözlenemez (Şekil-15a). Oysa borik asitin nötralizasyonunda  $\Delta H = -10.2$  kkal/mol, hidroklorik asitinde ise  $\Delta H = -13.5$  kkal/mol dır. Her ikisi de yeterli derecede negatif değerler olduğundan termometrik dönüm noktaları da çok belirgin olur (Şekil-15b).

Termometrik titrasyon süresince sıcaklıktaki değişim  $\Delta T$  aşağıdaki eşitlikle verilir:

$$\Delta T = - n \Delta H / k$$

Buradaki n reaktantın mol sayısını, k sistemin ısı kapasitesini gösterir. Buna göre sıcaklıktaki toplam değişim analitin mol sayısı ile orantılıdır.

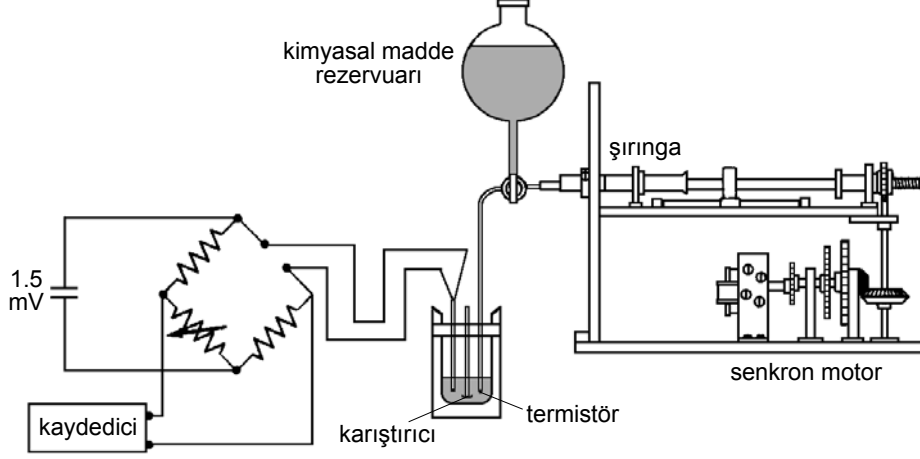


Şekil-15: (a) Potansiyometrik, (b) termometrik, son noktaların kıyaslanması; her deneyde 50.0 ml asit titre edilmiştir

Termometrik titrasyonlarda tekrarlanabilir sonuçlar alınması için otomatik cihazlar kullanılmalıdır. Şekil-16'da tipik bir cihazın şeması verilmiştir. Reaktif, kaydedici kağıdını yürüten mekanizma ile birlikte hareket eden bir motorun kumanda ettiği vida-yürütücülü bir şırınga ile verilir. reaktifin konsantrasyonu örneğe göre 50-100 kat kadardır ve her defasında ilave edilen titrant hacmi 1 veya 2 ml dolayındadır. Bu koşullarda çalışıldığında seyreltme için veya analit çözeltisi ve reaktif arasındaki sıcaklık farkından dolayı bir düzeltmeye gerek olmaz.

### Titrasyon Kabı

Çevreden ısı alınması veya çevreye ısı verilmesini önlemek için titrasyon adyabatik koşullarda yapılmalıdır. Titrasyon kabı olarak bir Dewar balonu veya etrafı kalın bir köpük tabakasıyla yalıtılmış bir kap kullanılır. Ayrıca titrasyonun 5 dakikadan daha kısa bir zaman içinde tamamlanması da çok önemlidir.



Şekil-16: Termometrik titrasyonlarda kullanılan bir cihazın şematik diyagramı

### Sıcaklık Ölçümleri

Termometrik titrasyonlarda algılayıcı olarak sıcaklık kat sayısı çok yüksek (termokupla göre 10 kat daha fazla), boyutları küçük ve sıcaklık değişikliklerini algılama kapasiteleri yüksek olan termistörler kullanılır. Bir termistör, sinterleştirilmiş (kızdırılmış) yarı iletken bir metal oksittir ve diğer sıcaklık algılayıcıların tersine direncinin sıcaklık katsayısı negatiftir.

Dirençteki değişiklikler köprü devresinde bir voltaj farklılaşmasına neden olur; bu fark bir milivolt kaydedicide kaydedilir. Direnci 2.0 kilo-ohm olan bir termistörün çıkış voltajı her  $0.01^{\circ}\text{C}$  için 0.16 mV 'dur (Şekil-16).

### Uygulamalar

Şekil-15'deki eğriler incelendiğinde tipik bir termometrik titrasyon eğrisinin üç kısımdan oluştuğu görülür. A dan B ye kadar olan bölge sistemin, reaktif ilave edilmeden önceki sıcaklığını gösterir. Buranın eğimi teorik olarak sıfır olmalıdır, ancak çözeltinin karıştırılmasında az miktarda ısı alış-verişi olması ve yalıtımın çok mükemmel olmaması nedenlerinden sıfırdan bir miktar sapma görülür. B noktasında reaktif ilavesi başlar, dakikada birkaç mikrolitre hızla, kontrollü olarak verilir. Titrasyonun dönüm noktası C ile gösterilmiştir. Titrasyona devam edilerek D nok-



tasına gelinir. D noktasına, beş dakikadan daha kısa bir sürede ulaşılması önemlidir, aksi halde ısı kaçakları (çevreye) nedeniyle doğru sonuçlar alınamaz. C 'den sonra düz bir doğru alınır. Bu doğrunun eğimi, seyrelme prosesinin ekzotermik veya endotermik oluşuna göre negatif veya pozitifdir. Bazı tipik termometrik titrasyon uygulamaları Tablo-1 'de toplanmıştır.

**Tablo-1: Termometrik Titrasyonun Bazı Tipik Uygulamaları**

Analit	Titrant	En düşük kons., M	Relatif hasasiyet, %	$\Delta H^0$ , k kal/mol
Asitler, $K_a \geq 10^{-10}$	Kuvvetli baz	0.005	1	-10-(-15)
Bazlar, $K_b \geq 10^{-10}$	Kuvvetli asit	0.005	1	-
İki değerli katyonlar	EDTA	0.001-0.01	0.1-1	-13-(+5)
$Ag^+$	HCl	0.1	0.3	--
$Ca^{+2}$	$(NH_4)_2C_2O_4$	0.01	1	-6.1
$Fe^{+2}$	$Ce^{+4}$	0.001	1	-24
	$Cr_2O_7^{-2}$	0.006	0.5	-27
	$MnO_4^-$	0.003	1	-28
$Fe(CN)_6^{-4}$	$Ce^{+4}$	0.001	1	-10
Ti+3	$Ce^{+4}$	0.002	2	-30

Yararlanılan Kaynaklar

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

Thermal Processing Technology Center Illinois Institute of Technology