

DENEY 5

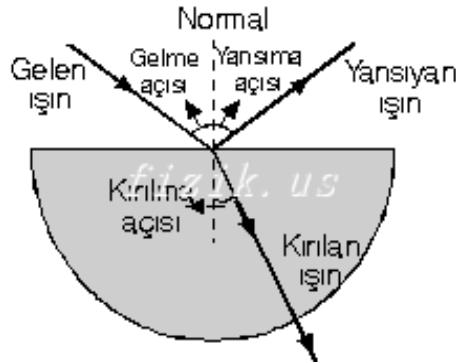
5. REFRAKTOMETRİ

5.1. GİRİŞ VE TEORİ

Kırılma indisinin ölçümüne dayalı yöntemlere refraktometri denir. Kırılma indisi çözünürlük, erime noktası, kaynama noktası, yoğunluk gibi maddenin fiziksel özelliklerinden biri olup maddenin tanınmasında önemli bir yeri vardır. Refraktometri ile nitel analiz, saflık kontrolü ve nicel analiz yapılabilir.

5.1.1. Işığın kırılması ve yansıması

Işığın bir ortamdan ikinci bir ortama geçtiğinde kısmen yansır kısmen de ikinci ortama geçer. İkinci ortamda ilerleyen ışımının frekansı değişmez, ilerleme yönü ve hızı değişir. Işık demetinin bir ortamdan yoğunluğu farklı başka bir ortama geçerken yön değiştirmesine kırılma(refraksiyon) denir. Şekil 9-1 de ışığın bir ortamdan yoğunluğu daha fazla olan bir ortama geçerken gözlenen yansıması ve kırılması görülmektedir.



Şekil 5.1. Işığın kırılması

Şekil 5.1’de görüldüğü gibi, birinci ortamda ışığın ortam düzlemine çizilen dikey doğru(normal) ile yaptığı açı, geliş açısı, ikinci ortamda ışığın normalle yaptığı açı, kırılma açısı olarak isimlendirilir.

5.1.2. Kırılma İndisi

Kırılma indisi saydam maddelerde görülen bir özelliktir. Bir maddenin kırılma indisi, içinden geçen ışık demetini doğrultusundan saptırma miktarıyla ilgilidir. Işık

demetinin doğrultusundan sapıtılması ise ışığın madde içindeki hızının vakumdaki hızından farklı ve küçük olmasının bir sonucudur. Başka bir deyimle ışığın madde içindeki hızı ne kadar küçükse kırma indisi o kadar büyüktür. Bu gerçek

$$n_i = \frac{c}{c_i}$$

c : Işığın vakumdaki (boşluktaki) hızı

c_i : Işığın saydam bir i ortamındaki hızı

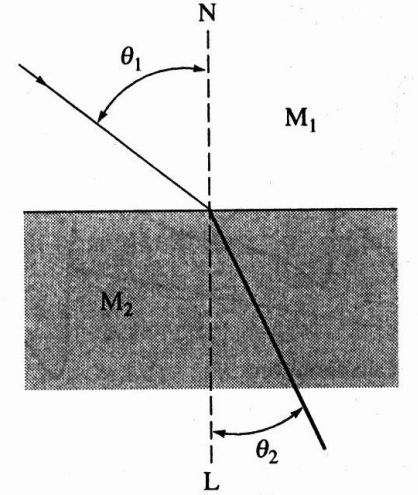
Maddenin kırma indisiyle içindeki ışık hızının çarpımı sabittir ve vakumdaki ışık hızına eşittir.

$$c = n_i \cdot c_i$$

Işığın madde içerisindeki hızının düşmesinin nedeni, ışığın elektrik alanıyla maddede bulunan elektronların etkileşmesi ve dolayısıyla ışığın yayılmasının engellenmesidir.

5.1.3. Kırılma indisinin ölçülmesi

Bir saydam ortamın kırma indisi denel olarak bulunabilir. Örneğin suyun kırma indisi ölçülmek istenirse, cam bir kaptaki bulunan su üzerine normale θ_1 açısı yapan ince bir ışık demeti gönderilir. Bu ışık demetinin su içinde normale yaptığı θ_2 açısı ölçülür. Sağ tarafta gösterildiği gibi ışın θ_1 gelme açısı ile M_1 ortamından M_2 ortamına θ_2 kırılma açısıyla girmiş olsun. Bu açıların sinüslerinin oranı bu açıların ortamdaki ışık hızlarının oranına eşittir.



$$\frac{\sin \theta_1}{\sin \theta_2} = \frac{c_1}{c_2}$$

$n_i = c/c_i \Rightarrow c_i = c/n_i$ bu yukarıda yerine konursa

$$\frac{\sin \theta_1}{\sin \theta_2} = \frac{c_1}{c_2} = \frac{c/n_2}{c/n_1} = \frac{n_2}{n_1}$$

elde edilir. M_1 ortamını hava kabul edelim. Yani ışın havadan M_2 ortamına girmiş olsun. Işığın vakumdaki hızı c ile havadaki hızı c_{hava} arasında

$$\frac{c}{c_{hava}} = 1,00027$$

gibi bir bağıntı bilinmektedir. Vakumun kırılma indisi $n_v=1$ kabul edildiğinden havanın kırılma indisi belli ve 1,00027'dir. Bu değer çoğu kez 1 alınabilir; yani $c \cong c_{hava}$. Yukarıdaki eşitlikte c_1 ve c_2 ışığın birinci ve ikinci ortamlardaki hızları, n_1 ve n_2 ise de bu ortamların kırılma indisleridir. Birinci ortam hava için $n_1=1$ olduğundan yukardaki eşitlik

$$n_2 = \frac{\sin \theta_1}{\sin \theta_2}$$

haline dönüşür. Aslında birinci ortamın vakum olması gerekmektedir. Ancak vakumda çalışmalar güç olduğundan onun yerine havadaki çalışmalar tercih edilir.

Su yerine başka bir saydam madde alınırsa, onun kırılma indisi de benzer şekilde denel olarak bulunabilir. Ancak bu iş pratikte özel cihazlar yardımıyla çok kolay ve 1/10000 hatayla yapılabilir.

5.1.4. Kırılma İndisini Değiştiren Etkenler

Kırılma indisini etkileyen başlıca etmenler şöyle sıralanabilir: 1)Işığın dalga boyu, 2)Sıcaklık, 3)Basınç

1)Işığın Dalga Boyunun Etkisi

Saydam bir ortamın kırılma indisi dalga boyunun artmasıyla azalır. Kırılmanın dalga boyu ile değişimine dispersiyon (dağılma) adı verilir. Absorpsiyon bölgeleri yakınında bu değişme çok fazla olur. Buna da anormal dispersiyon(normal olmayan dağılma) denir.

Dispersiyon nedeniyle kırılma indisleri kullanılan ışığın dalga boyu belirtilerek verilir. Örneğin kırılma indisi tayininde sodyum buharının 20°C sıcaklıkta D hatları kullanılarak 5893 \AA luk sarı ışık demeti kullanılır. Buna sodyum lambasının D çizgisi de denir ve kırılma indisi n_D^{20} şeklinde gösterilir.

Çizelge 9-1’de bazı saf maddelerin 20 ° C de sodyum lambasının D hattı (589,0 – 589,6 nm) kullanılarak ölçülen kırılma indisleri verilmiştir.

Kırılma indisi tayinin de sodyum buharının D çizgisinden başka civa lambasının G çizgisi (4359 Å⁰) ve hidrojen lambasının C ve F çizgileri (6563 ve 4561 Å⁰) de kullanılır.

Sodyum D, hidrojenin C ve F ışık demetleriyle tayin edilen kırılma indislerinden yararlanarak fonksiyonel grupları tayin etmek için bir bağıntı kurulmuştur. Bu bağıntı

$$\nu = \frac{n_D - 1}{n_F - n_C}$$

şeklindedir ve buna *Abbe bağıntısı* denir. Çeşitli fonksiyonel grupları Abbe değerleri 20 ile 60 arasında değişir. Polisiklik aromatiklerin Abbe değerleri yaklaşık 20, alifatik keton, aldehit ve hidrokarbonlarınsıya yaklaşık 60 dır.

Çizelge 5.1. Bazı saf maddelerin 20 ° C’de sodyum lambasının D hattı (589,0 – 589,6 nm) kullanılarak ölçülen kırılma indisleri

Madde	n_D^{20}	Madde	n_D^{20}
Metanol	1.3288	Etilen glikol	1.4318
su	1.3328	klorofom	1.4459
aseton	1.3588	toluen	1.4929
etanol	1.3590	benzen	1.4979
asetik asit	1.3698	pridin	1.5095
heksan	1.3749	elmas	2.12
sikloheksan	1.4266	cam	1.61

2) Sıcaklığın Etkisi

Kırılma indisini değiştiren ikinci etken olan sıcaklığın değişmesiyle cismin yoğunluğu değiştiğinden kırılma indisi de değişir. Örneğin, sıcaklığın düşmesiyle genellikle hacim büzülmesi olduğundan, ışığın yolundaki elektron sayıları ve dolayısıyla ışınla elektronlar arasındaki etkileşme azalır. Bunun sonucu ışığın o madde içerisindeki hızı azalır ve kırılma indisi büyür.

Işığın madde içerisindeki hızının değişmesine neden, ışığın madde tarafından 10^{-17} s gibi çok kısa bir süre tutulması ve sonra tekrar salınmasıdır. Çalışmalar, küçük tanecikler tarafından bu kadar kısa süre ile tutulan ışığın tamamına yakın kısmının geldiği doğrultuda yoluna devam ettiğini göstermiştir.

Su hariç bir çok sıvı maddenin kırma indisi sıcaklığın bir derece artmasına karşılık 5/10000 kadar bir azalma gösterirken su ve çözeltiler için bu azalma yaklaşık 1/10000 dir. Bu nedenle kırılma indisi ölçmelerinde sıcaklık hiç değilse $10,2^{\circ}\text{C}$ ye kadar kararlı olmalıdır.

3)Basıncın Etkisi

Basıncın artmasıyla kırılma indisi artar. Bu artış gazlarda sıvılara göre on kat daha fazladır ve atmosfer basıncı 3/10000 dir. Çalışmalar esnasında atmosfer basıncı fazla değişmeyeceğinden basınçtan gelen hatalar çok küçük kalır ve ihmal edilir. Örneğin 1 ve 100 atm de havanın kırılma indisleri sırasıyla 1,00027 ve 1,030 dur.

Basıncın artmasıyla kırma indisinin artması katılarda sıvılardan daha azdır ama yine de dikkate alınmasında yarar vardır.

Basıncın artması, madde de yoğunluk artmasına neden olduğundan kırma indisiyle yoğunluk arasında bağlantı vardır. Kırma indisi genellikle kritik açının ölçülmesiyle belirlenir. Organik sıvıların kırılma indisleri 1,25- 1,80 değerleri arasındadır (Çizelge 5.1). Organik nitel analizde, element birleşimi, çözünürlük, erime noktası ve kayma noktası gibi fiziksel özelliklerin yanı sıra kırma indisi de maddenin saf olup olmadığının kanıtlanmasında önemli bir veridir.

Spesifik kırma indisi (Lorentz formülü):

$$r = \frac{(n^2 - 1)}{d(n^2 + 2)}$$

Burada r spesifik kırma indisi, n kırma indisi, d maddenin yoğunluğudur.

Molar kırma indisi

$$R = \frac{M(n^2 - 1)}{d(n^2 + 2)} = Mr$$

M maddenin molekül kütlesidir

Çözeltilerin molar kırma indisleri

$$R_{12} = \left(\frac{n_2 - 1}{n_2 + 2} \right) \cdot \frac{1}{d_{12}} (x_1 M_1 + x_2 M_2)$$

Burada R_{12} çözeltinin molar kırma indisi, d_{12} çözeltinin yoğunluğu, x_1 ve x_2 sırayla mol kesirleri, M_1 ve M_2 ise sırayla birinci ve ikinci bileşenin mol kütleleridir.

Çözeltinin spesifik kırma indisinin bileşenlerin kırma indisleri ve ağırlıklarıyla ilişkisi:

$$r_k A_k = r_1 A_1 + r_2 A_2$$

Burada r_k r_1 , r_2 sırayla çözeltinin, birinci ve ikinci bileşenin spesifik kırma indisleri, A_k , A_1 , A_2 ise sırayla çözeltinin, birinci ve ikinci bileşenin ağırlıklarıdır.

Çözeltilerin kırma indisleri

Karıştırıldıkları zaman hacim değişmesi olmayan çözücülerin meydana getirdikleri çözeltilerin kırma indisleri

$$n_{\text{öz}} = \frac{n_1 V_1 + n_2 V_2}{V_1 + V_2}$$

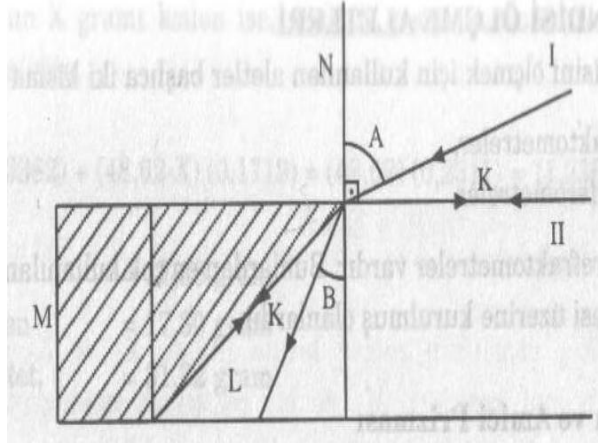
Burada n_1 ve n_2 karışımdaki maddelerin saf hallerinin kırma indisleri, V_1 ve V_2 ise karışımdaki hacimleridir.

5.2. REFRAKTOMETRE

5.2.1. Kritik açı

Bir ışık demeti az yoğun bir ortamdan çok yoğun bir ortama geçerken normale yaklaşacak şekilde yolundan sapar. Başka bir deyişle geliş açısı çıkış açısından daha büyük olur (Şekil 5.2). i açısı, büyürse r açısı da büyür. Ancak $\sin i / \sin r$ oranı sabit kalır.

Şimdide bunun tersini düşünelim. Bu defada ışık demeti daha yoğun bir ortamdan daha az yoğun bir ortama geçsin. Şekil 5.2' de B açısı ile yoğun bir ortamdan gelen ışın demeti A açısıyla daha az yoğun bir ortamdan yoluna devam eder. B açısı büyütülecek olursa A açısı da büyür. B açısı belirli bir değere kadar büyütülürse A açısı 90° olur ve ışık demeti iki yüzey arasında yoluna devam eder. Bu ışık demetine kritik ışık demeti, bu demetin normalle meydana getirdiği açığa da *kritik açı* denir.



Şekil 5.2. Kritik ışın ve kritik açı

Yoğun ortam su, az yoğun ortam hava ise kritik açı $48,5^\circ$ dir. Bunun anlamı bir ışık demeti havadan suya geçerken normalle 90° açı yaparak girerse $48,5^\circ$ lik bir açıyla kırılarak yoluna devam eder veya sudan havaya geçerken $48,5^\circ$ gelme açısıyla gelen ışın havaya 90° lik açıyla kırılarak yoluna devam eder. Işık demeti sudan $48,5^\circ$ nin üstünde bir açı ile gelirse yansıma olur ve demet yüzeyden tekrar suya dalar.

Fiber optik kablolarında ışık, tam yansıma olayı yardımıyla kablo boyunca ilerler. Tam yansıma bazen iç yansıma olarak da adlandırılır. Bu olaydan yararlanarak yansıma kayıplarının oldukça fazla olduğu aynalar yerine, ışığı tam yansıtılan prizmalar ile ışık demetinin yönünü değiştirmek mümkün olur.

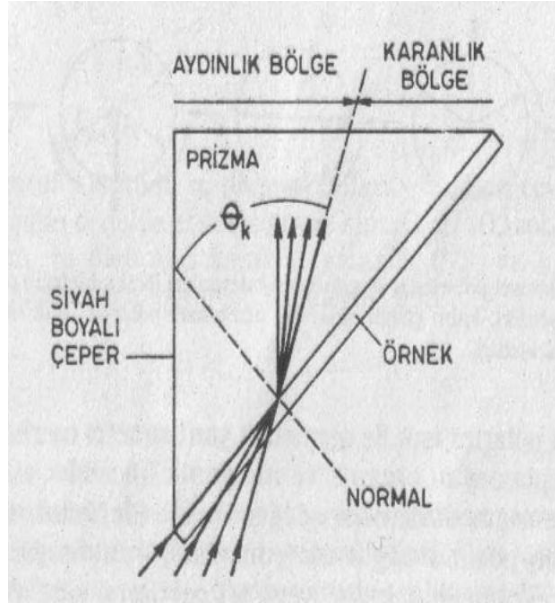
Şekil 5.2'ye tekrar geri döndüğünde havadan 90° ile gelen ışık demeti suyu geçtiği zaman $48,5^\circ$ lik bir açı yaparak yoluna devamettiği görülür. $48,5^\circ$ 'nin üstünde kalan M bölgesi karanlık, altında kalan L bölgesi aydınlık olur. Ancak bu şekilde açıklamanın anlaşılması zor olduğundan ışık demeti önce daha yoğun bir ortamdan daha az yoğun bir ortama geçiyor kabul ettik. Pratikte ise geçişler az yoğun bir ortamdan çok yoğun bir ortama doğrudur. Aksi olsaydı kırılma indislerinin birden küçük olması

gerekirdi: Çünkü $\sin B/\sin A$ sabit ve 1'den küçüktür. Kırma indisi, kullanılan ışığın dalga boyuna bağlı olduğundan Şekil 5.2'de KK ışık demetinin sınırını kesin olarak görebilmek için kullanılan ışığın monokromatik olması gerekir. Bu monokromatik ışık genellikle sodyumun sarı rezonans ışığıdır. Beyaz ışık kullanıldığı zaman KK ışınının M ile L sınırı kesin değildir. Karanlık ile aydınlık bölgeler arasında yarı aydınlık kısımlar meydana gelir. Bu ise ilk bakışta kritik açı üzerine kurulmuş olan refraktometrelerin kullanılmasını güçleştirir. Ancak buna da bir çare bulunmuş ve refraktometrelerde bir de amici prizması kullanılmıştır

5.2.2. Abbe Refraktometresi

Kırılma indisi ölçümü yapan düzeneğe refraktometre adı verilir. Kritik açının ölçülmesi, ışığın sıvı örnek ile temastaki bir prizmaya çeşitli açılardan gönderilmesi ve prizma tarafında gözlenecek karanlık ve aydınlık bölge sınırlarının saptanması ilkesine dayanır. Işık kırılmaya uğrarken, hiçbir zaman kritik açıdan daha büyük açılarla prizma içinde ilerleyemeyeceği için, bu açılara karşı gelen bölge karanlık, kritik açıdan daha küçük açılara karşı gelen bölge ise aydınlık olur. Prizma üzerinde gözlenen karanlık ve aydınlık bölgelerin sınırı ise kritik açıya karşılık gelir. Şekil 9-4'te bu tür refraktometrenin çalışma ilkesi görülmektedir.

Kritik açının ölçümüne dayanan ve yaygın olarak kullanılan bir refraktometre türü *Abbe refraktometresi*dir. Abbe refraktometresinde, sıvı örnek iki prizma arasına bir sıvı filmi olarak yerleştirilir ve aletin kalibre edilmiş ölçeğinden gözle okuma yapılır. Bu yöntem ile, $n_D = 1,3-1,7$ arasındaki kırılma indisi değerleri $\pm 0,0002$ duyarlılıkla saptanabilir.



Şekil 5.4. Refraktometrenin optik çalışma ilkesi

5.3. REFRAKTOMETRE UYGULAMALARI

5.3.1. Kalitatif (Nitel) Analiz

Kırma indisi maddeyi tanıma/teşhis etmede rol oynayan element bileşimi, çözünürlük, erime ve kaynama noktası gibi önemli sabitlerden biridir. Bu yolla tanınacak madde önce saflaştırılmalıdır. Saflığından emin olunan maddenin kırma indisi ölçülür ve bulunan değerin hangi maddeye ait olduğu literatür verilerine bakılarak bulunur.

Maddenin kırma indisiyle ilgili olan Abbe sayısı da madde hakkında çok önemli ipuçları verir. Abbe sayısı fonksiyonel grupların varlığını belirlemede çok önemlidir. Özet olarak söylemek gerekirse, bilinmeyen maddenin öteki fiziksel verileriyle, kırma indisi ve bunlarla ilgili Abbe sayısı bir araya getirilince madde daha kolay teşhis edilir.

Bir maddenin saf olup olmadığı kırılma indisi ölçülerek bilinebilir. Saflığı belirlenecek maddenin ölçülen kırılma indisi ile o maddenin ya literatürde saf haline göre verilen kırılma indisi karşılaştırılır, ya da o maddenin standardı varsa onun kırılma indisi ölçülüp bununla karşılaştırılır. Fark varsa madde saf değildir, yoksa saftır.

5.3.2. Kantitatif (Nisel) Analiz

Kırılma indisi ölçümü ile yapılan nicel analiz için önce bilinen derişimdeki karışımlarla bir kalibrasyon eğrisi çıkarılır. Kırılma indisi n 'nin derişim C 'ye karşı grafiği çizilir. C - n grafiği genellikle doğrusaldır. Eğer C - n grafiği doğrusal değilse, n^2 'nin C 'ye derişime karşı çizilen grafiği genellikle doğrusal bir ilişki gösterir. Bazı kalibrasyon eğrilerinde n ,

C'ye karşı azalır. Biri çözücü kabul edilen iki bileşenli çözeltilerde saf çözücünün kırma indisi diğerinden büyük ise kalibrasyon doğrusunun eğimi negatiftir. Tersine olarak küçük ise pozitifdir.

Daha çok iki bileşenli çözeltilerde bileşenlerden birinin yüzdesini belirlemede faydalanılır. Sudaki NaCl veya KCl miktarı, serumdaki globulin miktarı, sulu alkol çözeltilisindeki alkol miktarı, şeker endüstrisinde sakkaroz oranı, camda SiO₂ oranı, petrolde aromatik hidrokarbonların tayini refraktometrik yöntemle bulunabilir. Damıtma işlemi sırasında damıtmanın ne ölçüde gerçekleştiği kırılma indisi ölçümü ile anlaşılabilir. Sıvı kromatografisi yöntemi ile bir karışımdan ayrılan bileşenlerin nitel ve nicel analizleri refraktometrik ölçümlerle yapılabilir.

5.4. REFRAKTOMETRİ DENEYLERİ

5.4.1. Saydam Sıvıların Kalitatif Analizi

Gerekli Aletler ve Kimyasal Maddeler

- ✓ Refraktometre
- ✓ Saf su
- ✓ Aseton
- ✓ Kloroform
- ✓ Etil alkol
- ✓ Metil alkol
- ✓ Karbontetraklorür

Deneyin yapılışı

Saf suyun, asetonun, kloroformun, etil alkolün, metil alkolün ve karbon tetra klorürün kırma indisleri ölçülür. Ölçülen değerler çizelgelerdeki (Literatür) değerlerle karşılaştırılır.

Sonuçların Değerlendirilmesi

Çözücü	Kırma indisi /n	Literatür/n
Saf su		
Aseton		
Kloroform		
Etil alkol		
Metil alkol		
Karbontetraklorür		

5.4.2. İkili Karışımların % Derişiminin Belirlenmesi

Bu deneyde su-alkol karışımındaki alkol yüzdesi refraktometrik yolla belirlenecektir.

Gerekli Aletler ve Kimyasal Maddeler

- ✓ Refraktometre
- ✓ Balon joje
- ✓ Pipet
- ✓ Beher
- ✓ Etil alkol

Deneyin Yapılışı

Kalibrasyon eğrisinin çizilebilmesi için önce derişimi bilinen bir seri çözelti gereklidir. Bu amaçla hacimce % 5, 10, 20, 40, 60, 80'lik etil alkol-su çözeltileri hazırlanacaktır (standart çözeltileri hazırlamak için % 95'lik alkol çözeltisi kullanılacaktır). Bu standart çözeltilerin ve örneğin kırılma indisleri ölçülür. Bunun için refraktometrenin prizma sistemi açılır ve temizlenir. Alttaki prizma üzerine ölçümü yapılacak çözeltiden damlatılır ve prizma kapatılır. İki prizma sistemi arasındaki çözelti ince bir tabaka oluşturur. Dürbünden bakılarak çapraz karşılaştırma çizgileri netleşinceye kadar oküler çevrilir. Tam yansıma sınır çizgisi karşılaştırma çizgilerinin kesim noktasına getirilir. Sınır çizgisindeki renklenme giderilir ve kırılma indisi skaladan okunur. Daha sonra prizmalar birbirinden ayrılır ve prizma yüzeyleri yumuşak bir kağıtla silinir. Bu yüzeylere sert cisimlerle dokunulmamalıdır.

Sonuçların Değerlendirilmesi

Standart çözelti derişimi % C ₂ H ₅ OH	Kırma indisi /n
5	
10	
20	
40	
60	
80	
96	
H ₂ O	
Örnek	

- 1) Standart çözeltilerin kırılma indislerini hacimce % derişimlerine karşı grafiğe geçiriniz
- 2) Kalibrasyon eğrisinden örnek çözeltisinin kırılma indisine karşılık gelen alkol yüzdesini bulunuz.

5.5. ARAŞTIRMA SORULARI

1. Güneş doğarken ve batarken gökyüzünün kıvıl görünmesinin sebebi ne olabilir?
2. Kırılma ile yansıma arasındaki farkı açıklayınız.
3. Refraktometrinin endüstride uygulama alanları var mıdır?

KAYNAKLAR

Gündüz, T., 1987. İnrümental Analiz.

Genç, Ö., Yıldız, A., 1997. Enstrümantal Analiz Yöntemleri.