

Polimer Analiz Laboratuvarı (PAL)



Gerek üniversite gerekse sanayi laboratuvarlarında sentezlenen malzemelerin elemental bileşimi ve polimerlerin molekül ağırlığı ölçümü çalışmalarının ilerleyişi açısından önem taşımaktadır. Laboratuvarımızda bulunan LECO CHNS-932 Elemental Analiz (EAC) ve Malvern ALV/CGS-3 Dinamik Işık Saçılımı (DLS) cihazları ile bu ölçümleri yapabilmekteyiz.

TEMEL PRENSİPLER

ELEMENTAL ANALİZ CİHAZI (EAC): Cihazın çalışma prensibi üç ayrı adımda tanımlanabilir. İlk aşamada örnek kalay (Sn) bir kapsüle konular ve oksijen (O₂) gazı ile yakılarak yükseltgenir. Sonuçta oluşan gaz karışımı, taşıyıcı inert bir gaz olan He ile özel reaktiflerin bulunduğu kısımda ayrıştırılır ve elemental karbon, hidrojen, azot ve kükürt sırasıyla CO₂, H₂O, N₂ ve SO₂'ye dönüşür. Burada oluşan ve ayrılan karışım gazları fazla oksijenin uzaklaştırılması amacıyla önce bakır (Cu)'dan geçirilerek farklı dedektörlere yönlendirilir.

Standart kalibrasyonu yapıldıktan sonra peşpeşe 2-3 ölçüm alınıp ağırlıkça yüzde olarak ortalama alınarak raporlanır. Element analiz için 1-1.5 mg ağırlığında örnek kullanılır ve analiz süresi yaklaşık 200 saniyedir.



Standard örnek kullanılarak yapılan anali sonuçları aşağıdaki tablolarda verilmiştir.

EDTA (std)	C%	H%	N%
1. Ölçüm	40,96	5,48	9,50
2. Ölçüm	40,87	5,53	9,55
Olması Gereken	40,94	5,54	9,57

Sülfametazin (std)	C%	H%	N%	S%
1. Ölçüm	51,73	5,10	20,10	11,55
2. Ölçüm	51,80	5,09	20,12	11,52
Olması Gereken	51,78	5,07	20,13	11,52

İŞIK SAÇILIM SPEKTROMETRESİ (LS): Örnekten saçılan ışık sinyali değişik metodlar kullanılarak analiz edilebilir.

- Saçılan ışık şiddetinin ortalama değeri (statik ışık saçılımı)
- Saçılan ışık şiddetindeki değişim (dinamik ışık saçılımı)
- Saçılan ışıktaki frekans değişimi (elektroforetik mobility (zeta potensiyel))

Polimer analiz laboratuvarındaki ışık saçılım spektrometresi ile statik ve dinamik ışık saçım yöntemleri kullanılarak örnekler karakterize edilir.

Statik ışık saçılımı (SLS): Bir makromolekülden saçılan ışık şiddeti molekülün moleküler ağırlığına ve konsantrasyonuna bağlıdır. SLS yöntemi ile polimerlerin molekül ağırlığı, dönme yarıçapı ve ikinci virial katsayı belirlenmesinde Zimm grafiği kullanılır. Aşağıdaki formül kullanılarak (Kc/R) değerine karşı (q^2+c) grafiği çizilir.

$$\frac{Kc}{R} = \frac{1}{M_w \left(1 - \frac{1}{3} R_G^2 q^2\right)} + 2A_2 c$$

K = Optik sabit

c = Konsantrasyon

M_w = Molekuler ağırlık

R = Numunenin Rayleigh oranı

A_2 = 2nd Virial katsayısı

R_G = Dönme (gyration) yarıçapı

Elde edilen eğriler aşağıdaki belirtilen polinomial fonksiyonlarla temsil edilir.

$$\frac{Kc}{R} \Big|_{c = \text{sabit}} = a_1 + a_2 q^2 + a_3 q^4 + \dots$$

$$\frac{Kc}{R} \Big|_{q^2 = \text{sabit}} = b_1 + b_2 c + b_3 c^2 + \dots$$

$$c = 0, q^2 \rightarrow 0 \Rightarrow M_w(q^2) = 1/a_1$$

$$q^2 = 0, c \rightarrow 0 \Rightarrow M_w(c) = 1/b_1$$

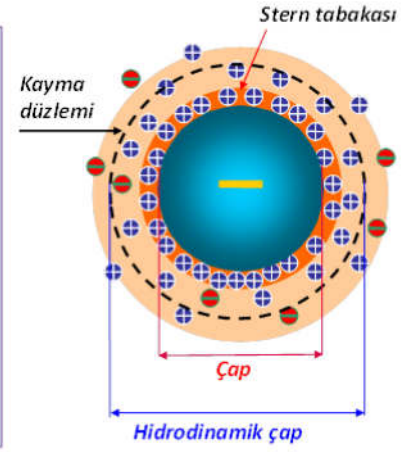
$$R_z = \sqrt{3a_2 M_w(q^2)}$$

$$A_2 = b_2 / 2$$

Stokes-Einstein formülü

$$d_H = \frac{kT}{3\pi\eta D}$$

d_H = Hidrodinamik çap
 k = Boltzmann sabiti
 T = Sıcaklık
 η = Viskozite
 D = translasyonel difüzyon katsayısı
 f_0 = sürtünme katsayısı



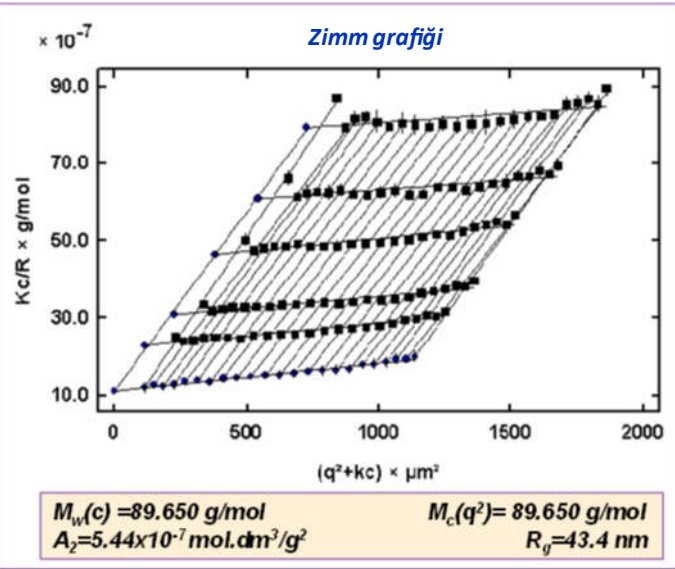
ÖRNEK TÜRLERİ

Elemental Analiz

- Polimerler
- Çevre örnekleri (toprak, sediment vs.)
- Kömür örnekleri
- İlaçlar
- Proteinler
- Endüstriyel ürünler
- Organik bileşikler

Işık Saçılımı Spektrometresi

- Polimerler
- Biyopolimerler
- Parçacık Boyutu 1nm - 3µm olan örnekler



Dinamik ışık saçılımı: Saçılan ışık şiddetindeki zamana bağlı değişimlerden parçacıkların Brownian hareketini karakterize eden translasyonel difüzyon katsayısı (D) belirlenir ve hidrodinamik çap (d_H) ile difüzyon katsayısı arasındaki ilişki kullanılarak (Stokes-Einstein formülü) parçacıkların büyüklüğü ve dağılım indeksi belirlenir.

Bu metodun en büyük avantajı, çok farklı yapıdaki makromoleküllere zorlu bir ön işlem gerektirmeksizin uygulanabilir olmasıdır. Ancak toz, hava kabarcığı vs. etkilere karşı son derece hassas olup, santrifüj, filtrasyon ve seyreltme gerekliliği söz konusu olabilmektedir.

Bu iki tekniğin birleştirilmesi, çözelti içerisindeki parçacığın yapısının belirlenmesi için bilgi verir.



Laboratuvar e-posta: mlabpal@metu.edu.tr