

## A.1 ERİME/DONMA SICAKLIĞI

### 1. YÖNTEM

Burada bahsedilen yöntemlerin büyük çoğunluğu OECD Test Dokümanına dayanarak tanımlanmıştır (1). Temel ilkeler kaynak (2) ve (3)'te verilmiştir.

#### 1.1. Giriş

Tanımlanan yöntem ve cihazlar, saflık dereceleriyle ilgili herhangi bir sınırlama olmaksızın maddelerin erime sıcaklığını belirlemek için kullanılır.

Yöntemin seçimi, test edilecek maddenin içeriğine bağlıdır. Sonuç olarak sınırlayıcı faktör, maddenin kolayca, zor ya da hiç toz haline gelmiyor olmasına bağlı olacaktır.

Bazı maddeler için donma veya katılaşma sıcaklığını belirlemek çok daha uygundur ve bu tayinlere ilişkin standartlar, yöntemin içinde ayrıca bulunmaktadır.

Ancak maddenin kendine has özelliklerine bağlı olarak, yukarıdaki parametrelerin hiçbiri uygun şekilde ölçülemediği durumda akma noktası tayini uygun olabilir.

#### 1.2. Tanımlar ve birimler

Erime sıcaklığı, atmosferik basınç altında katı halden sıvı hale faz geçişinin olduğu sıcaklık olarak tanımlanır ve bu sıcaklık ideal olarak donma sıcaklığına karşılık gelir.

Pek çok maddenin faz geçişi, erime aralığı olarak tanımlanan sıcaklık aralığının üzerinde gerçekleşir.

Birimlerin çevrimi (K 'den °C'ye)

$$t = T - 273,15$$

t: Celsius sıcaklığı, derece Celcius (°C)

T: Termodinamik sıcaklık, Kelvin (K)

#### 1.3. Referans maddeler

Yeni bir maddenin incelendiği her durumda referans maddelerin kullanılmasına gerek yoktur. Yöntemin performansını zaman zaman kontrol etmek amacıyla kullanılırlar ve diğer yöntemlerin sonuçlarıyla karşılaştırma yapılmasına olanak sağlarlar.

Bazı kalibrasyon maddeleri kaynaklarda (4) listelenmiştir.

#### 1.4. Test yönteminin ilkesi

Katı halden sıvı hale ya da sıvı halden katı hale faz geçiş sıcaklığı (sıcaklık aralığı) belirlenir. Pratikte, test maddesi örneğini atmosfer basıncında ısıtarken veya soğuturken başlangıç ve sonuç durumundaki erime/donma sıcaklıkları belirlenir. Kılcal yöntem, sıcak hal yöntemi, donma sıcaklığı

belirlemeleri, termal analiz yöntemleri ve petrol yağları için geliştirilen akma noktası yöntemi olarak adlandırılan beş farklı yöntem tanımlanmıştır.

Bazı durumlarda erime noktası yerine donma noktasının ölçülmesi daha sağlıklı olabilir.

#### 1.4.1. Kılcal yöntem

##### 1.4.1.1. Sıvı banyolu erime sıcaklığı cihazı

İncelti olarak toz haline getirilmiş az miktarda madde, kılcalcam tüpünün içine yerleştirilerek sıkıca kapatılır. Tüp, termometreyle birlikte ısıtılır ve gerçek erime esnasında sıcaklık artışı 1K/dak. 'dan az olacak şekilde ayarlanır. Başlangıç ve sonuç durumundaki erime sıcaklıkları belirlenir.

##### 1.4.1.2. Metal bloklü erime sıcaklığı cihazı

Kapiler tüp ve termometrenin, ısıtılmış metal bloğun içinde olması haricinde 1.4.1.1.'de tarif edildiği gibi uygulanır ve bloktaki deliklerden gözlem yapılabilir.

##### 1.4.1.3. Fotoselle tayin

Kapiler tüp içindeki örnek, metal bir silindirin içinde otomatik olarak ısıtılır. Silindirdeki delikler sayesinde madde üzerinden geçen ışık demeti hassas kalibre edilmiş fotosele gönderilir. Erime esnasında çoğu maddenin optik özelliği opakktan saydama değişir. Fotosele ulaşan ışığın yoğunluğu artar ve ısıtma odacığındaki platin rezistanslı termometrenin sıcaklığını okuyan sayısal alıcıya 'dur' sinyali gönderir. Bu yöntem koyu renkli maddeler için uygun değildir.

#### 1.4.2. Sıcak evreler

##### 1.4.2.1. Kofler sıcak çubuğu

Kofler sıcak çubuğu, farklı ısı iletkenliği olan, elektrikle ısınan ve uzunluğu boyunca sıcaklık değişimi hemen hemen doğrusal olacak şekilde tasarlanan 2 metal parçadan oluşur. Sıcak çubuğun sıcaklığı 283-573 K arasında değişir. Göstergeli bir rayı (runner) ve herbir çubuk için tasarlanan şeridi bulunan özel bir sıcaklık okuma cihazında erime sıcaklığını belirlemek için, madde, ince bir tabaka halinde doğrudan sıcak çubuğun üzerine yayılır. Birkaç saniye içinde sıvı ve katı faz arasında keskin bir ayırım çizgisi oluşur. Ayırım çizgisindeki sıcaklık, göstereyi çizgi üzerinde olacak durumda ayarlayarak okunur.

##### 1.4.2.2. Erime mikroskobu

Pek çok mikroskop sıcak evreleri, maddenin çok az bir miktarıyla, erime sıcaklığının belirlenmesinde kullanılır. Sıcak evrelerin çoğunda sıcaklık ölçümü hassas termokapillerle yapılır, fakat bazen civalı termometreler de kullanılır. Tipik bir mikroskop sıcak evre erime sıcaklığı düzeneğinde, lam'ın üzerinde örneğin yerleştirildiği metal plaka içeren ısıtma odacığı yer almaktadır. Metal plakanın merkezinde mikroskobun aydınlatıcı aynasından ışığın geçişine izin veren bir delik bulunur. Kullanım esnasında ise numunenin hava almaması için, odacık cam bir plakayla kapatılır.

Numunenin ısıtılması, sürgülü direnç (reosta) ile ayarlanır. Optik olarak izotropik (eş yönlü) olmayan maddelerin çok hassas ölçümlerinde, polarize ışık kullanılabilir.

#### 1.4.2.3. Menisküs yöntemi

Bu yöntem özel olarak poliamidler için kullanılır.

Sıcak evre ve poliamid test örneği destekli cam-kapak arasına konan silikon yağı menisküsünün yerdeğiştirdiği sıcaklık, görsel araçlar kullanılarak belirlenir.

#### 1.4.3. Donma sıcaklığını tayinyöntemi

Örnek, özel bir test tüpüne daha sonra da bir düzeneğe donma noktasının belirlenmesi için yerleştirilir. Örnek soğurken sürekli ve yavaşça karıştırılır ve uygun aralıklarda sıcaklık ölçülür. Sıcaklık sabitleşir sabitleşmez (termometre hatasını düzeltmek için)birkaç okuma yapılır ve sabitleşen değer donma noktası olarak kaydedilir.

Katı ve sıvı fazlar dengede tutularak süper soğutmaönlenmelidir.

#### 1.4.4. Termal analiz

##### 1.4.4.1. Türevsel termal analiz (DTA)

Bu teknik, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak, madde ve referans madde arasındaki sıcaklık farklarını kaydeder. Madde ve referans madde aynı kontrollü sıcaklık programına tabiidirler. Numunede entalpi değişikliğini içeren geçişler söz konusu olduğunda, bu değişiklik sıcaklık değerlerinin taban çizgisinden endotermik (erime) veya ekzotermik (donma) sapma olarak belirlenir.

##### 1.4.4.2. Türevsel tarama kalorimetresi (DSC)

Bu teknik, madde ve referans maddeye aynı kontrollü sıcaklık programı uygulandığında sıcaklığın bir fonksiyonu olarak, maddeye ve referans maddeye enerji girdilerinin farkını kaydeder. Bu enerji, madde ve referans madde arasındaki sıfır sıcaklık farkını oluşturmak için gerekli enerjidir. Numunede entalpi değişikliği gibi geçişler söz konusu olduğunda, bu değişiklik ısı akışı değerlerinin taban çizgisinden endotermik (erime) veya ekzotermik (donma) sapmalar olarak belirlenir.

#### 1.4.5. Akma noktası

Bu yöntem petrol yağları için geliştirilmiştir ve düşük erime sıcaklığına sahip yağlı maddeler için uygundur.

Ön ısıtma işleminden sonra, örnek, belli bir hızda soğutulur ve akış özellikleri için 3K'lık aralıklara bakılır. Maddenin hareketinin gözlemlendiği en düşük sıcaklık akma noktası olarak kaydedilir.

#### 1.5. Kalite kriterleri

Erime sıcaklığı/erime aralığının belirlenmesinde kullanılan farklı yöntemlerin uygulanabilirliği ve doğruluğu aşağıdaki tabloda listelenmiştir.

TABLO: YÖNTEMLERİN UYGULANABİLİRLİĞİ

A.Kapiler Yöntemler

Ölçüm yöntemi	Toz haline gelebilen maddeler	Kolayca toz haline gelmeyen maddeler	Sıcaklık aralığı	Tahmini doğruluk <sup>(1)</sup>	Geçerli standartlar
Sıvı banyolu erime sıcaklığı Cihazı	Evet	Birkaç tane	273-573 K	± 0,3 K	JIS K 0064
Metal bloklu erime sıcaklığı	Evet	Birkaç tane	293->573K	± 0,5 K	TS EN ISO 3146
Fotoselle tayin	Evet	Uygulama cihazları ile birlikte birkaç tane	253-573 K	± 0,5 K	

<sup>(1)</sup> Kullanılan aletin türüne ve maddenin saflığına bağlıdır

B.Sıcak evreler ve donma yöntemleri

Ölçü yöntemi	Toz haline gelebilen maddeler	Kolayca toz haline gelmeyen maddeler	Sıcaklık aralığı	Tahmini doğruluk <sup>(1)</sup>	Geçerli standartlar
Kofler Sıcak Çubuğu	Evet	Hayır	283->573 K	± 1 K	ANSI/ASTM D 3451-76
Erime Mikroskopu	Evet	Sadece birkaç	273->573 K	± 0,5 K	DIN 53736
Menisküs yöntemi	Hayır	Özellikle poliamidler için	293->573 K	± 0,5 K	TS EN ISO 3146
Donma sıcaklığı	Evet	Evet	223-573 K	± 0,5 K	BS 4695 gibi

<sup>(1)</sup> Kullanılan aletin türüne ve maddenin saflığına bağlıdır

### C. Termal Analiz

Ölçü yöntemi	Toz haline gelebilen maddeler	Kolayca toz haline gelmeyen maddeler	Sıcaklık aralığı	Tahmini doğruluk <sup>(1)</sup>	Geçerli standartlar
Diferansiyel Termal Analiz	Evet	Evet	173-1273 K	600K'e kadar $\pm 0,5K$ 1273'e kadar $\pm 2,0 K$	ASTM E 537-76
Diferansiyel Tarama Kalorimetresi	Evet	Evet	173-1273 K	600K'e kadar $\pm 0,5K$ 1273'e kadar $\pm 2,0 K$	ASTM E 537-76

<sup>(1)</sup> Kullanılan aletin türüne ve maddenin saflığına bağlıdır

### D. Akma Noktası

Ölçüm yöntemi	Toz haline gelebilen maddeler	Kolayca toz haline gelmeyen maddeler	Sıcaklık aralığı	Tahmini doğruluk <sup>(1)</sup>	Geçerli standartlar
Akma Noktası	Petrol yağları ve yağlı maddeler için	Petrol yağları ve yağlı maddeler için	223-323 K	$\pm 0,3 K$	ASTM D 97-66

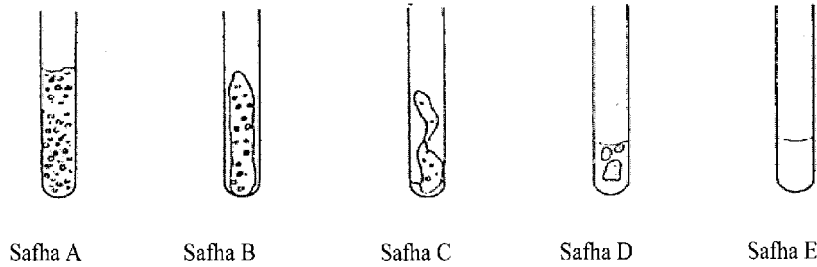
<sup>(1)</sup> Kullanılan aletin türüne ve maddenin saflığına bağlıdır

#### 1.6. Test yönteminin tanımlanması

Neredeyse bütün test yöntemleri ulusal ve uluslararası standartlar çerçevesinde tanımlanmıştır. (Bkz. Ek-1)

##### 1.6.1. Kılcal Borulu (Kapiler) Yöntemler

Sıcaklık artışının az olduğu durumlarda, ezilip toz haline getirilmiş maddeler genellikle şekil 1'de gösterildiği erime safhaları gösterirler



Şekil 1

Safha A: (Erimenin başlangıcı): İnce damlalar düzgün bir şekilde kapiler tüpün iç çeperlerine yapışırlar.

Safha B: Eriyiğin bütülmesine bağlı olarak iç çeperler ve örnek arasında boşluklar belirir.

Safha C: İyice bütüşmüş olan örnek aşağıya doğru yığılmaya ve sıvılaşmaya başlar.

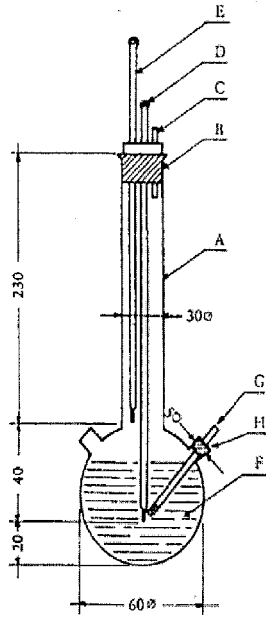
Safha D: Yüzeyde tamamlanmış bir menüsküs oluşur ancak örneğin kayda değer bir kısmı katı durumda kalır.

Safha E: (Erimenin son aşaması) Hiç katı parçacık yoktur.

Eriye sıcaklığının belirlenmesi sırasında, erimenin başlangıcından son safhasına kadar tüm sıcaklıklar kaydedilir.

#### 1.6.1.1. Sıvı banyosu düzenekli erime noktası cihazları

Şekil 2'de camdan yapılmış (JIS K 0064) bir çeşit Standartlaştırılmış erime sıcaklığı düzeneği görülmektedir. Bütün tanımlamalar milimetre cinsinden verilmiştir.



- A: Ölçüm kabı
- B: Tıpa
- C: Havalandırma tüpü
- D: Termometre
- E: Yardımcı termometre
- F: Banyo sıvısı
- G: Dış çapı en fazla 5 mm olan , 80-100 mm uzunlukta  $1,0 \pm 0,2$  mm iç çapta olan ve kalınlığı yaklaşık 0,2 ile 0,3 mm arasında camdan yapılmış kapiler bir tüp
- H: Kenar tüpü

Şekil 2

Banyo sıvısı:

Uygun bir sıvı seçilmelidir. Sıvı seçimi, belirlenecek olan erime sıcaklığına bağlıdır. Örneğin, 473 K'den daha az olan erime sıcaklıkları için sıvı parafin, 573 K'den daha az olan erime sıcaklıkları için silikon yağı kullanılmaktadır.

Erime sıcaklığının 523 K'dan yüksek olduğu durumlarda, üç birim sülfirik asit ve iki birim potasyum sülfat (kütle oranında) içeren bir karışım kullanılabilir. Bu gibi çözeltilerin kullanıldığı durumlarda uygun önlemler alınmak zorundadır.

Termometre:

Sadece aşağıdaki standart veya ona eşdeğer standartların gereğini yerine getirebilecek termometreler kullanılmalıdır.

ASTM E 1-71, DIN 12770, JIS K 8001.

İşlem:

Kuru madde, havanın içinde ufanarak toz haline getirilir ve bir tarafı kapalı olan kılcal tüpün içerisinedoldurma seviyesi yaklaşık 3 mm olacak şekilde sıkıştırılarak yerleştirilir.. Düzenli yerleştirebilmek için kapiler tüpün, saat camının üzerine dikey olarak yerleştirilmiş bir cam tüp boyunca, yaklaşık 700 mm'den bırakılması gerekir.

Doldurulmuş kılcal tüp banyonun içine yerleştirilir böylece termometrenin cıva baloncunun orta kısmı kılcal tüpte örneğin bulunduğu yere değer.Kılcal tüp genellikle erime sıcaklığının 10 K altında düzeneğe yerleştirilir.

Sıcaklık artışı yaklaşık 3 K/dak. olacak şekilde banyo sıvısı ısıtılır. Sıvı karıştırılmalıdır. Beklenen erime sıcaklığının 10 K kadar altında sıcaklık artış hızı en fazla 1 K/dak. olacak şekilde ayarlanmalıdır.

Hesaplama:

Erime sıcaklığı hesaplaması aşağıdaki gibidir:

$$T = T_D + 0,00016 (T_D \cdot T_E) n$$

Burada:

$$T = \text{Kelvin cinsinden düzeltilmiş erime sıcaklığı}$$

$$T_D = \text{D termometresindeki sıcaklığın Kelvin cinsinden değeri}$$

$$T_E = \text{E termometresindeki sıcaklığın Kelvin cinsinden değeri}$$

$$n = \text{Aniden ortaya çıkan durumlarda D termometresi üzerindeki cıva derecelerinin sayısı}$$

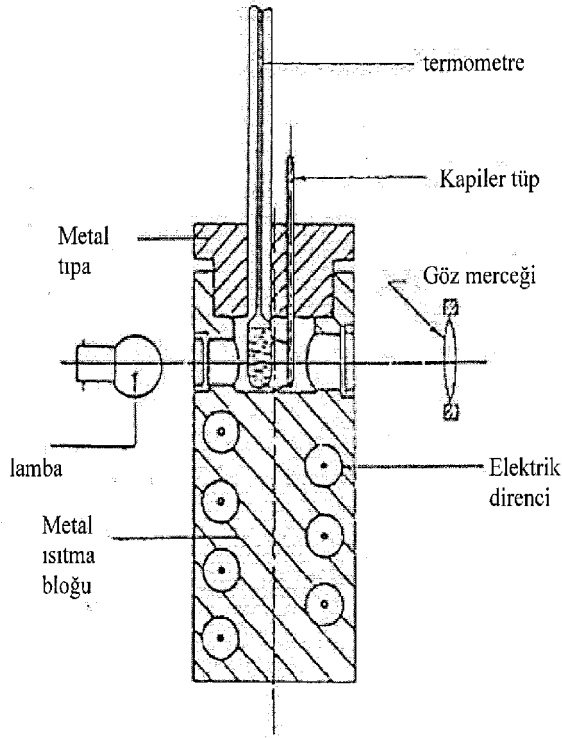
### 1.6.1.2. Metal bloklu erime sıcaklığı cihazları

Düzenek:

- üst kısmı oyuk olan ve bir odacık oluşturan silindirik metal blok (bkz. Şekil 3),
- iki ya da daha fazla deliği olan, boruların metal bloğa bağlanmasını sağlayan metal tıpa,
- metal blok için ısıtma sistemi, örneğin bloğun içinde bir elektrik resistansı sağlayacak şekilde
- elektrikli ısıtma sistemi kullanılacaksa, güç girişi ayarlamak için sürgülü direnç (reosta)
- odacığın yan duvarlarında birbirlerine dik açılarla bakımsıya dayanıklı dört pencere. Bu pencerelerden birinin önüne kılcal tüpü gözleyebilmek için yerleştirilen göz deliği. Diğer 3 pencere içerinin içerinin lambalar yardımı ile aydınlatılması için kullanılır.
- ısıya dayanıklı, tek tarafı kapalı, camdan kılcal tüp (bkz 1.6.1.1) kısımlarını içermektedir.

Termometre:

1.6.1.1'de belirtilen standartlara bakınız. Ayrıca karşılaştırılabilir doğruluğa sahip termoelektrik ölçüm cihazları da kullanılabilir.



Şekil 3



### 1.6.1.3. Fotoselle tayin

Düzenek ve işlem:

Düzenek, otomatik ısıtma sistemli metal bir odacıktan meydana gelir. 3 kapiler 1.6.1.1'e göre doldurulur ve etüve yerleştirilir.

Düzeneğin ayarlanması için çeşitli lineer sıcaklık artışları mevcuttur ve uygun sıcaklık artışı daha önceden seçilen sabit ve lineer bir hızla elektriksel olarak ayarlanır. Kaydediciler etüvün mevcut sıcaklığını ve kapiler tüpteki maddenin sıcaklığını gösterir.

### 1.6.2. Sıcak evreler

#### 1.6.2.1. Kofler sıcak çubuğu

Ek-I'e bakınız.

#### 1.6.2.2. Erime mikroskobu

Ek-I'e bakınız

#### 1.6.2.3. Menisküs yöntemi (Poliamidler)

Ek-I'e bakınız.

Isıtma hızı erime sıcaklığı boyunca, 1 K/dak. 'dan daha az olmalıdır.

### 1.6.3. Donma sıcaklığının belirlenmesi için yöntemler

Ek-I'e bakınız.

### 1.6.4. Termal analiz

#### 1.6.4.1. Türevsel termal analiz

Ek-I'e bakınız.

#### 1.6.4.2. Türevsel tarama kalorimetresi

Ek-I'e bakınız.

### 1.6.5. Akma noktasının belirlenmesi

Ek-I'e bakınız.

## 2. VERİLER

Bazı durumlarda termometrenin düzeltilmesi gerekebilir.

Bazı durumlarda termometrenin düzeltilmesi gerekebilir.

### 3. RAPORLAMA

Test raporu aşağıdaki bilgileri içermelidir:

- kullanılan yöntem
- maddenin tam olarak özellikleri (tanımı ve safsızlıkları), varsa başlangıç saflaştırma basamağı
- tahmini doğruluk

Tahmin edilen doğruluk aralığında olan en az iki ölçümün ortalaması (tabloları bakınız) erime sıcaklığı olarak rapor edilir.

Erimenin başladığı andaki ve son safhasındaki sıcaklıkları arasındaki fark yöntemin kesinlik sınırları içindeyse, erimenin son safhasındaki sıcaklık erime sıcaklığı olarak alınır; aksi takdirde her 2 sıcaklık da rapor edilir.

Madde erime sıcaklığına ulaşmadan bozunur veya süblimleşirse, etkinin gözlemlendiği sıcaklık rapor edilmelidir.

Sonuçların yorumlanması için ilgili bütün bilgilerin ve hatırlatmaların, özellikle de maddenin safsızlığı ve fiziksel haline bağlı olanların, rapor edilmesi gerekir.

### 4. KAYNAKLAR

- (1) (1), Paris OECD, 1981, Test Guideline 102, Decision of the Council C(81) 30 final.
- (2) IUPAC, B. Le Neindre, B. Vodar, eds. Experimental thermodynamics, Butterworths, London 1975, vol. II, 803-834.
- (3) R. Weissberger ed.: Technique of organic Chemistry, Physical Methods of Organic Chemistry, 3rd ed., Interscience Publ., New York, 1959, vol. I, Part I, Chapter VII.
- (4) IUPAC, Physicochemical measurements: Catalogue of reference materials from national
- (5) laboratories, Pure and applied chemistry, 1976, vol. 48, 505-515.

## Ek-I

İlave teknik detaylar için örnek olarak aşağıdaki standartlardan yararlanılabilir.

### 1. Kapiler yöntem

#### 1.1. Sıvı banyolu erime sıcaklığı düzeneği

ASTM E 324-69	Standard test method for relative initial and final melting points and the melting range of organic chemicals
BS 4634	Method for the determination of melting point and/or melting range
DIN 53181	Bestimmung des Schmelzintervalles von Harzen nach Kapilarverfahren
JIS K 00-64	Testing methods for melting point of chemical products

#### 1.2 Metal bloklı erime sıcaklığı cihazı

DIN 53736	Visuelle Bestimmung der Schmelztemperatur von teilkristallinen Kunststoffen
TS EN ISO 3146	Plâstikler- Poliamitler- Yarı Kristal Polimerlerin Erime Özelliğinin, (Erime Sıcaklığı veya Erime Aralığını) Tayini

### 2. Sıcak safhalar

#### 2.1. Kofler sıcak çubuğu

ANSI/ ASTM D 3451-76	Standard recommended practices for testing polymeric powder coatings
----------------------	--

#### 2.2. Erimemikroskobu

DIN 53736	Visuelle Bestimmung der Schmelztemperatur von teilkristallinen Kunststoffen.
-----------	--

### 2.3. Menisküs yöntemi (Poliamidler)

TS EN ISO 3146	Plâstikler- Yarı Kristal Polimerlerin Erime Özelliğinin, (Erime Sıcaklığı veya Erime Aralığını) Tayini
ANSI/ ASTM D 2133-66	Standard specification for
NFT 51-050	Resines de polyamides. Determination du 'point de fusion' Methode du menisque

### 3. Donma sıcaklığının tayini için yöntemler

BS 4633	Method for the determination of crystallizing point
BS 4695	Method for Determination of Melting Point of petroleum wax (CoolingCurve)
DIN 51421	Bestimmung des Gefrierpunktes von Flugkraftstoff Ottokraftstoffen und Motorenbenzolen
TS 4196 ISO 2207	Petrol Mumları – Akmama Noktası Tayini
DIN 53175	Bestimmung des Erstarrungspunktes von Fettsiuren
NFT 60-114	Point de fusion des paraffines
NFT 20-051	Methode de determination du point de cristallisation (point de congelation)
TS ISO 1392	Kristallenme noktası tayini – Genel yöntem

#### 4. Termal analiz

##### 4.1. Türevsel termal analiz

ASTM E 537-76	Standard method for assessing the thermal stability of chemicals by methods of differential thermal analysis
ASTM E 473-85	Standard definitions of terms relating to thermal analysis
ASTM E 472-86	Standard practice for reporting thermoanalytical data
DIN 51005	Thermische Analyse, Begriffe

##### 4.2. Diferansiyel taramalı kalorimetri (türevsel taramalı kalorimetri)

ASTM E 537-76	Standard method for assessing the thermal stability of chemicals by methods of differential thermal analysis
ASTM E 473-85	Standard definitions of terms relating to thermal analysis
ASTM E 472-86	Standard practice for reporting thermoanalytical data
DIN 51005	Thermische Analyse, Begriffe

#### 5. Akma noktasının belirlenmesi

NBN 52014	Echantillonnage et analyse des produits du petrole: Point de troubleet point d'ecoulement limite -Monsterneming en ontleding van aardolieproducten: Troebelingspunt en vloeipunt
ASTM D 97-66	Standard test method for pour point of petroleum oils
TS 1233 ISO 3016	Petrol Ürünleri - Akma Noktası Tayini.

## A.2. KAYNAMA SICAKLIğI

### 1. YÖNTEM

Açıklanan yöntemlerin büyük çoğunluğu OECD'nin test dokümanına (1) dayanır. Temel prensipler (2) ve (3) no'lu kaynaklarda verilmiştir.

#### 1.1. Giriş

Buradaki yöntemler ve cihazlar, sıvılara ve kaynama sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda kimyasal reaksiyona girmeyen (örneğin kendi kendine oksitlenmesi, yeniden düzenlenme, bozunma vs.) düşük sıcaklıklarda eriyen maddelere uygulanır. Yöntemler, saf ve saf olmayan sıvı maddelere uygulanabilir.

Termal analiz ve fotoselle tayin yapılan yöntemlere önem verilmektedir. Çünkü bu yöntemler kaynama sıcaklığı gibi erime sıcaklığının da saptanmasına izin verir. Daha önemlisi ölçümler otomatik olarak gerçekleştirilebilir.

'Dinamik yöntem'in aynı zamanda buhar basıncını da ölçebilmesi gibi bir avantajı vardır ve kaynama sıcaklığını normal basınçla (101,325 kPa) doğrulama gereksinimi yoktur çünkü ölçümler sırasında basınç bir manostat vasıtasıyla ayarlanabilir.

Açıklamalar:

Safsızlıkların kaynama sıcaklığının belirlenmesindeki etkisi rol daha çok safsızlığın doğası ile ilgilidir. Numunenin içerisinde test sonuçlarını etkileyebilecek olan uçucu safsızlıklar olduğu zaman madde saflaştırılabilir.

#### 1.2. Tanımlar ve birimler

Bir sıvının normal kaynama sıcaklığı, buhar basıncı 101,325 kPa olduğunda ölçülen sıcaklık olarak tanımlanır.

Kaynama sıcaklığı normal atmosferik basınç altında ölçülmediyse, buhar basıncının sıcaklığa bağlılığı, Clausius-Clapeyron eşitliğiyle tanımlanabilir:

$$\text{Log}p = \frac{\Delta H_v}{2,3RT} + \text{sabit}$$

Burada:

p = maddenin pascal cinsinden buhar basıncı

$\Delta H_v$  = Jmol<sup>-1</sup> biriminde maddenin buharlaşma ısısı

R = evrensel molar gaz sabiti = 8,314 Jmol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>

T = K cinsinden termodinamik sıcaklık

Kaynama sıcaklığı ölçüm esnasındaki ortam basıncı dikkate alınarak belirtilir.

#### *Çevrimler*

Basınç (birimler: kPa)

100 kPa = 1 bar = 0,1 Mpa  
(‘bar’ hala kullanılmaktadır ancak tavsiye edilmemektedir)

133 Pa = 1 mm Hg = 1 Tor  
(‘mm Hg’ ve ‘Tor’ birimlerin kullanılmasına izin verilmemektedir).

1 atm = standard atmosfer = 101 325 Pa  
(‘atm’ biriminin kullanılmasına izin verilmemektedir)

Sıcaklık (birimler: K)

$t = T - 273,15$

t: Celsius sıcaklığı, derece Celcius (°C)

T: Termodinamik sıcaklık, Kelvin (K)

#### 1.3. Referans maddeler

Yeni bir maddenin incelendiği her durumda referans maddelerin kullanılmasına gerek yoktur. Yöntemin performansını (verimliliğini) zaman zaman kontrol etmek amacıyla kullanıcılar ve diğer yöntemlerin sonuçlarıyla karşılaştırma yapılmasına olanak sağlarlar.

Bazı kalibrasyon maddeleri ekte listelenmiş yöntemlerde bulunabilir.

#### 1.4. Test yönteminin ilkesi

Kaynama sıcaklığının (kaynama aralığı) tayini için kullanılan yöntemlerden beş tanesi kaynama sıcaklığının ölçümüne ve iki tanesi de termal analize dayanır.

##### 1.4.1. Ebuliyometre ile tayin

Ebuliyometreler, orjinal olarak kaynama sıcaklığı yükselmelerinden molekül ağırlığı tayini için geliştirilmişlerdir. Bununla birlikte, bu cihazlar, kaynama sıcaklığının kesin belirlenmesinde kullanılmak üzere uygundur. ASTM D 1120-72’de (bakınız Ek-1) çok basit bir düzenek tarif edilmiştir. Sıvı, bu cihazın içerisinde atmosferik basınca eşdeğer koşullar altında kaynayana kadar ısıtılır.

##### 1.4.2. Dinamik yöntem

Bu yöntem, kaynama sırasında geri akış sıvısının içine yerleştirilmiş uygun bir termometre vasıtasıyla buharın yoğunlaşma ısısının ölçümlerini içerir.

#### 1.4.3. Kaynama sıcaklığı için damıtma metodu

Bu yöntem, sıvıların damıtılmasını, buhar yoğunlaşma ısısının ölçümü ve damıtılmış miktarın belirlenmesini içerir.

#### 1.4.4. Siwoloboff yöntemi.

Örnek, ısı banyosuna yerleştirilen örnek tüpünde ısıtılır. Alt tarafında hava kabarcığı olan kapatılmış kapiler, örneğe daldırılır.

#### 1.4.5. Fotoselle tayin

Swioloboff yöntemi takip edilerek, örnekten yukarı doğru çıkan kabarcıkları sayan otomatik foto-elektrik ölçüm yapılır.

#### 1.4.6. Türevsel termal analiz

Bu teknik, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak, madde ve referans madde arasındaki sıcaklık farklarını kaydeder. Madde ve referans madde aynı kontrollü sıcaklık programına tabidirler. Numunede entalpi değişikliği gibi geçişler söz konusu olduğunda, bu değişiklik sıcaklık değerlerinin taban çizgisinden endotermik sapma (kaynama) olarak belirlenir.

#### 1.4.7. Diferansiyel tarama kalorimetresi

Bu teknik, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak, maddeye ve referans maddeye giren enerji farkını kaydeder. Madde ve referans madde aynı kontrollü sıcaklık programına tabidirler. Bu enerji, madde ve referans madde arasındaki sıfır sıcaklık farkını oluşturmak için gerekli enerjidir. Numunede entalpi değişikliği gibi geçişler söz konusu olduğunda, bu değişiklik ısı akışı değerlerinin taban çizgisinden endotermik sapma (kaynama) olarak belirlenir.

### 1.5. Kalite kriterleri

Kaynama sıcaklığı/kaynama aralığının tayini için kullanılan farklı yöntemlerin uygulanabilirlik ve doğrulukları Tablo-1 de listelenmiştir.



TABLO 1: YÖNTEMLERİN KARŞILAŞTIRILMASI

Ölçüm yöntemi	Tahmin edilen doğruluğu	Mevcut standardı
Ebulliyometre	$\pm 1,4$ K (373 K kadar) <sup>(1)(2)</sup> $\pm 2,5$ K (600 K kadar) <sup>(1)(2)</sup>	ASTM D 1120-72 (*)
Dinamik yöntem	$\pm 0,5$ K(600K kadar) <sup>(2)</sup>	
Damıtma işlemi (kaynama aralığı)	$\pm 0,5$ K(600K kadar)	TS ISO 918, DIN 53171, BS4591/71
Siwoloboff göre	$\pm 2$ K(600K kadar) <sup>(2)</sup>	
Fotoselle tayin	$\pm 0,3$ K(373K kadar) <sup>(2)</sup>	
Türevsel Termal Kalorimetri	$\pm 0,5$ K(600K kadar) $\pm 2,0$ K(1273K kadar)	ASTM E 537-76
Türevsel Tarama Kalorimetrisi	$\pm 0,5$ K(600K kadar) $\pm 2,0$ K(1273K kadar)	ASTM E 537-76

(1) Bu doğruluk oranı sadece ASTM D 1120-72'de tarif edilenler gibi olan basit aygıtlar için geçerlidir. Daha gelişmiş ebulliyometre cihazları ile geliştirilebilir.

(2) Sadece saf maddeler için geçerlidir. Başka durumlarda kullanılması için test edilmesi gereklidir.

#### 1.6. Test yönteminin tanımlanması

Bazı test yöntemlerinin işlemleri, ulusal ve uluslararası standartlarla tarif edilmiştir.(bakınız Ek-I)

##### 1.6.1. Ebulliyometre

Bakınız Ek-I.

##### 1.6.2. Dinamik yöntem

Buhar basıncının belirlenmesi için test metodu A.4'e bakınız

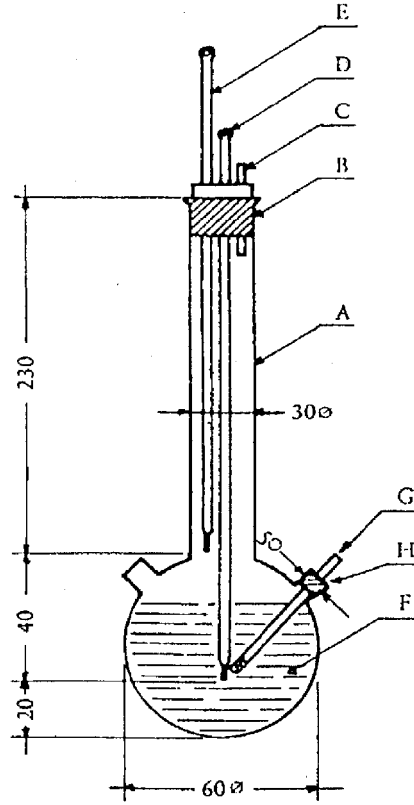
101,325kPa basınç uygulaması ile elde edilen kaynama sıcaklığı kaydedilir.

##### 1.6.3. Damıtma işlemi (kaynama aralığı)

Bakınız Ek-I.

##### 1.6.4. Siwoloboff yöntemi

Numune yaklaşık 5 mm (şekil 1) çapındaki bir test tüpünün içerisinde bir erime sıcaklığı düzeneğine konularak ısıtılır. Şekil 1, standart bir erime ve kaynatma düzeneğinin örneğini göstermektedir (JIS K 0064) (camdan yapılmış, bütün ölçüleri milimetre cinsinden).



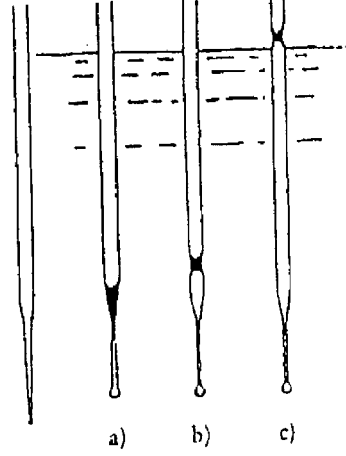
Şekil 1

- A: Ölçüm kabı  
B: Tıpa  
C: Havalandırma tüpü  
D: Termometre  
E: Yardımcı termometre  
F: Banyo sıvısı  
G: Dış çapı en fazla 5 mm olan ve içinde; yaklaşık 100 mm uzunlukta ve yaklaşık 1 mm iç çapında olan ve kalınlığı yaklaşık 0,2 ile 0,3 mm bir kılcal tüp olan örnek tüpü  
H: Kenar tüpü

Alt ucunun 1 cm üstünden kapatılmış olan kılcal tüp, numune tüpünün içine yerleştirilir. Test maddesi kılcal tüp içine doldurulduğunda kapatılmış kısımla birlikte sıvının altında olmalıdır. İçinde kaynama kılcal tüpü bulunan test tüpü bir kauçuk bantla yada kenar tüpünün yardımı ile termometreye sabitlenir (bakınız şekil 2).



Şekil 2  
Siwoloboff yöntemi



Şekil 3  
Düzenlenmiş ilke

Banyo sıvısı kaynama sıcaklığı göz önüne alınarak seçilir. 573K'ya kadar olan sıcaklıklarda silikon yağı kullanılabilir. Sıvı parafin sadece 473 K'ya kadar olan sıcaklıklarda kullanılabilir. Banyo sıvısının ısıtılması ilk olarak 3K/dak. olarak ayarlanmalıdır. Banyo sıvısı mutlaka karıştırılmalıdır. Tahmin edilen kaynama sıcaklığına yaklaşık 10K kaldığında, ısıtma 1K/dak. dan daha az yükselecek şekilde ayarlanmalıdır. Kaynama sıcaklığına ulaşıldığında, kabarcıklar hızla kaynama kılcalında belirmeye başlar.

Kaynama sıcaklığı, anlık soğumanın olduğu, sıra halindeki baloncukların kaybolduğu ve sıvının aniden kılcal içerisinde yükselmeye başladığı sıcaklıktır. Bu esnada çalışan termometrenin gösterdiği sıcaklık maddenin kaynama sıcaklığıdır.

Modifiye edilmiş prensipte (şekil 3), kaynama sıcaklığı erime sıcaklığı, ölçen kılcalla ölçülür. Kılcal 2 cm uzunluğa kadar dikkatlice uzatılır (a) ve içerisine küçük miktarda örnek emdirilir. Kılcalın açık ucu eritilerek kapatılır, böylece hava kabarcığı uca hapsedilir. Erime sıcaklığı düzeneği (b) ısıtılırken, hava baloncuğu büyür. Kaynama sıcaklığı, maddenin tıpasının banyo sıvısının yüzeyine ulaştığı sıcaklığı göstermektedir.

#### 1.6.5. Fotoselle tespit

Numune bir kılcal içerisinde ısıtılmış metal blokların arasına konularak ısıtılır.

Bir ışık demeti metal bloklarda açılmış uygun deliklerin içinden örnek sıvısının üzerinden geçerek hassas ayarlı fotosele gönderilir.

Numunenin sıcaklığı artarken, hava kabarcıkları kaynama kılcalından yükselmeye başlar. Kaynama noktasına ulaşıldığında ise kabarcık sayısı oldukça fazla miktarda artar.

Kabarcıklardaki bu artış ışığın yoğunluğunda değişikliğe neden olur, bu değişiklik fotosel tarafından kaydedilir ve metal bloğun içerisindeki sıcaklığı ölçen platin dirençli termometreye durma sinyali yollar.

Bu yöntem oldukça kullanışlıdır çünkü oda sıcaklığından, 253,15 K (- 20° C) ne kadar düşük sıcaklıklara, düzeneğe herhangi bir değişiklik yapılmadan kullanılabilir. Fakat bu cihazın soğuma banyosuna sokulması gereklidir.

#### 1.6.6. Termal analiz

##### 1.6.6.1. Türevsel termal analiz

Bakınız Ek-I.

##### 1.6.6.2. Türevsel taramal analiz

Bakınız Ek-I.

## 2. VERİLER

Normal basınçtan sapma durumlarında (maks.± 5kPa), kaynama sıcaklığı, aşağıda yer alan ve Sidney Young tarafından geliştirilmiş sayı-değer eşitliğinin kullanımı ile,  $T_n$ 'e normalize edilir;

$$T_n = T + (f_T \times \Delta p)$$

Burada:

$$\Delta p = (101,325 - p) \text{ [not edilen]}$$

$p$  = kPa cinsinden basınç

$f_T$  = kaynama sıcaklığının K/kPa cinsinden değişim hızı

$T$  = K cinsinden ölçülmüş kaynama sıcaklığı

$T_n$  = Kaynama sıcaklığının K cinsinden normal basınca düzeltilmiş hali

Sıcaklık-düzeltilme faktörleri,  $f_T$ , ve yaklaşımlarında kullanılan denklemler yukarıda bir çok bileşik için bahsedilen ulusal ve uluslararası standartlarda yer alır.

Örneğin, DIN 53171 yöntemi, boyalarda yer alan, çözücüler için aşağıda kabataslak belirtilmiş düzeltmelerinden bahsetmektedir.