



HİTİT ÜNİVERSİTESİ

Marka Şehir
Marka Üniversite

Uygarlığı Aydınlatan Bilgi Güneşi

ALETLİ ANALİZ YÖNTEMLERİ

UV-Görünür Bölge Moleküler Absorpsiyon Spektroskopisi

Yrd. Doç.Dr. Gökçe MEREY

GENEL BİLGİ

- Çözelti içindeki madde miktarını çözeltiden geçen veya çözeltinin tuttuğu ışık miktarından faydalanarak ölçme işlemine **fotometri**, bu tip ölçümde kullanılan cihazlara da **fotometre** denir.
- **Fotometrik ölçümde**, renksiz çözeltilerin konsantrasyonu da ölçülebilir.

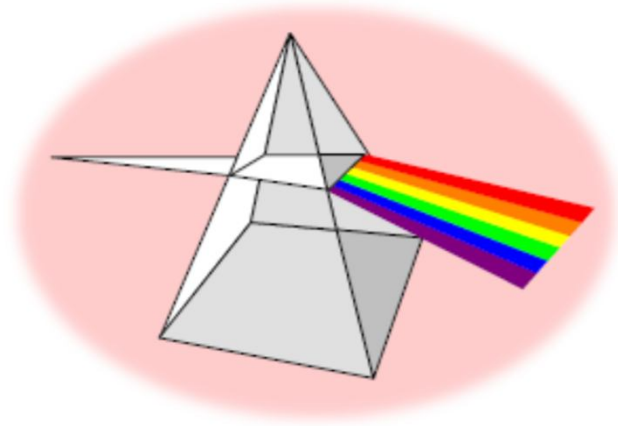
GENEL BİLGİ

- **Kolorimetre ya da Fotometre:**

Analiz edilen örnek üzerine ışık demetinin bir kısmını filtreler kullanarak ayıran ve gönderen aletlerdir

- **Spektrofotometre:**

Yarıklar ya da prizmalar aracılığı ile bu seçiciliği yapan aletlerdir.



- **Monokromatik ışık:**

Tek bir dalga boyuna sahip ışıktır. Gördüğümüz her rengin bir dalga boyu vardır.

UV-GÖRÜNÜR BÖLGE MOLEKÜLER ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ

- Anorganik, organik ve biyokimyasal maddelerin kalitatif ve kantitatif tayininde kullanılabilir.
- UV-GB bölgesi ışını kullanılır ve değerlik elektronları ile ilgilidir.

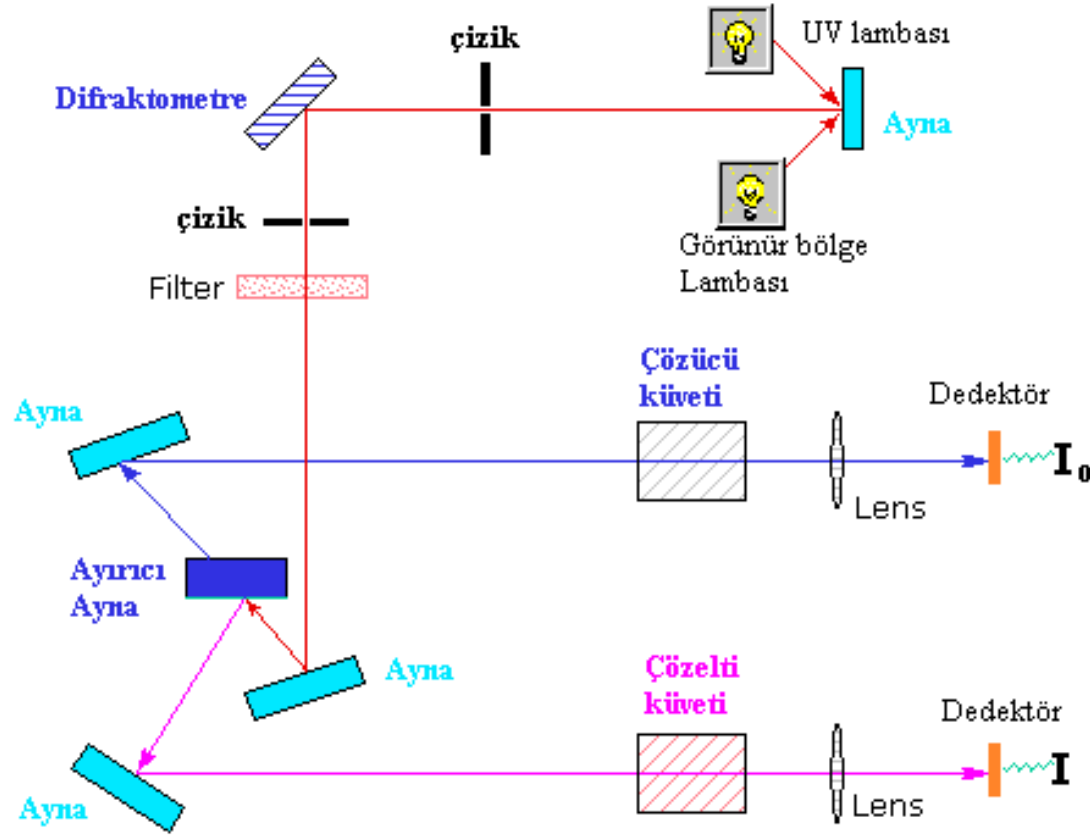
Prensibi: Lambert-Beer eşitliğine göre moleküllerin monokromatik ışınları absorplamasına dayanır.

ALET



Ana bileşenlere ek olarak spektrofotometrede ışığı toplamak, odaklamak, yansıtmak, iki demete bölmek, ve örnek üzerine belli bir şiddette göndermek amacıyla mercekler, aynalar, ışık bölücüleri, giriş ve çıkış aralıkları vardır.

ALET

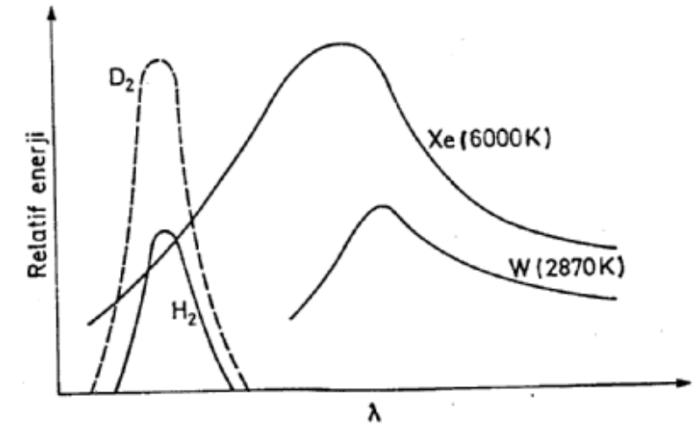


Küvet

Örnek, kullanılan dalga boyu bölgesinde ışığı geçiren maddeden yapılmış örnek kaplarına (küvet) konularak ışık yoluna yerleştirilir.

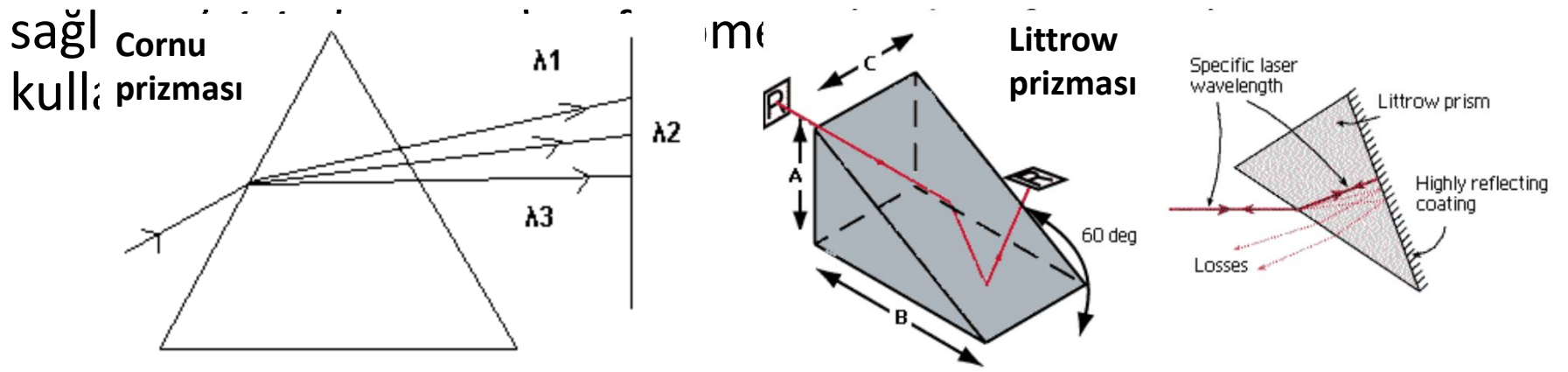
IŞIK KAYNAKLARI

- **Tungsten Flaman Lambası:** Görünür ve yakın IR bölgede (320-3000 nm) ışık yayar. Tungsten lambasının içinde bir miktar iyot veya brom buharı bulunursa lambanın ömrü artar ve bu lamba **tungsten-halojen lambası** olarak adlandırılır.
- **Hidrojen (H₂) ve Döteryum (D₂) Lambaları:** Ultraviyole bölgede en çok kullanılan lambalardır, 180-380 nm arasında ışık yayarlar. Daha pahalı ve daha uzun ömürlü olan D₂ lambasının yaydığı ışığın şiddeti H₂ lambasına göre çok daha fazladır.
- **Xe Ark Lambası:** UV-Görünür bölgenin tümünde (150-700 nm) kullanılacak şiddetli ve sürekli ışık kaynağıdır.
- **Civa Buhar Lambası:** Her iki bölgede ışımaya yapabilen bir ışık kaynağıdır; sürekli spektruma ek olarak kesikli hatlar da içerir.



MONOKROMATÖRLER

- Işık kaynağından gelen polikromatik (çok dalgaboylu) ışıktan tek bir dalga boyunda monokromatik ışık elde edilmesini gerçekleştiren düzeneklerdir.
- Monokromatör,
 - **Filtreli fotometrelerde** ışık filtresidir;
 - **Spektrofotometrelerde** ise ışık prizmasıdır.
- Örnek üzerine gönderilen ışığın daha monokromatik olmasını



IŞIK FİLTRELERİ

- **IŞık filtreleri**, camdan yapılmış ve uygun boylarla boyanmıŐ filtrelerdir. Portatif olup kullanıcı istediği zaman uygun dalga boyundaki filtreyi cihaza takar. Filtrelerin üzerinde geğirdikleri dalga boyu yazılıdır. Filtrenin rengi, ölçüm yapılacak çözeltilinin rengine göre seçilir; örneğin, mavi ışığı tutan (sarı) bir maddenin ölçümünde sadece mavi ışığı geÇiren filtre kullanılır.

IŞIK PRİZMALARI

- **IŐik prizmaları,** cam veya kuartz olabilir. Özellikle düşük UV ışınları iyi geçirmediğinden cam prizma görünür bölge için uygundur. Kuartz prizmalar ise hem UV ışınlarını iyi geçirir, hem de görünür ışık ve IR'e yakın bölgelerde çalışmaya elverişlidir. Kuartz prizmalar pahalı spektrofotometrelerde bulunur.

DEDEKTÖRLER

Işık şiddetini ölçen düzeneklerdir. UV görünür bölgede kullanılabilen 3 tür dedektör vardır.

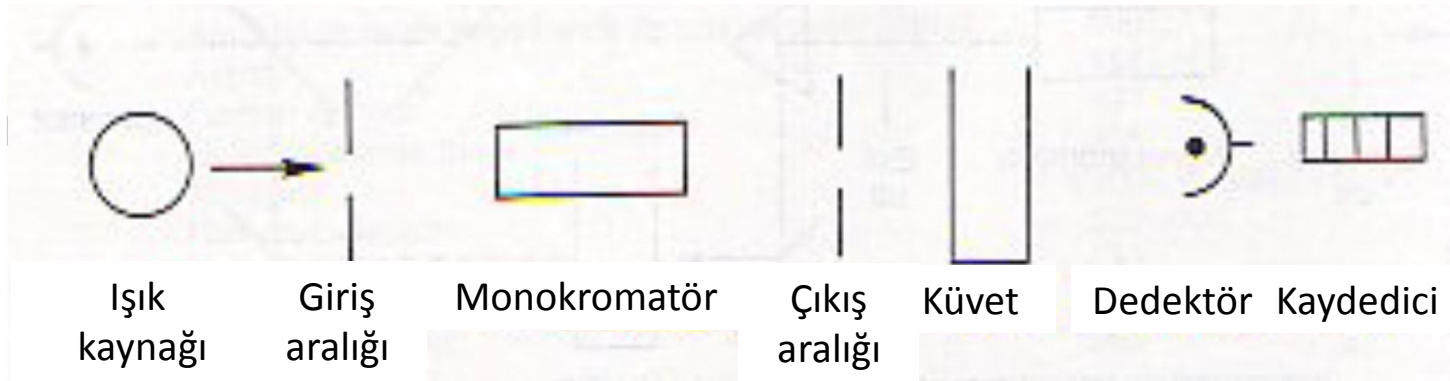
- **Fotovoltaik Dedektör:** Işık Se veya Si gibi bir yarıiletken tarafından absorplandığında iletkenlik bandına geçen e^- lar nedeniyle bu yarıiletkenle temasta olan bir metal filmi (Ag) arasında bir gerilim farkı oluşur.
- **Fototüp:** Alkali metal oksit filmlerden yapılan fotokatodlar üzerine düşen fotonlar bu yüzeyden e^- koparır ve e^- lar bir anotta toplanarak elektrik akımına çevrilir.
- **Fotoçoğaltıcı Tüp:** Fotokatod yüzeyinden foton çarpması ile fırlatılan e^- lar dinot denilen yüzeylere doğru elektriksel alanda hızlandırılır ve dinoda çarpan her e^- dinot yüzeyinden 3-5 e^- daha koparır. Böylece sayıları giderek artan e^- lar sonunda bir anotta toplanarak elektrik akımına çevrilir. Bu dedektörlerin duyarlı oldukları λ aralığı da farklıdır.

TEK IŞIK YOLLU SPEKTROFOTOMETRELER

Tek ışık yollu spektrofotometrede bileşenlerin tümü aynı ışık yoluna yerleştirilmiştir. Kaynaktan çıkan ışık, mercekte toplanarak monokromatöre gider, oradan da örnekle etkileştikten sonra uygun

okunu

rede



TEK IŞIK YOLLU SPEKTROFOTOMETRELER

Böyle bir cihazın başlıca 3 ayar düğmesi vardır.

- Optik ağı veya prizmayı mekanik olarak döndürebilen düğme,
- Işık yolunu tamamen kapatarak galvanometrede sıfır geçirgenlik ayarını yapan düğme,
- Işığın geçtiği aralığın enini değiştiren düğme.

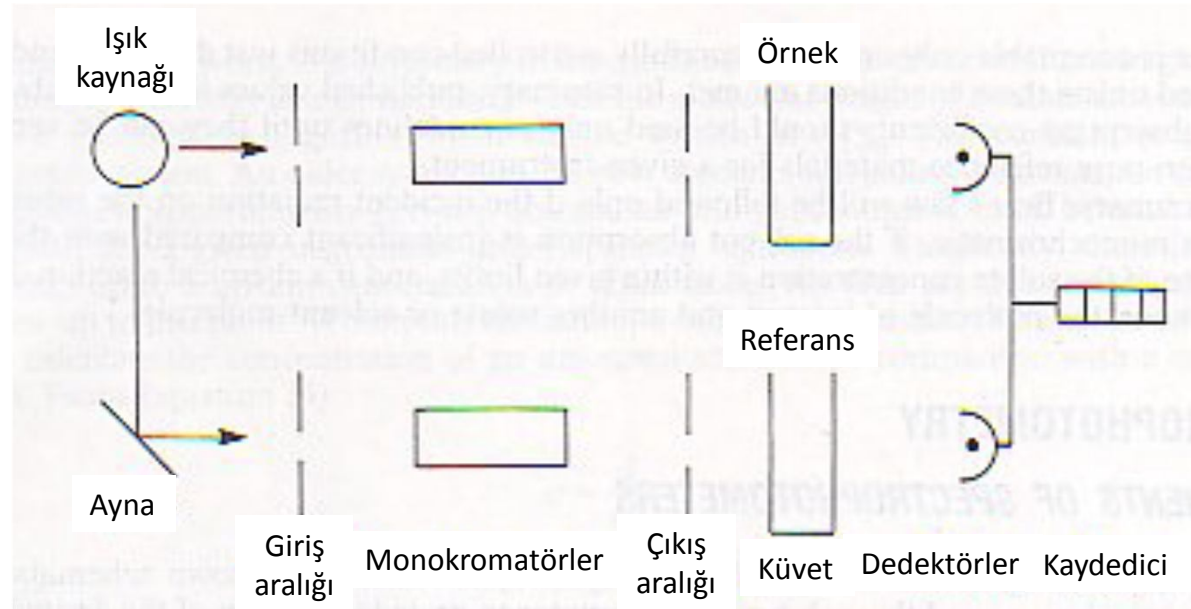
Bu ayarlar her dalga boyunda yeniden yapılmalıdır.

$$I / I_0 = T = 10^{-\epsilon bc} \quad A = \log T = -\epsilon bc \quad \text{eşitliğinde;}$$

T-C ilişkisi logaritmik olduğundan T'de yapılacak bir hata (ΔT), c

ÇİFT IŞIK YOLLU SPEKTROFOTOMETRELER

- Monokromatörden çıkan ışık, eşit şiddette iki demete bölünerek biri örneğe diğeri sadece çözücünün bulunduğu kaba gönderilir. İkiye ayrılan ışık, iki ayrı dedektörle algılanır ve dedektörlerde oluşan sinyallerin oranı ölçülür. Böylece örnekteki geçirgenlik değeri sürekli olarak çözücününki ile karşılaştırılmış olur. Burada iki dedektörün tam uyumlu olması, yani eşit şiddetteki ışık ile aynı sinyali oluşturması gerekir



ÇİFT DALGA BOYLU SPEKTROFOTOMETRELER

- **Çift ışık yollu spektrofotometrelerin** bir başka türü çift dalga boylu spektrofotometrelerdir. **Çift dalga boylu spektrofotometrelerde** iki farklı monokromatör vardır; iki farklı dalga boyundaki ışık, dönen bir ışık bölücü yardımıyla örnekle art arda etkileştirilir.
- Bulanık çözeltilerde dalga boylarından biri çözeltideki maddenin absorplayacağı, diğeri ise absorplamayacağı değerlere ayarlanır. Bulanıklıktan dolayı her iki dalga boyunda aynı miktarda ışık kaybı

ANALİTİK UYGULAMALAR

- **Nitel Analiz:**

Organik maddelerin UV-Görünür bölge ışınlarını absorplamasıyla e^- geçişleri genellikle σ , π ve n elektronlarında olur. 185 nm'den büyük dalgaboyu (λ) bölgesinde absorpsiyon yapan fonksiyonel gruplara *kromofor* denir.

Bir bileşikte kromofor grup olup olmadığının analizi UV-GB Spektroskopisi ile yapılabilir fakat tercih edilen bir yöntem değildir.

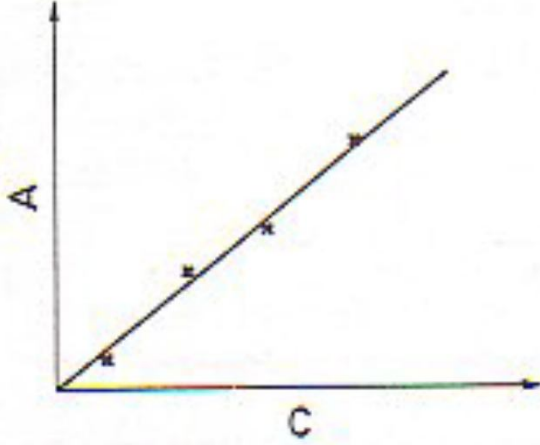
ANALİTİK UYGULAMALAR

- **Nicel Analiz:**

Analizi yapılacak bileşenin veya ondan türetilen bileşiğin maksimum absorpsiyon yaptığı λ seçilerek (ayrıca örnekte bulunan diğer bileşenlerin absorpsiyon yapmadığı λ), analizi yapılacak bileşenin farklı derişimlerdeki standart çözeltilerinin bu λ 'da absorbansları ölçülür. Böylece çizilen konsantrasyon (c) - Absorbans (A) grafiğine *kalibrasyon grafiği (veya çalışma grafiği)* denir. Elde edilen doğruya da *kalibrasyon doğrusu* denir.

ANALİTİK UYGULAMALAR

- **Nicel Analiz:**



Nicel analiz, kalibrasyon doğrusunun doğrusal olduğu bölgede yapılır. Derişimi bilinmeyen örneğin A değeri ölçülür ve kalibrasyon doğrusunda bu değere karşılık gelen derişim saptanır.

Molar absorpsiyon katsayısının (ϵ) değerinin bilindiği durumlarda, Lambert-Beer eşitliğinin analizde doğrudan kullanılmasında mümkündür.

$$\text{Absorbans (A)} = \epsilon \cdot c \cdot l$$

ϵ = molar absorpsiyon katsayısı (birimi L / mol.cm)
 c = konsantrasyon (birimi mol / L)
 l = ışığın yolu (b olarak da gösterilebilir, birimi cm'dir, belirtilmemişse değer olarak 1 cm alınır)