



HİTİT ÜNİVERSİTESİ

Marka Şehir
Marka Üniversite

Uygarlığı Aydınlatan Bilgi Güneşi

ALETLİ ANALİZ YÖNTEMLERİ

Spektroskopiye Giriş

Yrd. Doç. Dr. Gökçe MEREY

SPEKTROSKOPİ

- Işın-madde etkileşmesini inceleyen bilim dalına **spektroskopi** denir.
- **Spektroskopi**, Bir örnekteki atom, molekül veya iyonların bir enerji düzeyinden diğerine geçişleri sırasında absorplanan veya yayılan elektromanyetik ışımının ölçülmesi ve değerlendirilmesi şeklinde de sınıflandırılmaktadır.
- En geniş tanımıyla **spektroskopi**, yüklü ve yüksüz taneciklerle maddenin etkileşmesi sonucu meydana gelen olayların

TANIMLAR

Dalganın ilerleme yönüne dik olarak çizilen elektriksel alan vektörlerinden ayrı, bu vektörlere dik yönde oluşan manyetik alan vektörleri de vardır.

- **Dalgaboyu (λ):** Işık dalgasının ard arda gelen maximum veya minimumları arasındaki doğrusal uzaklıktır ve birimi uzaklık birimidir. (cm, nm)
- **Frekans (ν):** Belirli bir noktadan birim zamanda geçen dalga sayısı olup, birimi (s-1) dir ve Hertz (Hz) olarak tanımlanır. ν ortama bağlı olmayıp, ışımının kaynağına bağlıdır.
- **Foto elektrik olay:** Metal yüzeyinden ışıma ile elektronların koparılması olayıdır.
- **Absorpsiyon (Soğurma):** Işıma enerjisinin madde tarafından tutulmasıdır.

ELEKTROMANYETİK IŞIAMA

- Elektromanyetik ışımada, uzayda çok büyük bir hızla hareket eden enerji türüdür. Türleri arasında;
 - ✓ Görünür ışık,
 - ✓ Isı şeklinde algılanan infrared (kırmızı ötesi) ışınları,
 - ✓ X-ışınları ve
 - ✓ Radyo dalgaları sayılabilir.
- Işık, dalga ve tanecik özellikleriyle tanımlanmaktadır.

ELEKTROMANYETİK İŞIMA

DALGA
ÖZELLİĞİ

Yansıma
(Refleksiyon)

Kırınım
(Difraksiyon)

TANECİK
ÖZELLİĞİ

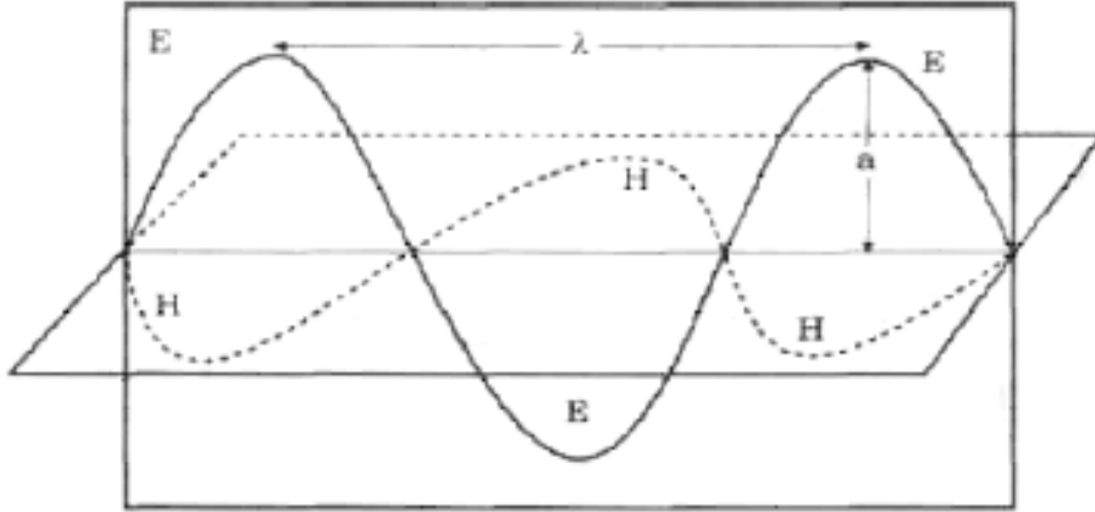
Yansıma
(Refleksiyon)
Kırınım
(Difraksiyon)

Absorpsiyon
Emilim (Emisyon)
Güçlenme

Emisyon
Yayınlanma
Yayınlanma

IŞIMANIN DALGA ÖZELLİĞİ

- Işığın dalga özelliği ışımının interferans (girişim) ve difraksiyon (kırınım) gibi davranışlarını açıklayabilmektedir.



Işığın yayılma hızı,

$$c = \lambda \times \nu$$

λ : Işığın dalga boyu

ν : Işığın frekansı, 1/s (Hertz)

Elektromanyetik dalga: Dalganın elektrik vektörü, **E**; manyetik vektörü **H**.
Bu iki vektör birbirine ve yayılma yönüne diktir.

IŞIMANIN TANECİK ÖZELLİĞİ

- Fotoelektrik olay, absorpsiyon ve emisyon (yayıma) olaylarını açıklamak için, ışığın dalga özelliği yetersiz kalır ve **tanecik özelliği** tanımlanmıştır. Buna göre elektromanyetik ışıma enerji taşıyan ve **foton** denilen taneciklerden oluşmuştur.
- Kuantum teori (1900 Max Planck):

$$E = h \times \nu = h \times c / \lambda$$

h = Planck sabiti = 6.626×10^{-34} J.s

IŞIK HIZI ve BİRİMLER

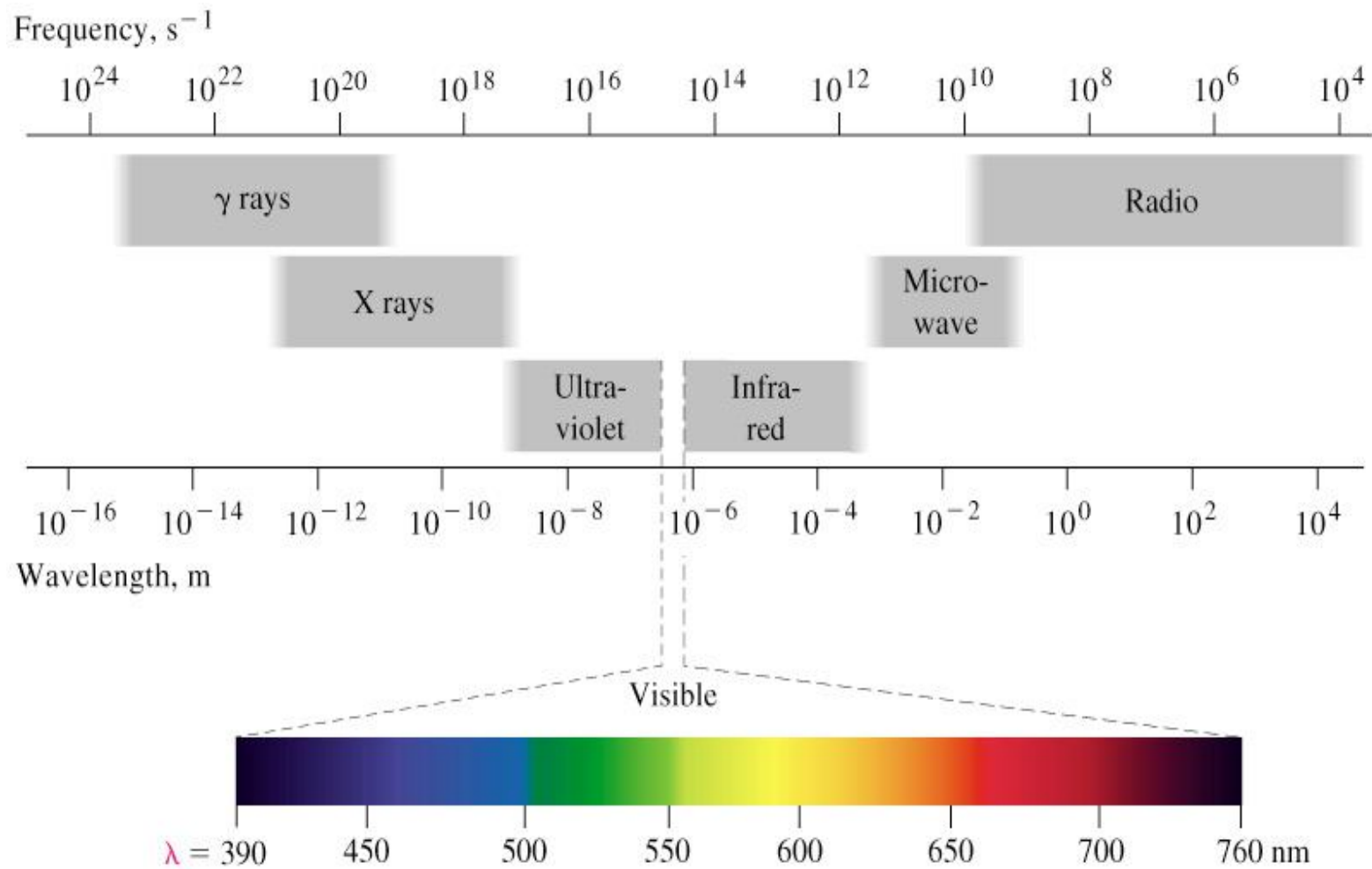
- Işığın boşluktaki hızı yaklaşık **$2.99792 \times 10^8 \text{m/s}$** dir.
- Işığın havadaki hızı da boşluktaki hızına çok yakındır ve her iki ortamdaki hızı **$3.00 \times 10^8 \text{m/s}$** olarak yuvarlatılır.

Birim	Sembol	(m)
Angstrom	Å	10^{-10}
Nanometre	nm	10^{-9}
Micrometre	µm	10^{-6}
Millimetre	mm	10^{-3}
Santimetre	cm	10^{-2}
Metre	m	1

ÖRNEK

- Manyetik Rezonans Görüntüleme tıpta tanı için etkin olarak kullanılan bir cihazdır. Hastanelerdeki görüntüleyiciler $7,50 \times 10^8$ nm dalga boyunda çalıştığına göre, buna karşılık gelen
 - a) Frekansı MHz biriminde ($1 \text{ MHz} = 10^6 \text{ Hz}$)
 - b) Enerjiyi joule/foton cinsinden

ELEKTROMANYETİK SPEKTRUM



Elektromanyetik spektrum

<i>Işıma türü</i>	<i>Dalgaboyu</i>	<i>Etkileşim</i>
Gama Işınları	$< 0.1 \text{ \AA}$	Nükleer
X ışınları	$0.1-100 \text{ \AA}$	İç kabuk elektronları
Vakum UV	10-180 nm	Elektronik geçişer Dış kabuk elektronları
UV	180-380 nm	
Görünür Bölge	380-780 nm	
Infrared	0.78-300 μ m	Bağ elektronları moleküler titreşim
Mikrodalga	0.75-3.75mm	Moleküler dönme elektron spini
Radyo	3cm-10m	Çekirdek spini

ELEKTROMANYETİK IŞIMA-MADDE ETKİLEŞİMLERİ

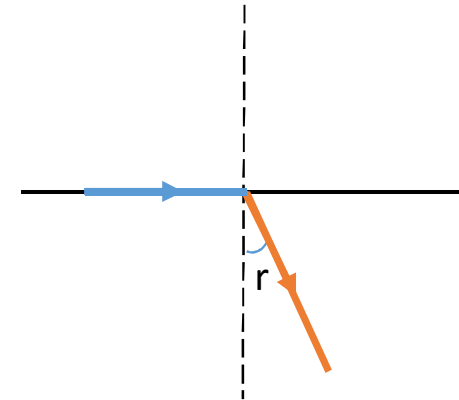
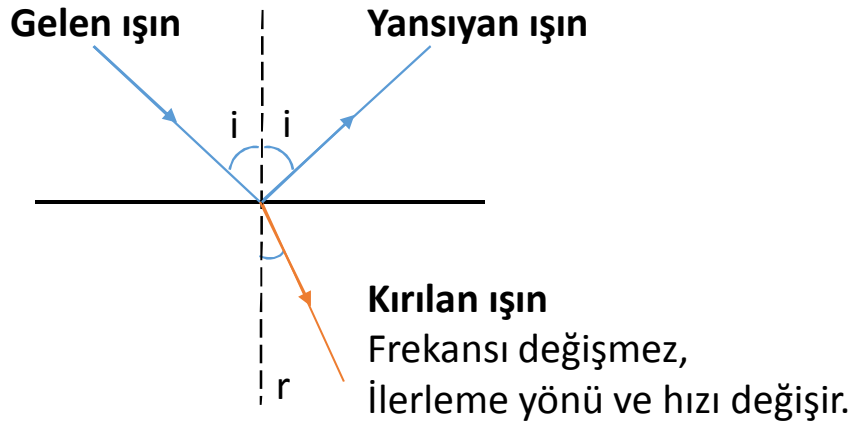
- Işımanın kırılması ve yansımaları
- Işımanın saçılması
- Işımanın polarizasyonu
- Işımanın absorpsiyonu ve emisyonu

Işının Kırılması ve Yansıması

Işıma bir ortamdan ikinci bir ortama geçtiğinde kısmen yansır, kısmen de ikinci ortama geçer.

Işık demetinin bir ortamdan yoğunluğu farklı başka bir ortama geçerken yön değiştirmesine **kırılma (refraksiyon)** adı verilir.

Kritik açının ölçülmesiyle her madde için farklı **kırılma indisi** belirlenmiştir.



Kırılma İndisi ve Refraktometri

Bir maddenin **kırılma indisi** ışığın boşluktaki hızının o maddenin içindeki efektif gözlenen hızına oranıdır. Işımanın herhangi bir ortamdaki yayılma hızı, ortamın kırılma indisine bağlıdır.

Kırılma indisi (n):

$$n = c / v$$

c = ışık hızı

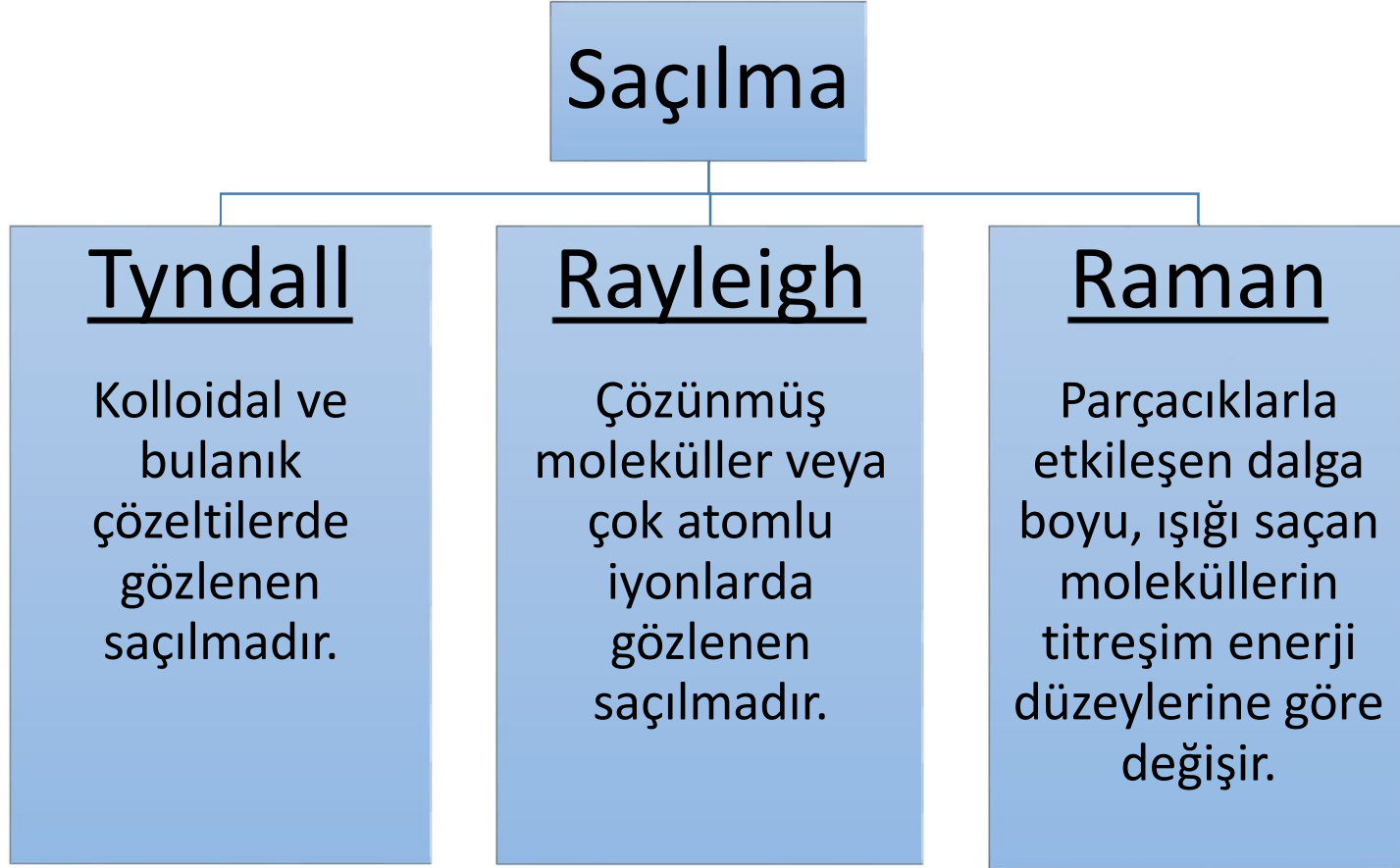
v = ışığın madde içindeki hızı

Refraktometri:

Kırılma indisinin ölçülmesine dayanır. Maddelerin kırılma indisi değerleri, maddenin nitel analizinde, saflık derecesinin belirlenmesinde ve karışımların nicel analizinde kullanılır.

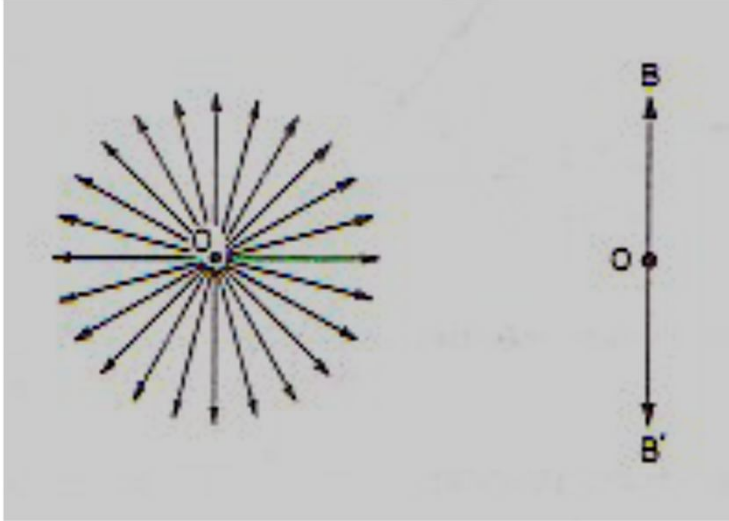
Işığın Saçılması

Fotonun numunedeki parçacıklara çarparak yön değiştirmesidir.



Işığın Polarizasyonu

Işık dalgası, genelde her düzlemde ilerleyen dalgaların karışımıdır. Tek bir düzlemde ilerleyen ışığa **polarize ışık** denir.

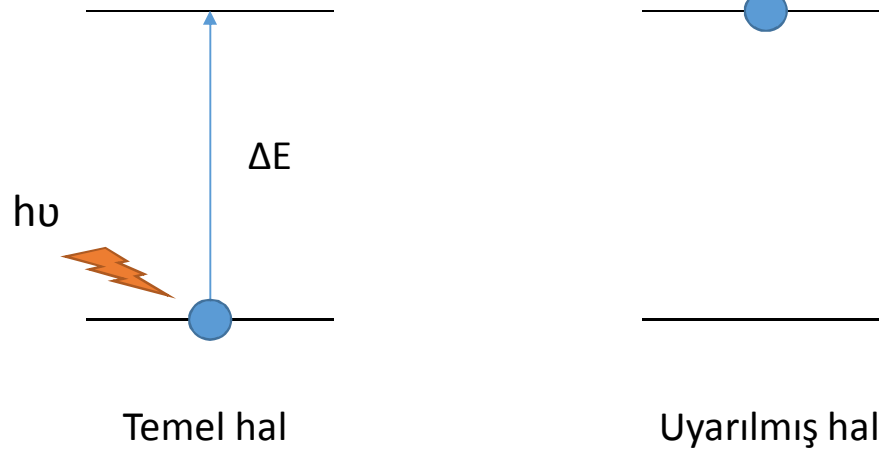


Düzlemsel polarize ışık ile asimetric ve ışığı absorplamayan maddeler etkileştiği zaman, polarize ışığın düzlemi sağa (+) veya sola (-) açı değiştirir.

Işığın Absorpsiyonu ve Emisyonu

Atomlar, elektron konfigürasyonuna ve dış elektronların belirli enerji düzeyleri arasındaki geçişlerine bağlı olarak belirli bir potansiyel enerji düzeyinde bulunabilirler.

Elektronların bir enerji düzeyinden diğerine geçişleriyle **atomik spektrumlar** oluşur.



Işığın Absorpsiyonu ve Emisyonu

Absorpsiyon:

Elektromanyetik ışımının, temel halden uyarılmış hale geçerken absorbe edilmesi (soğurulması) olayıdır. Bu geçişlerle ilgili olarak söz konusu atomun **atomik absorpsiyon spektrumu** elde edilir.

Emisyon:

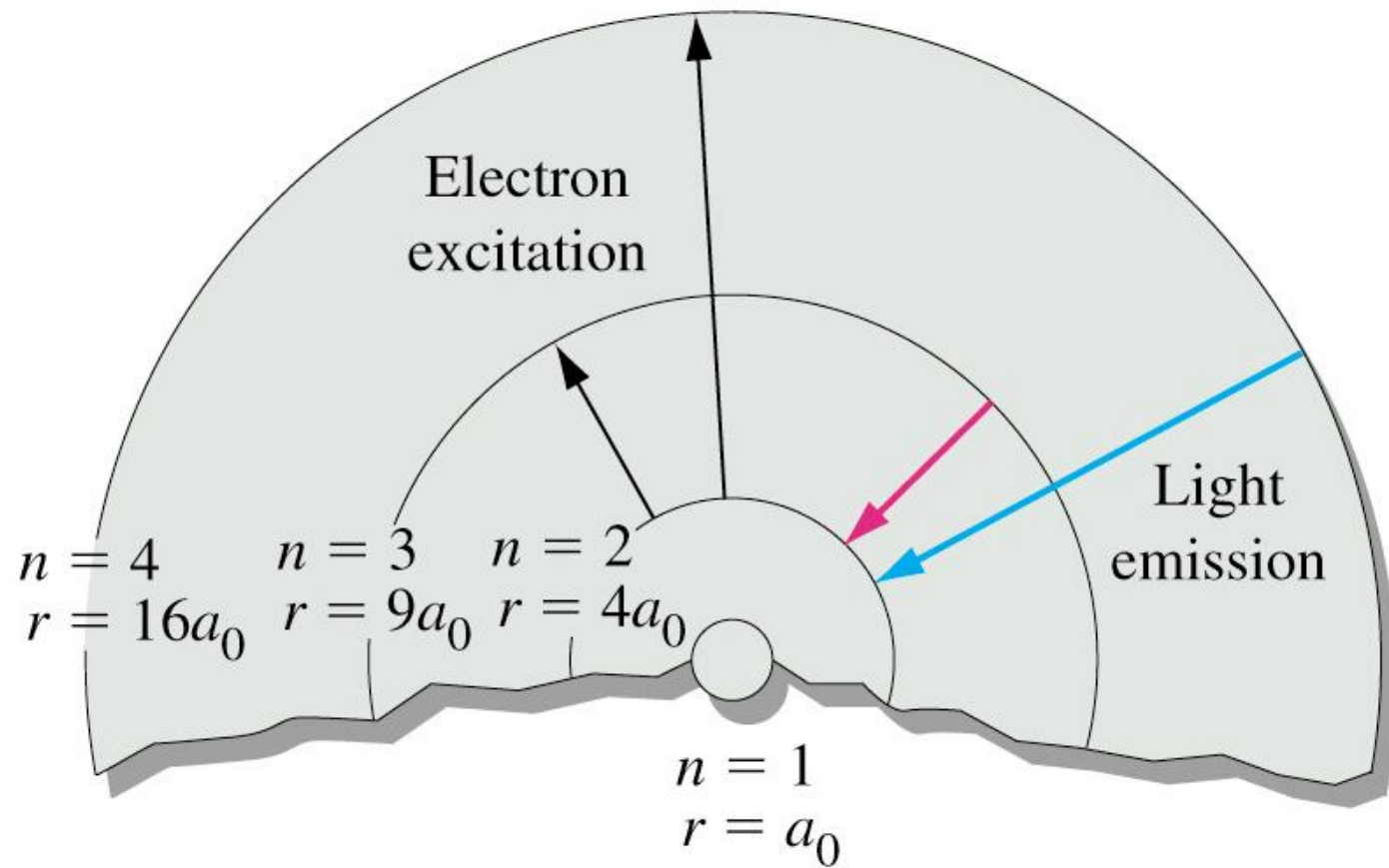
Elektromanyetik ışımayı absorbe ederek, temel halden uyarılmış hale geçen atomların tekrar temel hale dönerken ışıma enerjisi yaymalarıdır. Yayılan ışıma enerjisi ultraviyole veya görünür bölge sınırları içindedir. Her atom için **atomik emisyon spektrumu** elde edilir.

Işığın Absorpsiyonu ve Emisyonu

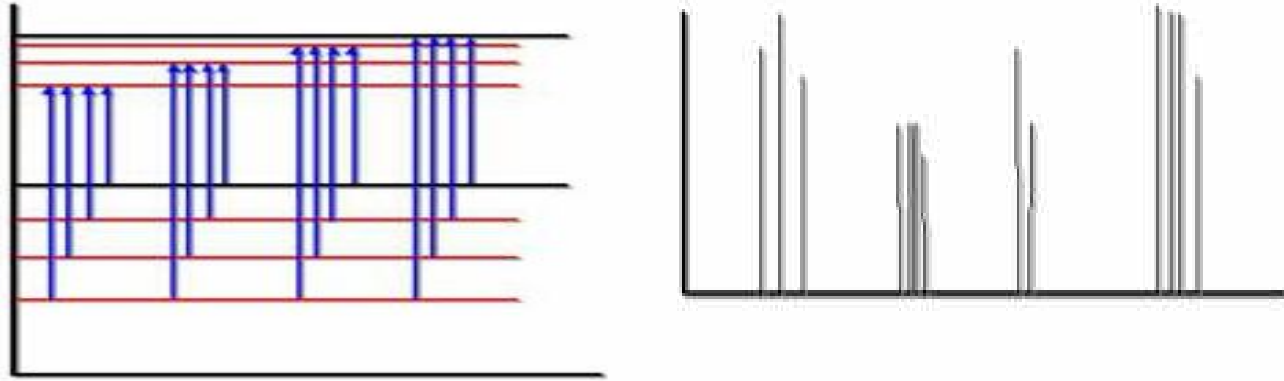
Atomlarda olduğu gibi moleküller de uygun enerjideki fotonlarla etkileştiklerinde bu fotonları absorplayarak uyarılmış hale geçerler (**Moleküler Absorpsiyon**)

Uyarılmış moleküller, bu kararsız durumdan fazla enerjilerini yayarak kurtulurlar (**Moleküler Emisyon**)

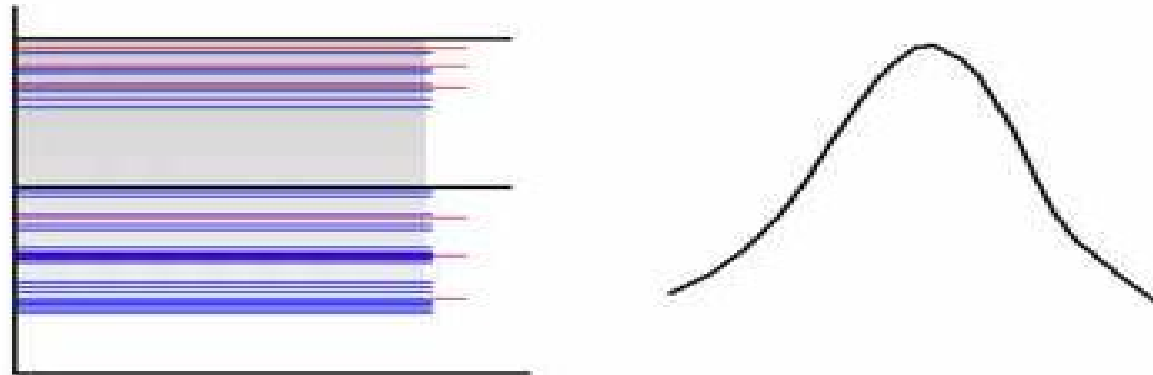
Bu şekilde atomik spektrumlardan daha karmaşık olan **moleküler spektrumlar** elde edilir.



Atomik absorpsiyon (kesikli hat spektrumu)



Moleküler absorpsiyon (sürekli hat spektrumu)



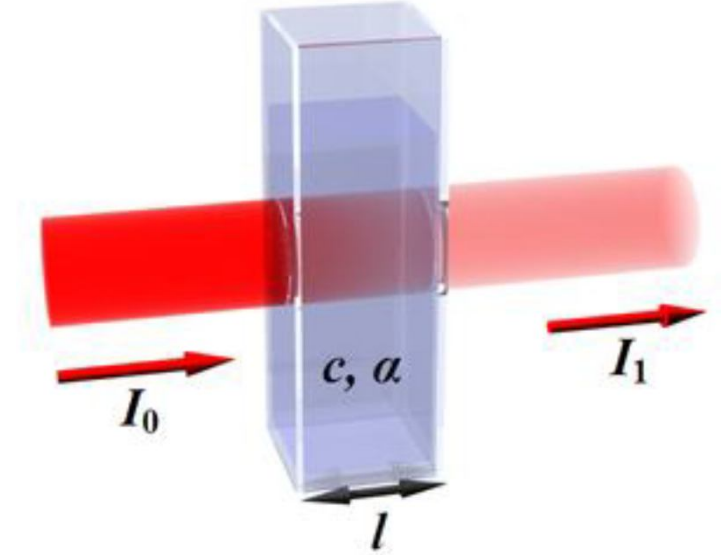
Absorbans Ölçümü

Geçirgenlik (T), gelen ışının şiddetinin numuneden geçen ışının şiddetine oranıdır.

$$T = I_1 / I_0$$

Absorbans (A), gelen ışının şiddetindeki azalmadır.

$$A = -\log T \quad \text{veya} \quad A = \log (1/T)$$



LAMBERT-BEER KANUNU

Absorpsiyon yapan bir türün konsantrasyonu ile absorbans değeri arasındaki ilişkiyi gösterir.

$$A = \epsilon b c$$

ϵ : absorpsiyon katsayısı
 b : ışının ortam içinde kat ettiği yol
 c : konsantrasyon

SORULAR

- 1) 400nm de %89 geçirgenliğe sahip maddenin absorpsiyonunu hesaplayınız.
- 2) 530nm de 4,50mg/l konsantrasyona sahip renkli maddenin absorbansı 2cm lik kapta 0.30 olarak ölçüldüğüne göre bu maddenin bu dalgaboyundaki absorpsiyon katsayısını hesaplayınız (Ölçülen madde için $M_a = 225 \text{ g/mol}$).
- 3) Konsantrasyonu bilinmeyen MnO_4^- çözeltisinin absorbansı 525nm de 0.50 olarak ölçülmüştür. Konsantrasyonu $1 \times 10^{-4} \text{ M}$ olan bir başka MnO_4^- çözeltisi aynı şartlarda 0.20 absorbans verdiği göre ilk çözeltinin konsantrasyonunu hesaplayınız.