

ALETLİ (ENSTRÜMENTAL) ANALİZ

Işıma ve Özellikleri-2

Hazırlayan:

Prof.Dr. Hüseyin ÇELİKKAN

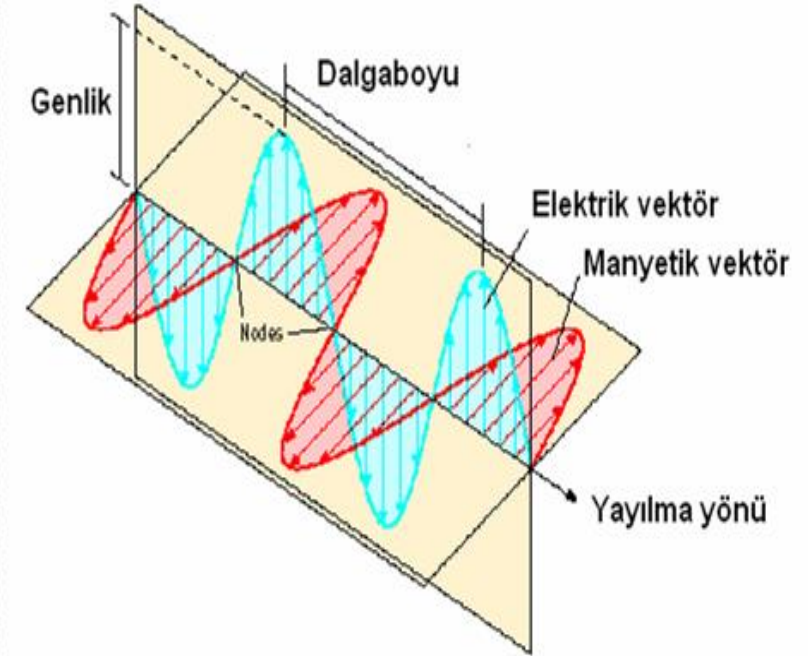
Elektromanyetik ışın yayılma eksenine ve birbirlerine dik açılarda olan aynı fazda yayılan sinüs salınımları şeklinde elektrik ve manyetik alanların varlığı ile tanımlanır.

Elektromanyetik ışın dalgaları ve tanecik olarak davrandığı ispatlanmıştır. Elektromanyetik ışın dalgalarının frekans, dalga boyu, hız ve genlik gibi özellikleri klasik sinüs dalgası modeliyle incelenebilir. Ancak ışın enerjisinin absorpsiyonu, ve emisyonu ile ilgili olayların açıklanmasında dalga modeli başarılı olmamıştır. Bunun için tanecik modeli geliştirilmiştir. Bu modelde elektromanyetik ışın, enerjileri frekansıyla orantılı olan ve foton adı verilen parçacıklar veya enerji paketlerinden oluşmuş olarak görülür.

Dalgaboyu (λ): İki tepe noktası arasındaki mesafedir.

Frekans (ν): Bir saniyede belirli bir noktadan geçen dalga sayısıdır.

Genlik: elektrik vektörünün en uzun olduğu uzaklık.



$$(\lambda)(\nu) = c$$

$$c = 3 \times 10^8 \text{ m/s (vakumda)}$$

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

$$E \propto 1 / \lambda$$

$$E \propto \nu$$

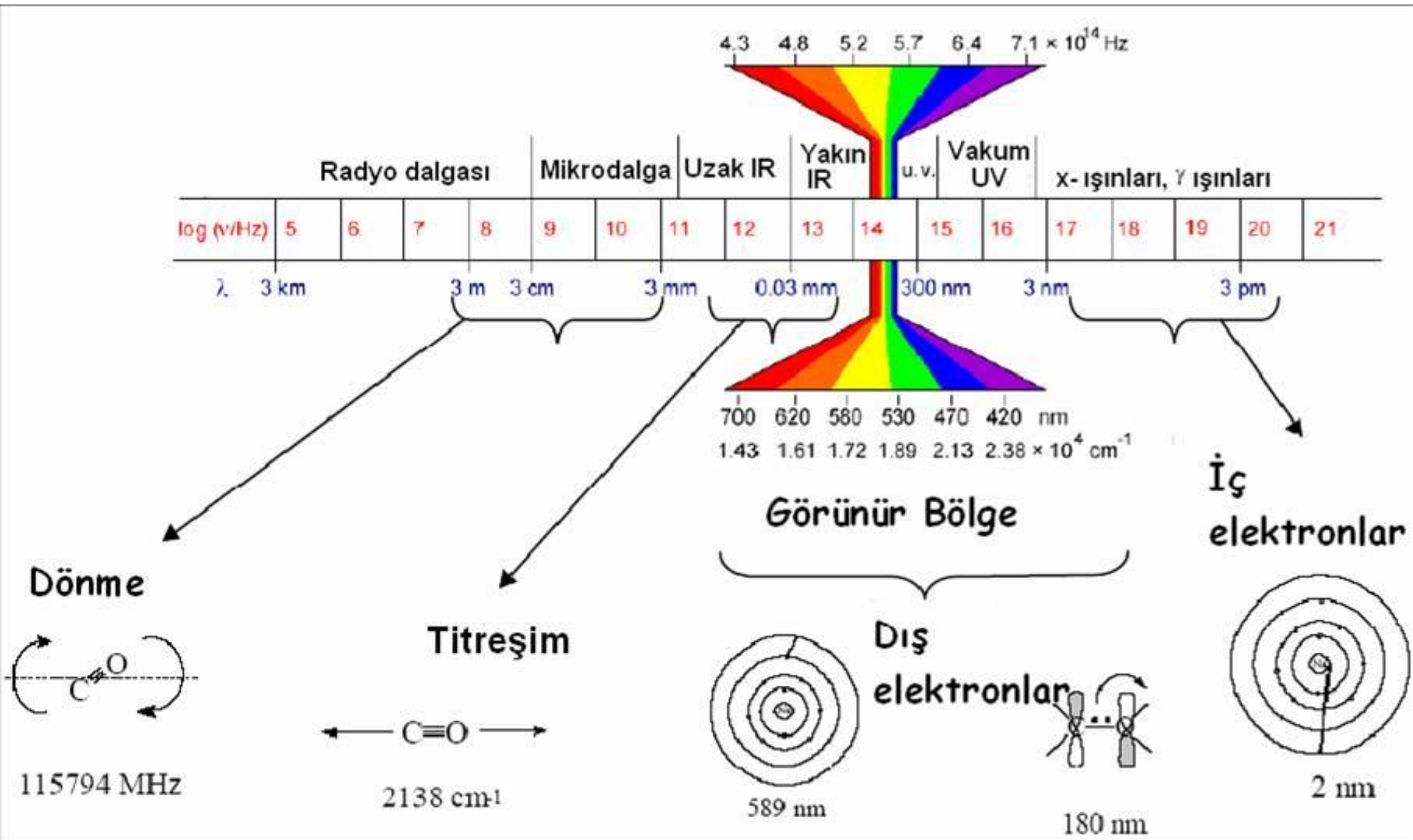
Elektromanyetik ışımanın dalga özellikleri;

- Elektromanyetik spektrum,
- Işığın Kırınımı (difraksiyon),
- Dalgaların Çakışması;
- Işığın Kırılması,
- Işığın yansımaları,
- Işığın saçılması,
- Işığın polarizasyonu,
- gibi dalga parametreleri ile incelenir.

Elektromanyetik dalganın tanecik (kuantum mekaniksel) özellikleri

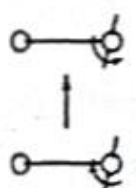
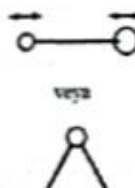
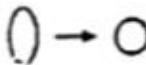
- Fotoelektrik olay
- Kimyasal türlerin enerji durumları
- Işığın emisyonu
- Işığın Absorpsiyonu
- Durulma süreçleri
- Belirsizlik ilkesi
- gibi parametrelerle incelenir.

Elektromanyetik Spektrumda Bölgeler

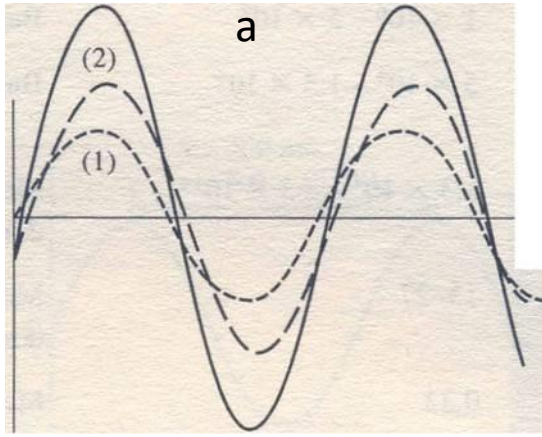


Elektromagnetik spektrumun bölgeleri.

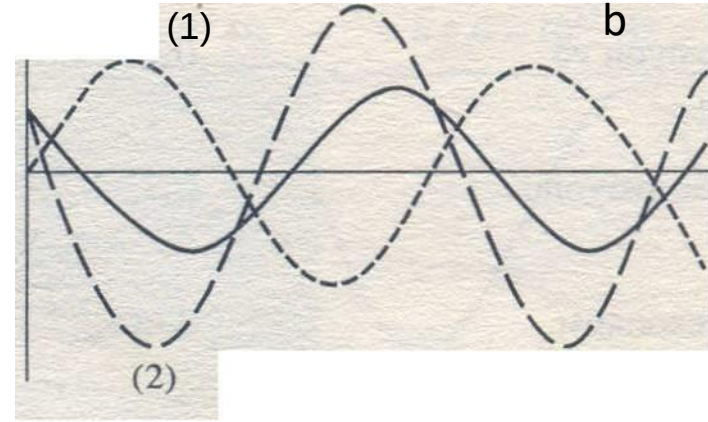
<u>Bölge</u>	<u>Dalga boyu, Å</u>	<u>Dalga boyu</u>
γ-ışınları	0.005 - 1.40	0.5 - 140 pm
x-ışınları	0.1 - 100	0.01 - 10 nm
uzak-ultraviyole	100 - 2000	10 - 200 nm
yakın-ultraviyole	2000 - 3800	200 - 380 nm
görünür	3800 - 7800	380 - 780 nm
yakın-infrared	7800 - 30000	0.78 - 3 µm
orta-infrared	3×10^4 - 3×10^5	3 - 30 µm
uzak-infrared	3×10^5 - 3×10^6	30 - 300 µm
mikrodalga	3×10^6 - 10^{10}	0.3 mm - 1 m

Dalgasayısı(cm)	10 ⁻²	1	100	10 ⁴	10 ⁶	10 ⁸	
Dalgaboyu	10 m	100 cm	1 cm	100 μm	1 μm	10 nm	100 pm
Frekans(Hz)	3 × 10 ⁶	3 × 10 ⁸	3 × 10 ¹⁰	3 × 10 ¹²	3 × 10 ¹⁴	3 × 10 ¹⁶	3 × 10 ¹⁸
Enerji(J/mol)	10 ⁻³	10 ⁻¹	10	10 ³	10 ⁵	10 ⁷	10 ⁹
Spektral bölge	Radyodalgaları	Mikrodalgalar		Kızılörtesi(IR)	Görünür ve morötesi(UV)	X-ışınları	γ-ışınları
Gözlenen işlemler							
	Çekirdek spini değişimi	Elektron spini değişimi	Yönelme değişimi	Konfigürasyon değişimi	Dış tabaka elektronları değişimi	İç tabaka elektronları değişimi	Çekirdek konfigürasyonu değişimi
Spektroskopik yöntemler	Nükleer Magnetik Rezonans (NMR) spektroskopisi	Elektron Spin Rezonans (ESR) spektroskopisi	Mikrodalga spektroskopisi	IR spektrofotometrisi	Kolorimetri UV spektrofotometrisi, Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS)	X-ışınları absorpsiyon spektroskopisi	Mössbauer spektroskopisi
					Atomik Emisyon Spektroskopisi (AES) <i>Luminesans Spektroskopisi</i>	X-ışınları floresans spektroskopisi	γ-ışınları spektroskopisi
Enstrümantasyon	İşık kaynağı	Elektronik osilatör	Klistron tüp	Nernst, Globar çubukları	İşletilen lamba Döteryum lamba	X-ışınları tübü	Atom reaktörü, parçacık hızlandırıcılar
	Monokromatör	Yok (monokromatik ışık kaynağı nedeniyle)		Tuz(LiF, NaCl, KBr, CsBr) prizmaları, grating	Grating	Kristal grating	Puls-yükseklik ayırıcı
	Dedektör	Diod, triod, transistör	Kristal diod	Termoçift, bolometre	Fotoçöğaltıcı	Geiger-Müller tübü, simülasyon sayıcı, film	

- **Dalgaların Çakışması** *Dalgaların çakışma ilkesine* göre, iki veya daha çok sayıda dalga aynı yönde ve yerde yol almakta ise, bireysel dalgaların bozulmalarının toplamı olan bir bozulma ortaya çıkar. Bu ilke, bozulmaların elektrik alanı ile ilgili olan elektromanyetik dalgalar için geçerli olduğu gibi, atom veya moleküllerin yer değiştirdiği bazı diğer dalga hareketleri için de geçerlidir.



zaman



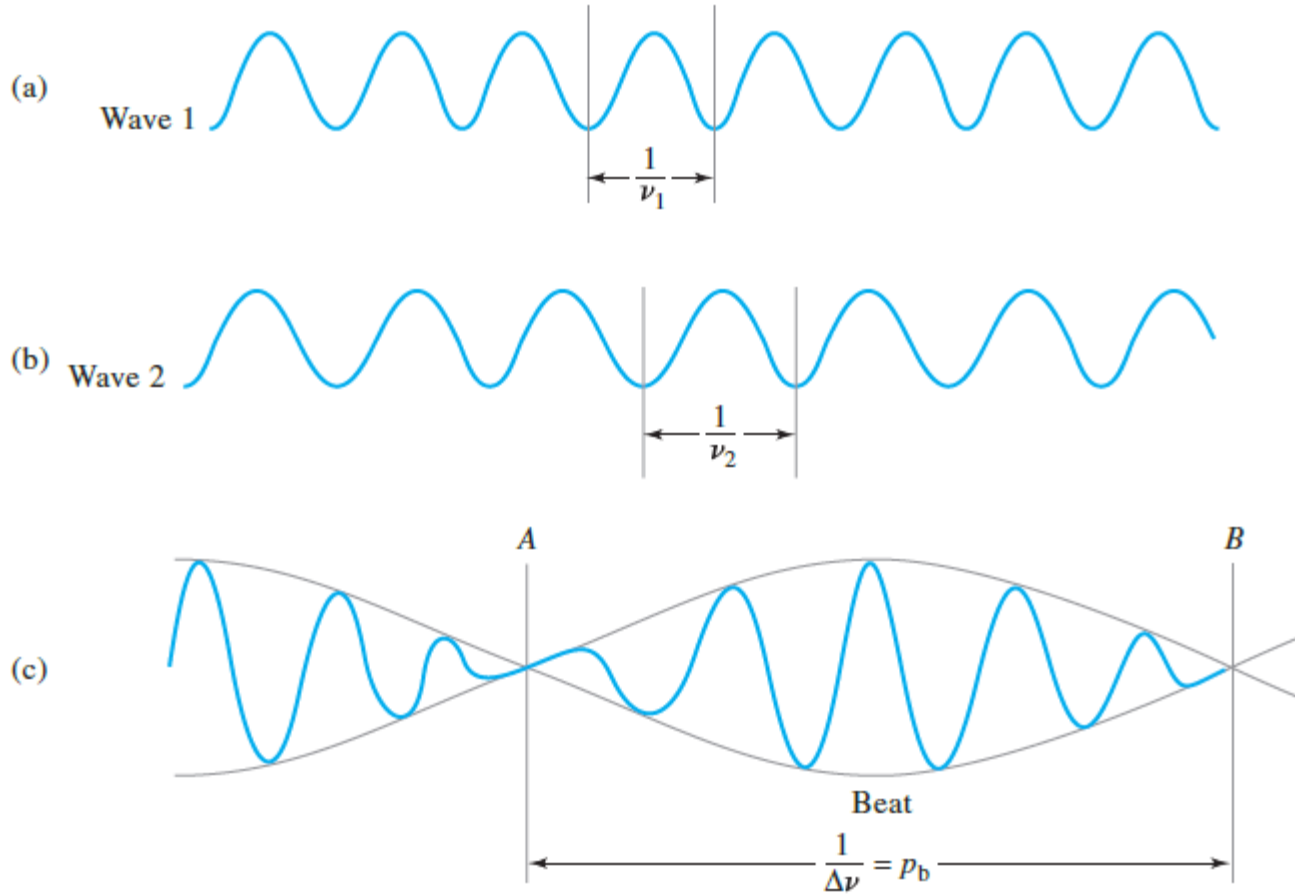
zaman

Şekil- Sinüs dalgalarının çakışması:

(a:) Aynı frekans, farklı genlik ve faz açıları. Dalgaların birbirini kuvvetlendirmesi

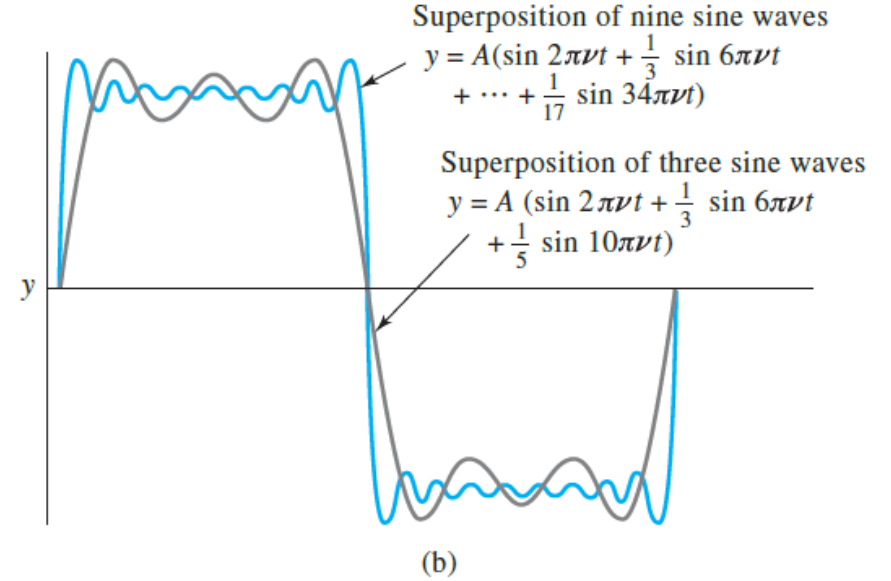
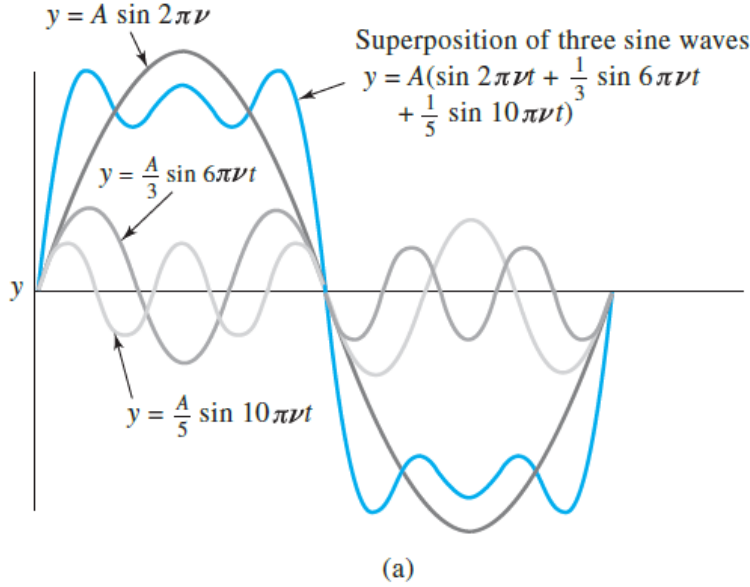
(b) Dalgaların birbirini yok etmesi (faz frekansı daha büyük)

Her iki grafikte de düz çizgiler kesik çizgilerin bileşkesidir..



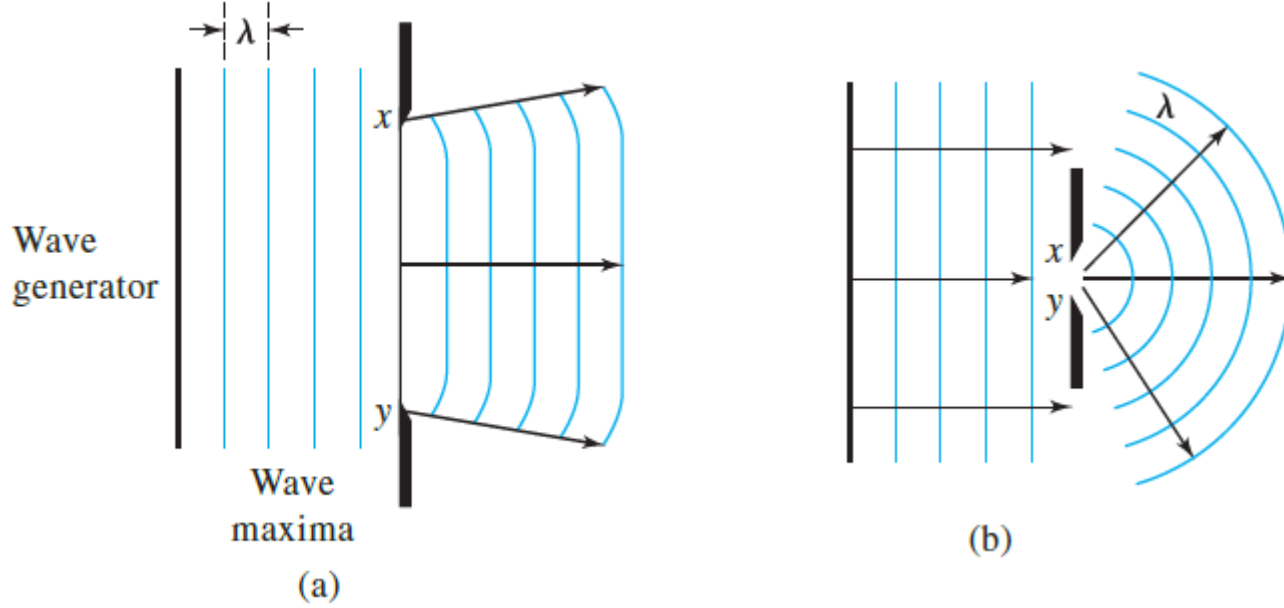
Şekil- Farklı frekansta ve aynı genlikte iki dalganın çakışması.

Fourier Transform



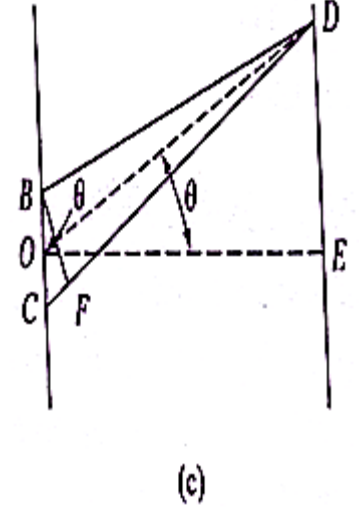
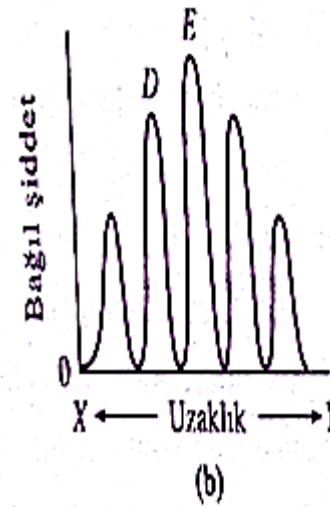
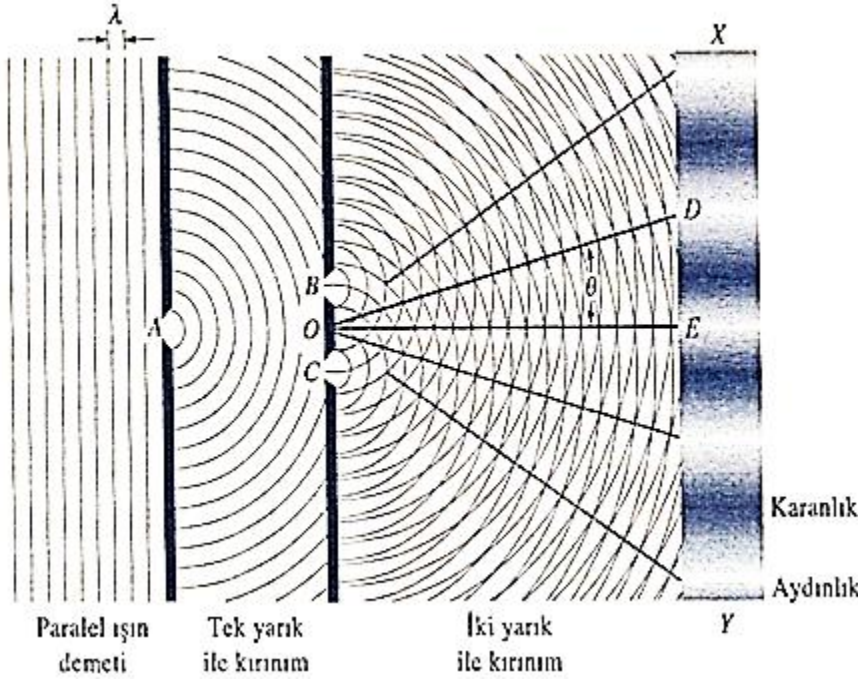
Şekil- Sinüs dalgalarının kare dalga oluşturmak üzere çakışması, (a) 3 sinüs dalgası, (b) 9 sinüs dalgası birleşirse oluşan bileşke dalga kare şeklinde olması. (her zaman kare dalga oluşturmak üzere çakışmaz zira genlik ve frekans gibi genlik değişkenlerinin büyüklüğü bileşke dalganın şeklini belirler).

Işının Kırınımı (difraksiyon): Kırınım paralel bir ışın demetinin keskin bir engel ve ya dar bir delikten geçerken eğilmesine verilen ad olup, tüm elektromanyetik ışın tipleri bu davranışı gösterir. Şekil bu davranışı göstermektedir. Kırınım, bir dalga özelliği olup, yalnız elektromanyetik dalgalarda değil mekanik veya ses dalgaları için de gözlenebilir.



Şekil- Dalgaların bir slitten yayılması, (a) $xy \gg \lambda$, (b) $\lambda \gg xy$

Işının Kırınımı (difraksiyon)



Şekil 1 Monokromatik ışının slitlerle kırınımı.

$$n\lambda = \overline{BC} \sin \theta$$

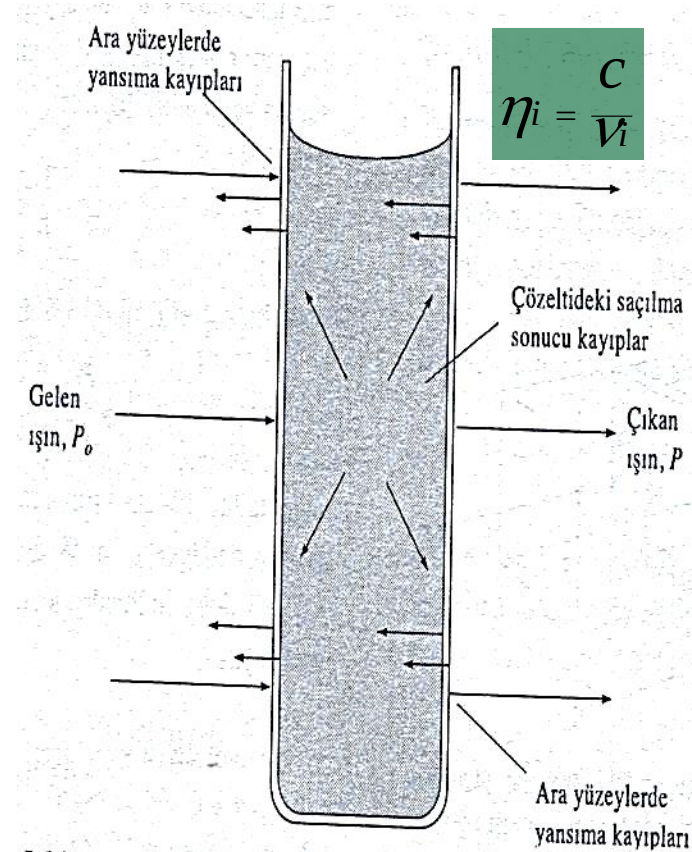
Bir ekran üzerindeki bir delik aydınlatılırsa, bu delik bir ışık kaynağı gibi davranır, her tarafa ışın yayar. Bunlar faz farklarına göre bazı yerlerde birbirini şiddetlendirir, aydınlık görünür, bazı yerlerde ise dalgaların fazlarına göre dalgalar birbirini yok eder, karanlık görünür.

Yukarıdaki kırınım formülünde; kırınımına sebep olan delik sayısı, BC arası mesafe, dalga boyu ve kırılma açısı terimleri yer alır.

Işının Geçmesi ve Kırılması

Saydam bir ortamdan geçen ışının hızı, o ortamda bulunan atom; iyon veya moleküllerin tür ve derişimine bağı olarak, boşluktaki hızına göre daha düşük bir hızla yol alır; bu olgu, deneysel olarak gözlenmiştir. Bu gözlemlerden yola çıkarak, ışının madde ile herhangi bir şekilde etkileşimde bulunduğu anlaşılır. Ancak bu sırada ışının frekansında bir değışme olmadığı için, etkileşimde kalıcı bir enerji aktarımı söz konusu olmaz. Bir ortamın *kırma indisi*, ortamın ışınla etkileşiminin bir ölçüsüdür ve aşağıdaki şekilde tanımlanır:

Burada n_i belirli, bir i frekansındaki kırma indisi, v_i ise ışının ortamdaki hızı, c ise ışının boşluktaki hızıdır. Çoğu sıvıların kırma indisleri 1,3 ile 1,8 arasında değışir; katılarda ise bu değıer 1,3 ile 2,5 arasında veya daha da yüksektir. Işığın geçmesi sırasındaki etkileşim, ortamı oluşturan atomik ve moleküler türlerin periyodik *polarizasyonuna* bağlanabilir. Polarizasyon, değışken akım özelliğindeki ışının elektromanyetik alanı etkisiyle ortamdaki atom veya moleküllerdeki elektron bulutlarının geçici olarak şekil bozulmasına uğramasıdır. Işın absorplanmadığı sürece, polarizasyon için gerekli enerji yalnızca çok kısa süre ($10^{-14}s$) için türler tarafından tutulur ve madde ilk haline dönerken tekrar salınır. Bu süreç içinde net enerji aktarımı olmadığı için, salınan ışının frekansı değışmez, fakat yayılma hızı enerjinin tutulması ve tekrar salınması için gerekli zamana bağı olarak azalır. Böylece, ışığın ortamdan geçmesi, polarize edilmiş atom, iyon veya moleküllerin ara türler oluşturduğu, aşamalı bir süreç olarak görülebilir. Kırılma indisi gelen ışığın dalga boyu ve sıcaklıkla değışir.



Işının Yansıması

Işın kırma indisleri farklı iki ortamın ara yüzeylerindeyken yansır. Işının yansım oranı kırma indislerinin farkıyla artar. Ara yüzeye dik açıyla gelen ışın demeti için Yansım oranı aşağıdaki bağıntıyla verilir.

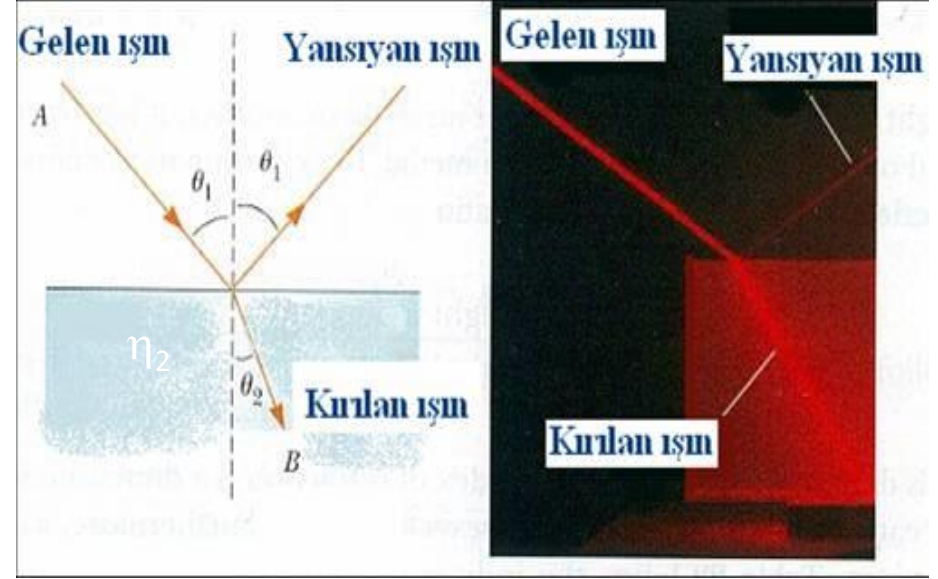
$$\frac{I_r}{I_o} = \frac{(\eta_2 - \eta_1)^2}{(\eta_2 + \eta_1)^2}$$

■ Yansım derecesi =

I_r yansıyan ışın , I_o ise gelen ışını temsil eder.

Gelen ışın ile kırılan ışın arasında aşağıdaki bağıntı vardır.

$$\eta_1 \sin \theta_2 = \eta_2 \sin \theta_1$$



Örnek: Havanın kırma indisi 1 camın ki 1,5 olduğuna göre dik olarak cama gelen ışığın yansımalarını hesaplayınız.

$$I_r/I_o = (1,5-1)^2/(1,5+1)^2 = 0,04$$

%4 yansır.

Işının Saçılması

Madde içinden ışının geçişi, ışın enerjisinin atom, iyon veya moleküller tarafından bir anlık tutulması ve sonra parçacıklar, ilk haline dönerken her yöne yayılması olarak düşünülebilir. Dalga boyuna göre küçük olan atomik veya moleküler parçacıklar için, olumsuz girişim ışının orijinal yönü dışındaki yeniden yayılan ışının tamamına yakını ortadan kaldırır; bunun sonucunda ışın demetinin yayılma yolu değişmemiş gibi görülür. Dikkatli gözlemlenirse, ışının küçük bir oranının bütün açılarda dağıldığını ve bu saçılan ışının şiddetinin parçacık büyüklüğüyle arttığını ortaya koyar.

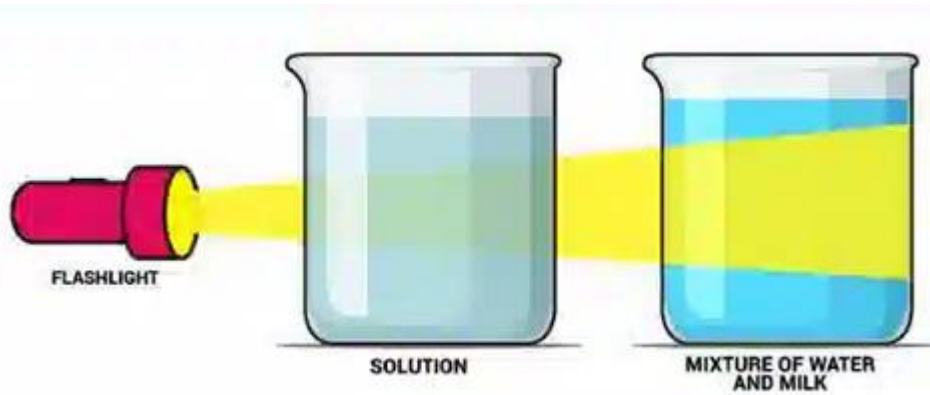
Rayleigh Saçılması: Boyutları dalga boyundan önemli ölçüde daha küçük olan molekül veya molekül yığınlarının oluşturduğu saçılmaya *Rayleigh saçılması* adı verilir. Şiddeti ise dalga boyunun dördüncü kuvvetinin tersine, saçan parçacıkların boyutuna ve parçacıkların polarlanabilme ölçüsünün karesine bağlıdır. Rayleigh saçılmasının her gün görülen sonuçlarından birisi, görünen spektrumda kısa dalga boylarının daha çok saçılmasından oluşan mavi gök rengidir.

Büyük Moleküller Tarafından Saçılma: Kolloid oluşturabilecek büyüklükteki parçacıkların oluşturduğu saçılma, çıplak gözle izlenebilecek, kadar şiddetlidir (Tyndall etkisi). Saçılan ışın ölçümleri polimer molekülleri ve kolloid parçacıklarının büyüklüğünü ve şeklini belirlemekte kullanılır.

Raman Saçılması: Raman saçılmasının, diğer saçılma türlerinden farkı saçılan ışının bir bölümünün kuantlaşmış frekans değişimlerine uğramasıdır. Bu değişimler, polarizasyon süreci sonunda moleküllerdeki titreşim enerji geçişleriyle meydana gelir.

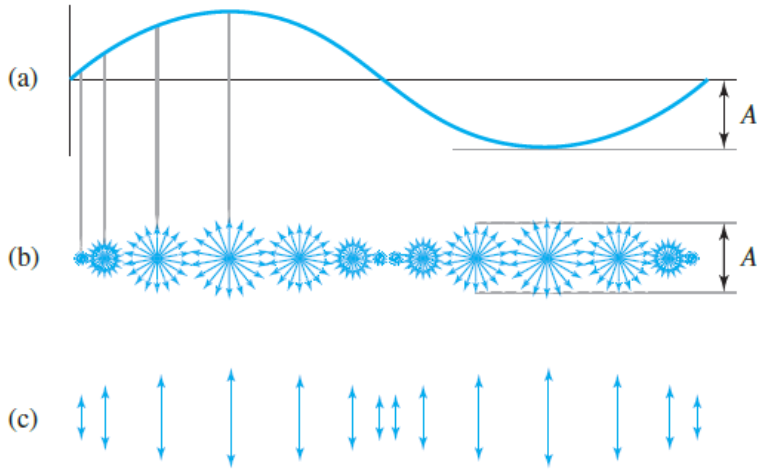
Bunların dışında, X ve gama ışınlarının madde içinde uğradığı saçılma türü olarak Compton Saçılması verilebilir. İnelastik bir çarpışma sonucunda, ışının enerjisinde bir miktar düşme olur.

Tyndall Etkisi

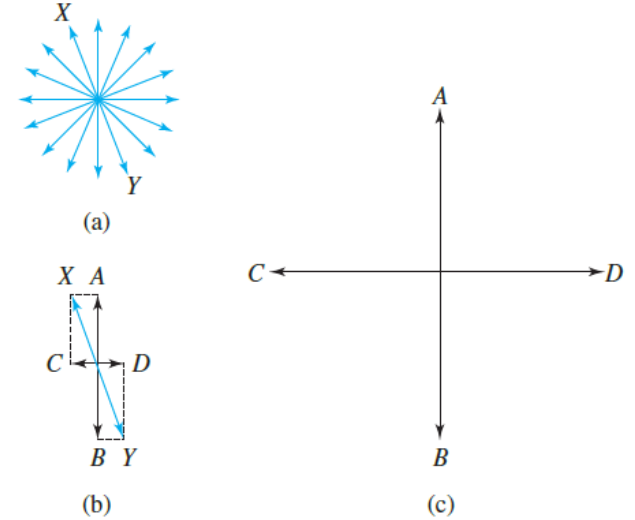


Işının Polarizasyonu

Normal olarak ışın, gidiş yolu merkez olmak üzere bu yolun etrafında eşit olarak dağıtılmış çok sayıda düzlemde yol alan bir demet elektromanyetik dalgadan oluşur. Sonndan gözlemlendiğinde, monokromatik bir ışın demeti, genlikleri sıfır ile maksimum değer (A) arasında değişen sonsuz sayıda elektrik vektöründen oluşmaktadır. Şekil.1 de, monokromatik bir ışın dalgasının uzayda sabit bir noktadan farklı zamanlarda geçişi sırasında, bu vektörlerin gözlenmesi verilmektedir.

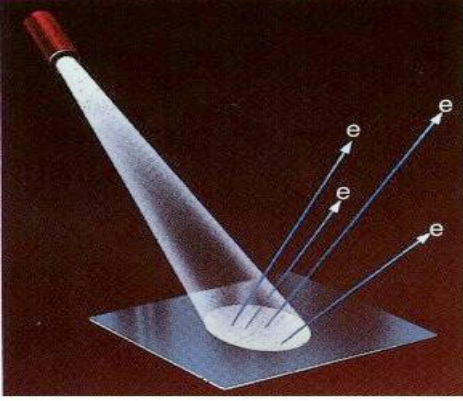


Şekil.1 Polarlanmamış ve düzlem-polarlanmış ışın farkı: (a) Monokromatik ışının kesiti, (b) a'nın polarlanmamış hali, (c) a'nın düzlem polarlanmış hali, sondan bakış kesiti.



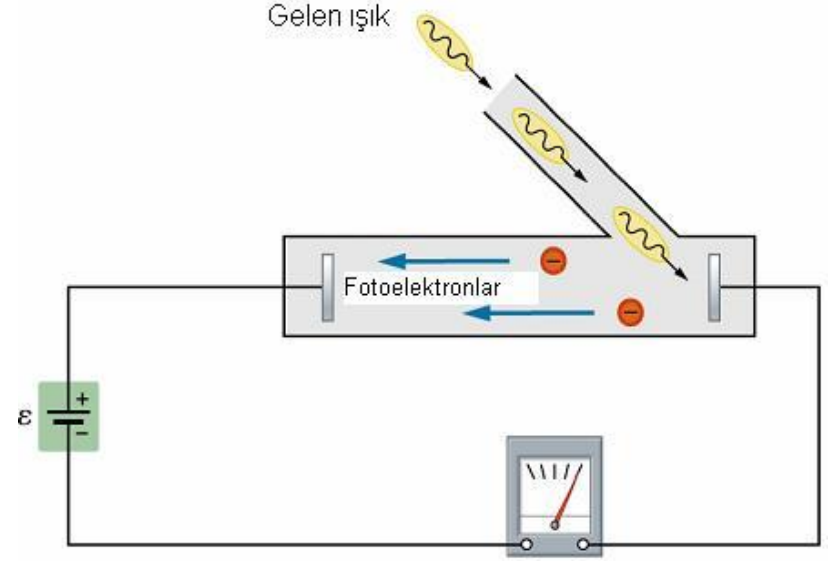
Şekil.2 (a) Sayfaya dik düzlemde yol alan ışının alan vektörleri, (b) XY düzlemindeki nbir vektörün birbirine dik iki bileşene ayrılması, (c) Tüm vektörlerin ayrılmasıyla oluşan bileşke vektör.

Fotoelektrik Olay



Işığın tanecik özelliklerindendir.

Metal yüzeyine gelen ışık elektron koparır.



Fotoelektrik olay **klasik fizik** ile açıklanamaz.

Gelen ışığın frekansı arttıkça kopan elektronların kinetik enerjisi artar; elektronların kinetik enerjisi ışığın şiddetine bağlı değildir.

Gelen ışığın frekansı belirli bir eşik değerin (ν_0) altında ise elektron koparamaz, elektronların kopması ışığın şiddetine bağlı değildir.

Gelen ışığın şiddeti arttıkça kopan elektron sayısı artar, kinetik enerjisi değişmez.

$$E = E_0 + E_k$$

E → Gelen ışık enerjisi

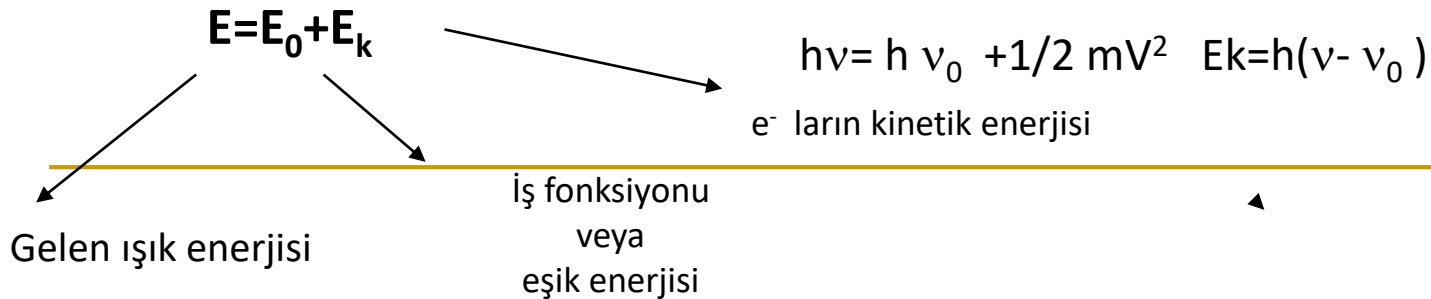
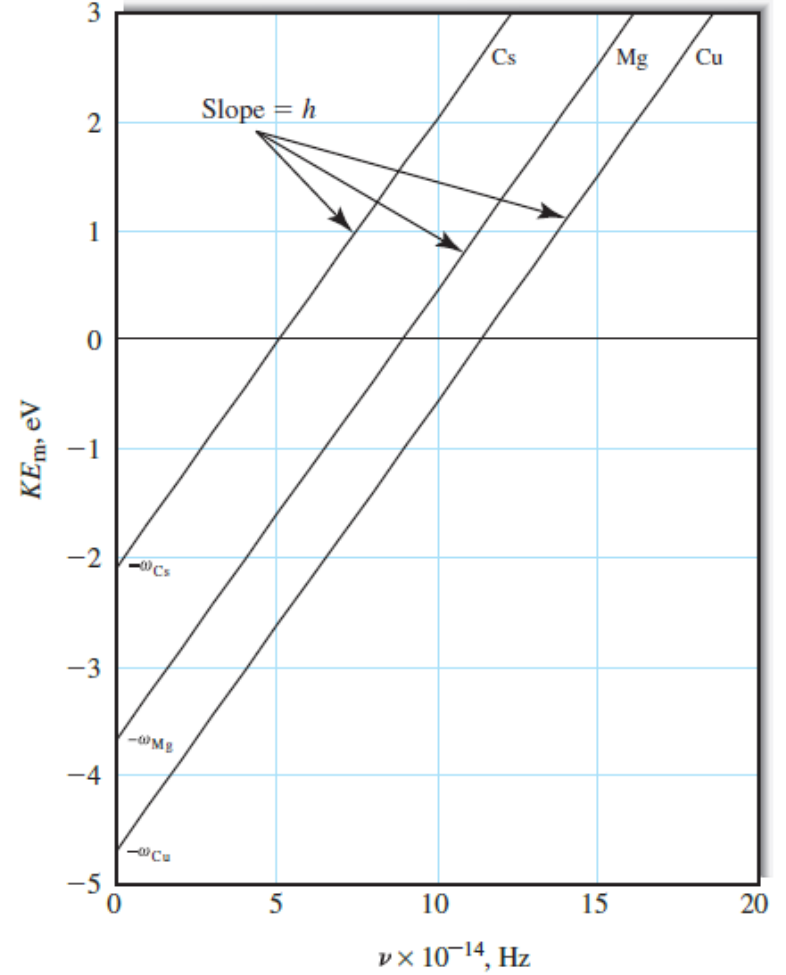
E_0 → İş fonksiyonu veya eşik enerjisi

E_k → e^- ların kinetik enerjisi

$$h\nu = h\nu_0 + \frac{1}{2}mv^2 \quad E_k = h(\nu - \nu_0)$$

Fotoelektrik Olay

Şekil. Işın frekansının bir fonksiyonu olarak üç farklı metal yüzeyinden yayılan fotoelektronların en yüksek kinetik enerjileri.



Kimyasal Türlerin Enerji Halleri

Kuantum teorisi ilk olarak, ısıtılan isimlerden yayılan ışın özelliklerini açıklamak için 1900'da Alman fizikçisi Max Planck tarafından önerildi. Bu teori, daha sonra diğer tip emisyon ve absorpsiyon süreçlerini açıklamak için genişletildi. Kuantum teorisinin iki önemli postulatı şunları içerir:

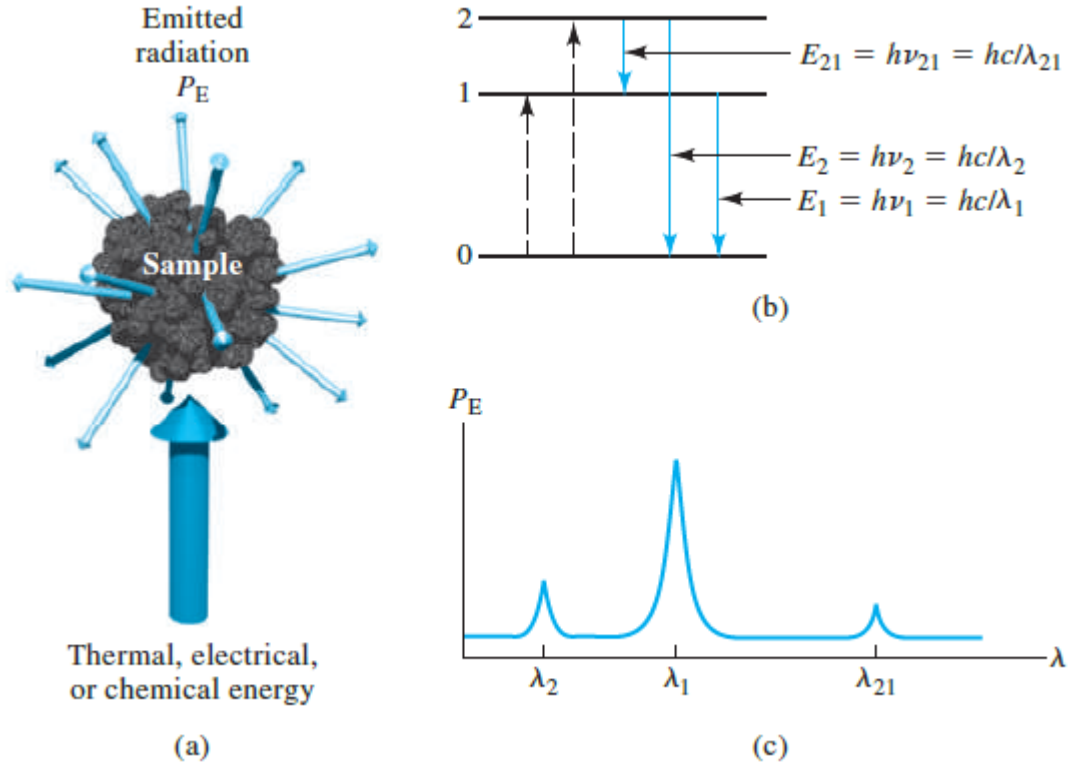
1. Atomlar, iyonlar veya moleküller, ancak belli enerjiye sahip belli kesikli hallerde bulunabilir. Bir tür bu halini değiştirdiğinde, iki enerji hali arasındaki enerji farkına *tam olarak* eşit enerjiyi absorplar veya yayar.

2. Atomlar, iyonlar veya moleküller bir enerji halinden ikinci bir hale geçişi sağlamak üzere ışın absorplar veya yayarsa, bu ışını frekansı ν veya dalga boyu λ , bu iki hal arasındaki enerji farkıyla aşağıdaki şekilde ilişkilidir.

$$E_1 - E_0 = h \nu = h c / \lambda$$

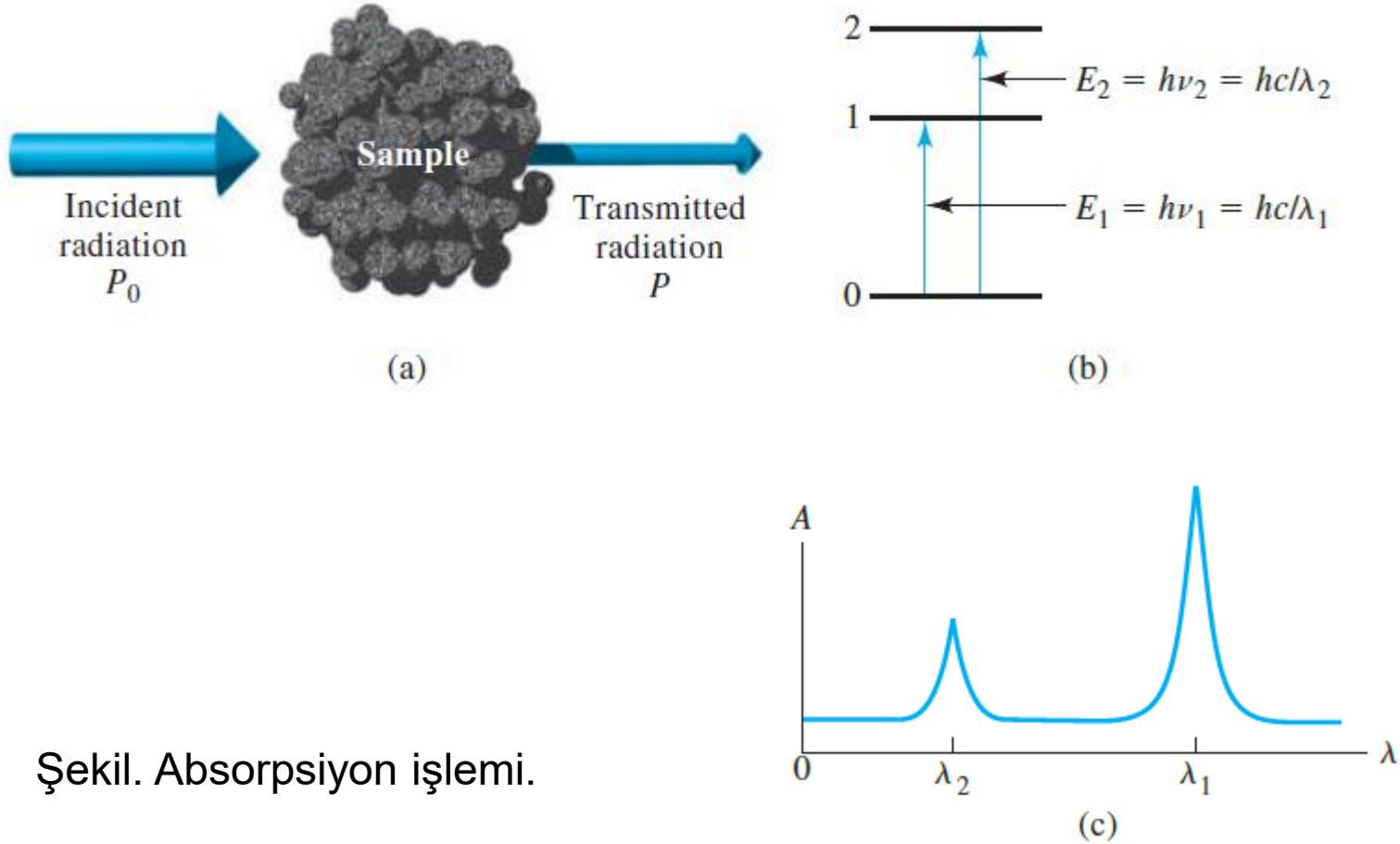
Burada E_1 , daha yüksek enerji halinin, E_0 ise düşük enerji halinin enerjisidir. c ve h ise, sırasıyla ışık hızı ve Planck sabitidir. Element halindeki atom veya iyonlar için belli bir halin enerjisi, artı yüklü çekirdek etrafında dönen elektronların hareketinden kaynaklanır. Bunun sonucu olarak, çeşitli enerji halleri, *elektronik haller* olarak tanımlanır. Elektronik hallere ek olarak, moleküllerde atomlar arası titreşim enerjilerine bağlı olarak kuantlaşmış *titreşim halleri*, moleküllerde yer alan atomların molekülün ağırlık merkezi etrafındaki dönüşlerinin bir sonucu olarak da yine kuantlaşmış dönme *halleri* vardır. Bir atom veya molekül için en düşük enerji hali, *temel hal*'dir. Daha yüksek enerji halleri ise *uyarılmış haller* olarak tanımlanır. Oda sıcaklığında kimyasal türler genellikle temel hallerinde bulunurlar.

Işının Maddeyle Etkileşimi



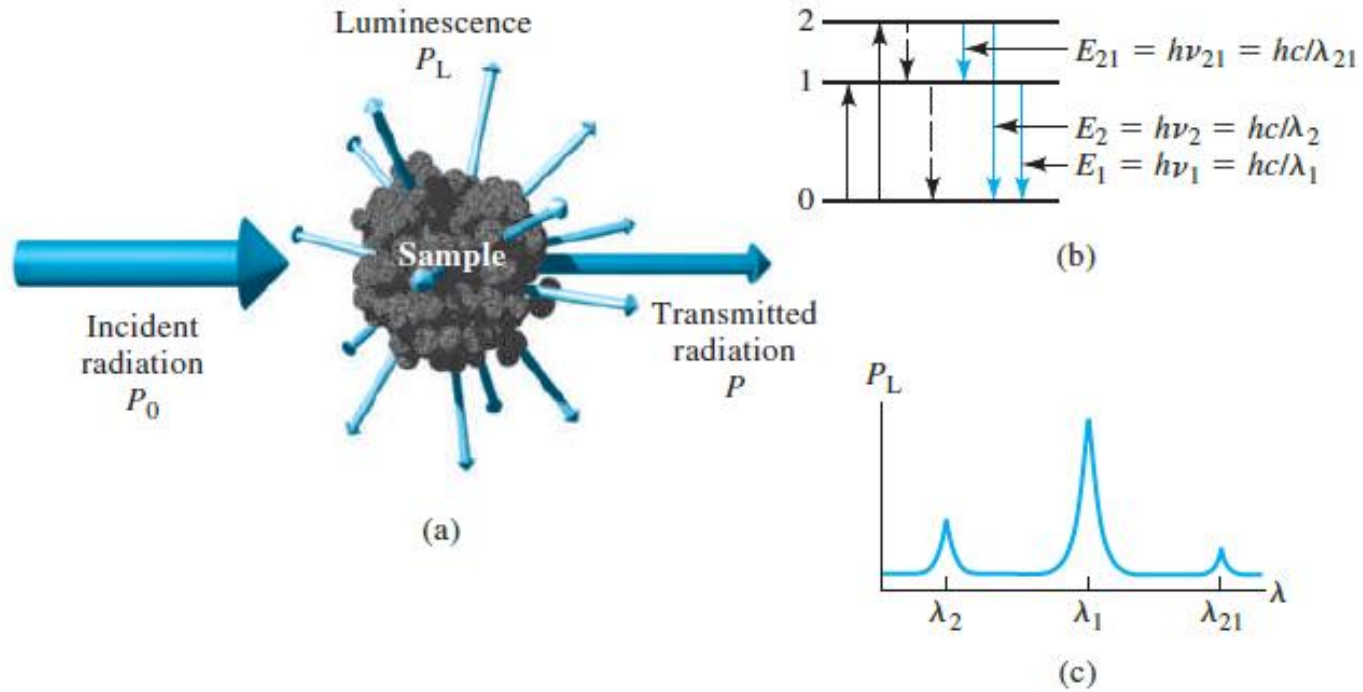
Şekil. Emisyon veya kemilümenesans işlemi.

Işının Maddeyle Etkileşimi



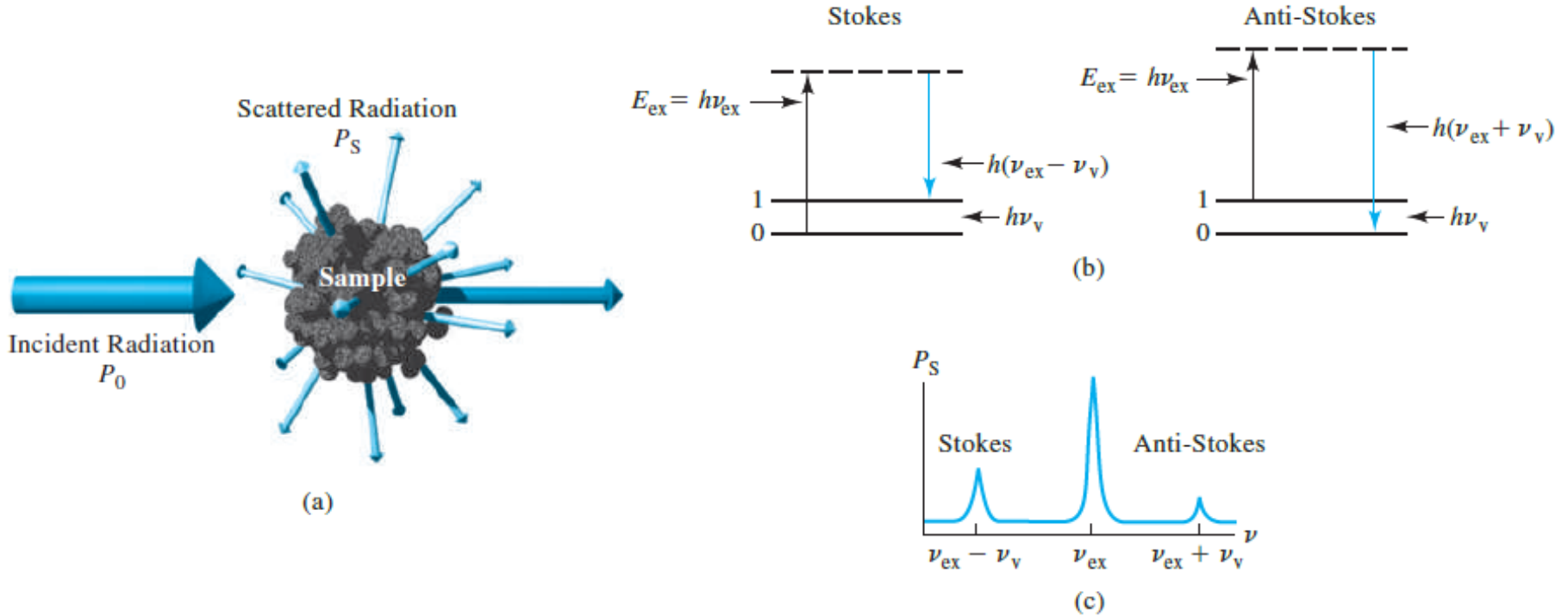
Şekil. Absorpsiyon işlemi.

Işının Maddeyle Etkileşimi



Şekil. Fotolüminesans işlemi.

Işının Maddeyle Etkileşimi



Şekil. Raman spektroskopisinde elastik olmayan saçılma.

Işının Emisyonu

Uyarılmış parçacıkların (atom, iyon veya molekül) daha düşük enerji düzeylerine doğru durulurken, fazla enerjilerini fotonlar şeklinde vermesiyle elektromanyetik ışın oluşur. Uyarılma çeşitli şekillerde oluşabilir.

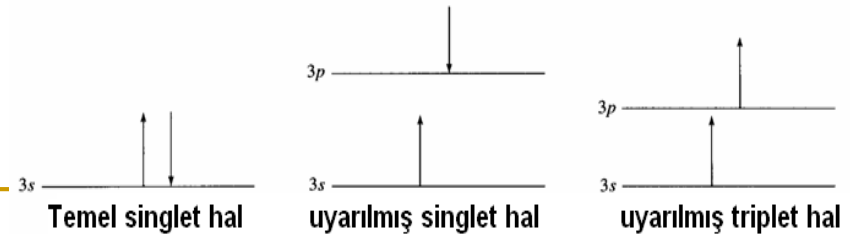
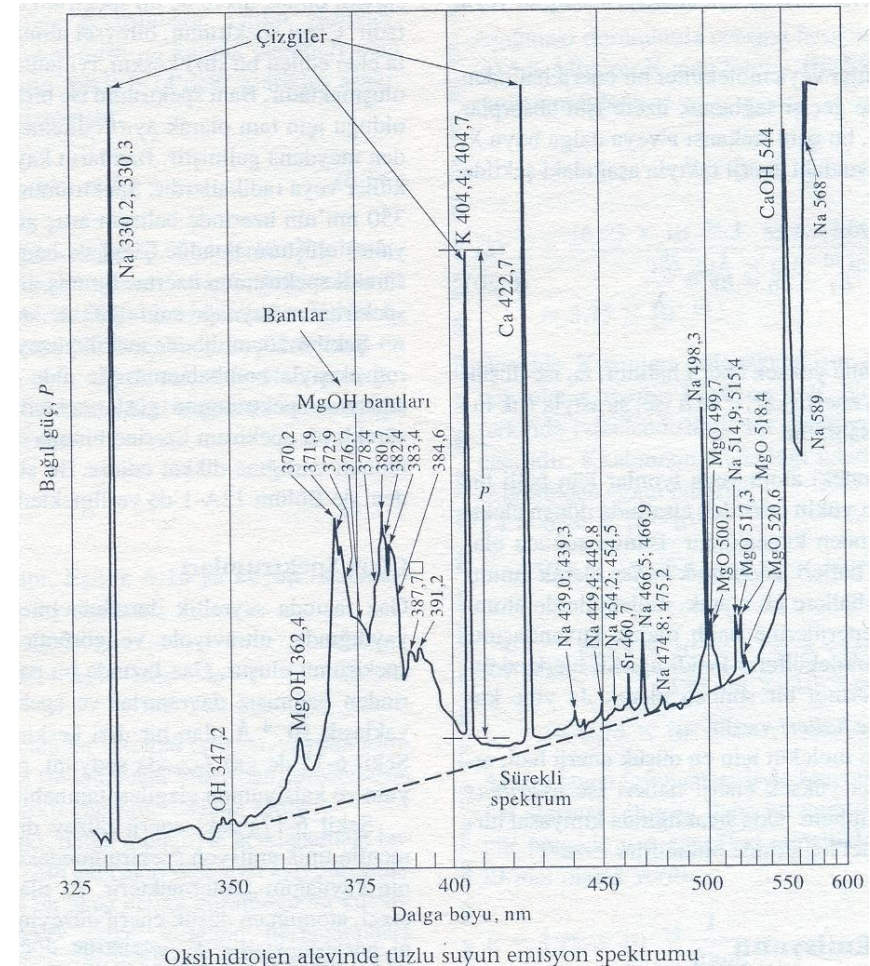
(1) genellikle elektronlarla veya diğer temel parçacıklarla bombardıman sonucu X-ışınlarının oluşması

(2) UV, GB veya IR ışın oluşturacak şekilde."bir alev, bir ark , ısıya veya bir elektrik akımına maruz kalma.

(3) floresans ışını oluşturulacak şekilde bir elektromanyetik ışın demeti ile uyarma; kemiluminesans oluşturan ısıveren bir kimyasal reaksiyon.

"Uyarılmış" kaynaktan gelen ışın, genellikle yayılan ışın gücünün dalga boyu veya frekansın bir fonksiyonu olarak verildiği bir grafik olan *emisyon spektrumu* ile tanımlanır. Şekilde , "oksihidrojen alevine püskürtülen tuzlu su çözeltisiyle elde edilen tipik

Emisyon spektrumlarında "çizgi", bant ve sürekli olmak üzere 3 tip bölge bulunur.



- **Çizgi spektrumu**, bireysel atomların uyarılmasıyla elde edilen bir dizi keskin, iyi tanımlanmış piklerden oluşmaktadır. Gaz fazında seyreltik durumda tek atomlar ışın yaydığında UV ve GB de çizgi spektrumu oluşur.
- **Band spektrumu** ise birbirlerine çok yakın olduğu için tam olarak ayırt edilemeyen bir dizi çizgiden meydana gelmiştir. Bantların kaynağı küçük moleküller veya radikallerdir. Bantlar, molekülün elektronik temel hali üzerindeki çok sayıda kuantlı titreşim düzeyinden oluşur.

Çizgi ve bant spektrumları, sürekli spektrumun üzerine binmiş durumdadır.

- **Sürekli Spektrum**: Spektrumun sürekli kısmı belirgin bir artış gösteren zemin sinyalinden oluşur. Sürekli ışıma, katılar ışıma yaptığında meydana gelir. Bu tür termal ışıma ya da siyah cisim ışıması olarak adlandırılır. Yüzeyi oluşturan maddenin cinsine değil ışıma yapan yüzeyin sıcaklığına bağlıdır. Katı içinde büyük sayıda atomik ve moleküler geçişin ısı enerjisiyle uyarılmasından oluşur.

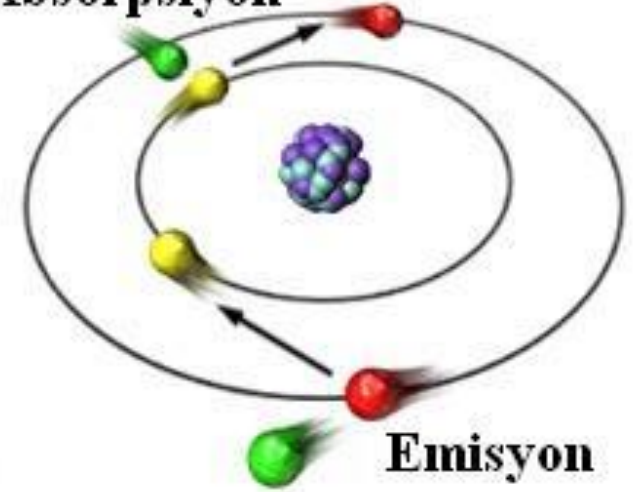
Işının absorpsiyonu

Işın katı, sıvı veya gaz tabakasından geçtiğinde, bazı frekanslar *absorpsiyon* ile seçici olarak ortamdan alınır; bu süreçte ışın enerjisi numuneyi oluşturan atom, iyon veya moleküllere aktarılır.

Absorpsiyon, bu parçacıkları normal oda sıcaklığı hali yani temel halden bir veya daha çok sayıdaki yüksek enerjili uyarılmış hallere çıkarır. Kuantum teorisine göre atom, molekül veya iyonlar yalnız belli değer ve sayıda enerji düzeyinde bulunabilir; ışının absorplanabilmesi için uyarıcı foton enerjisinin, *tam olarak* absorpsiyon yapan türlerin temel hali ile uyarılmış hallerden biri arasındaki enerji farkına eşit olması gereklidir. Bu enerji farkları ise, her tür için özgün olduğundan, absorplanan ışındaki frekansların incelenmesi, numuneyi oluşturan maddenin bileşenlerinin belirlenmesi için kullanılabilir.

Genel olarak spektrumun nitelikleri, absorpsiyon yapan, türlerin karmaşıklığı, fiziksel hali ve çevresinden etkilenir. Bununla birlikte, temel farklar ise atomların ve moleküllerin absorpsiyon, spektrumlarında gözlenir.

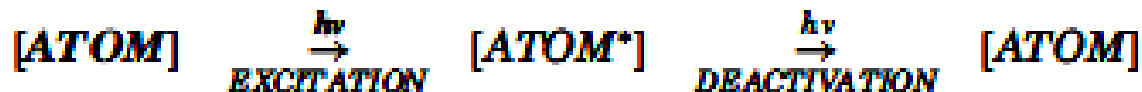
Absorpsiyon Ve Emisyon Absorpsiyon

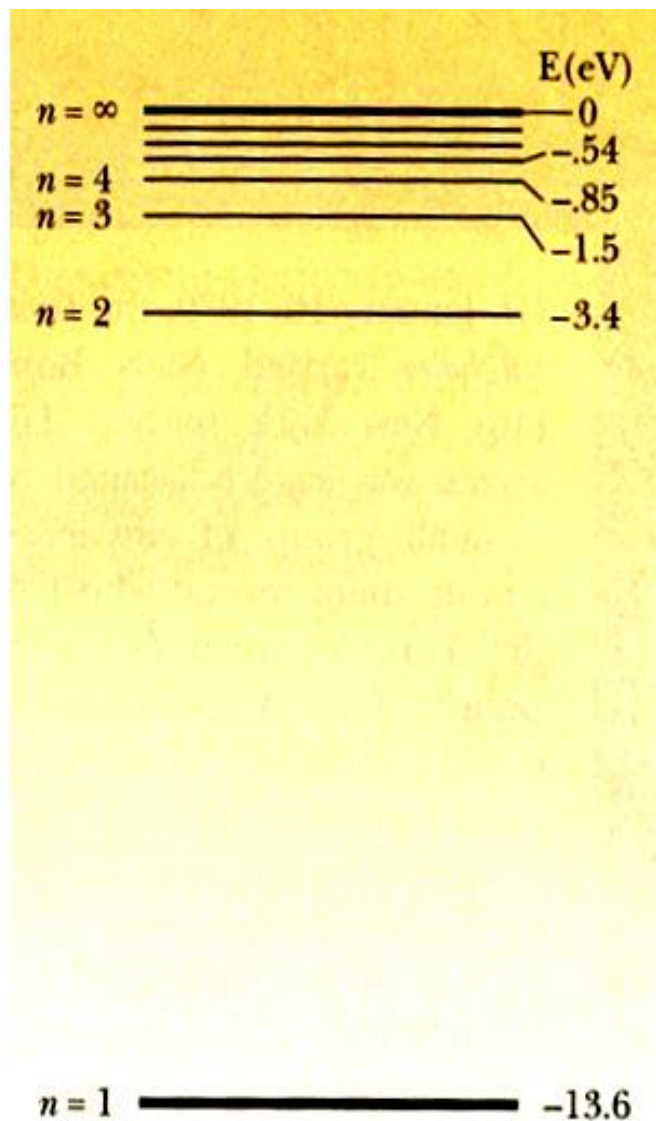


Atomik Absorpsiyon

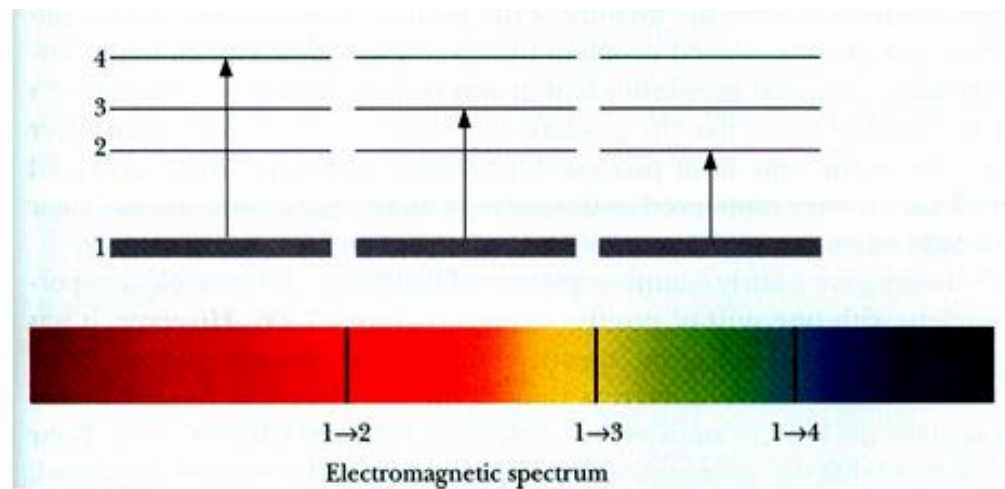
Moleküler absorpsiyona göre, uyarılma süreci daha basittir. Çünkü, atomda bir veya birden çok elektronun üst enerji düzeylerine yükseltildiği elektronik bir süreçle meydana gelir.

UV ve GB ışın, yalnızca en dıştaki veya bağ yapan elektronlarda geçişlere neden olabilecek yeterlikte enerjiye sahiptir. Kullanılan ışının enerjisi geçişi belirler.

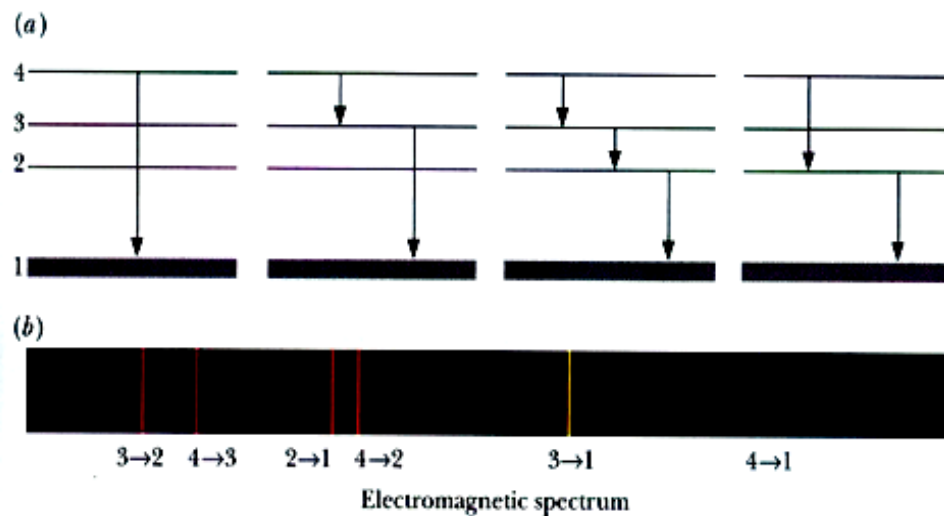




Hidrojen atomundaki enerji düzeyleri

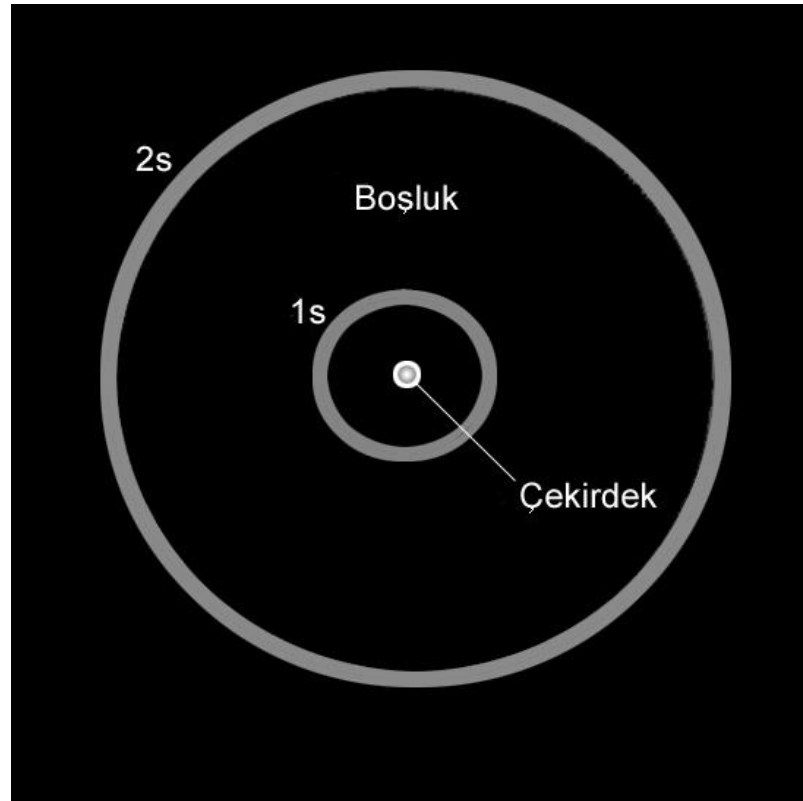


Hidrojen atomunun absorpsiyon spektrumu

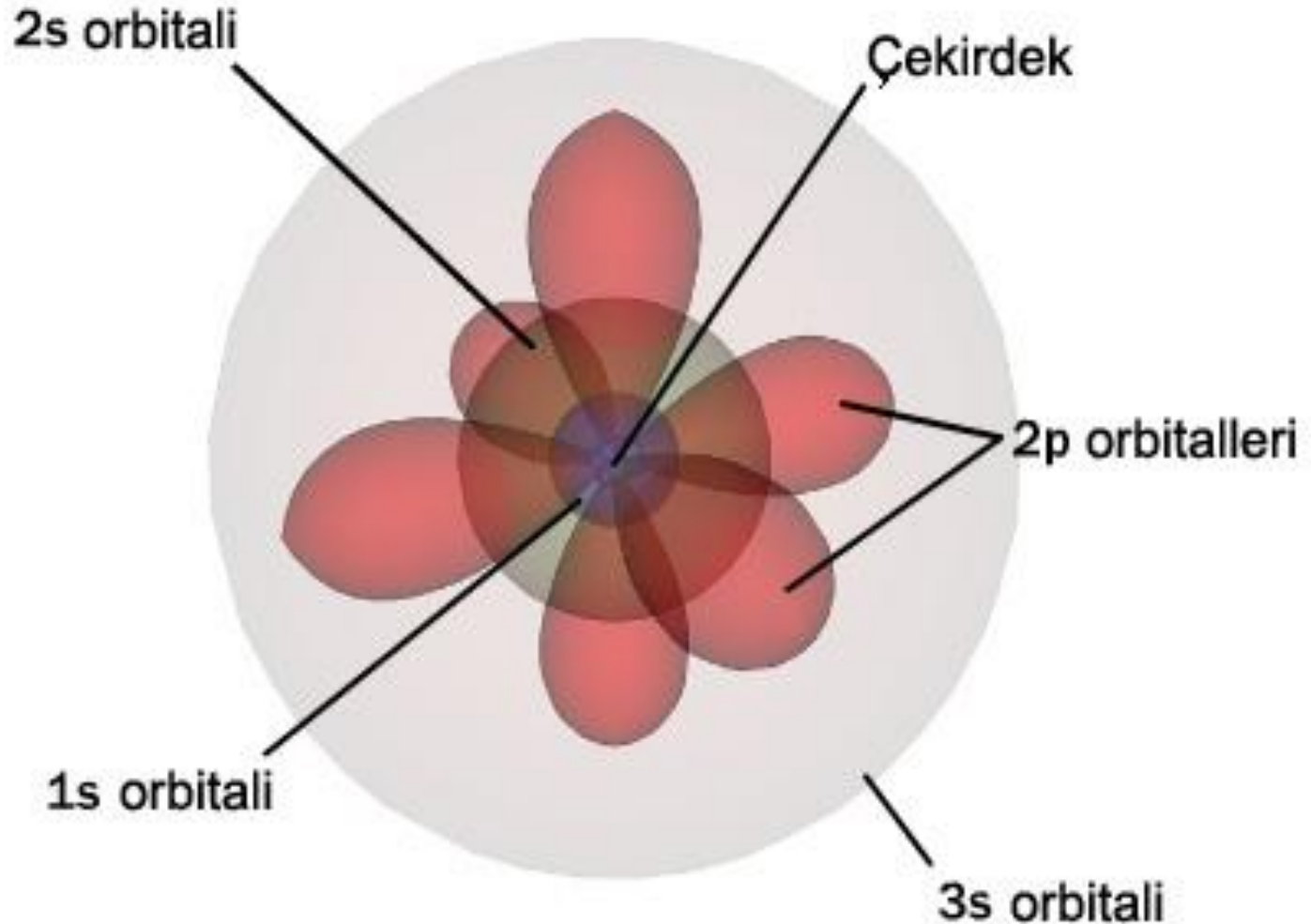


Hidrojen atomunun emisyon spektrumu

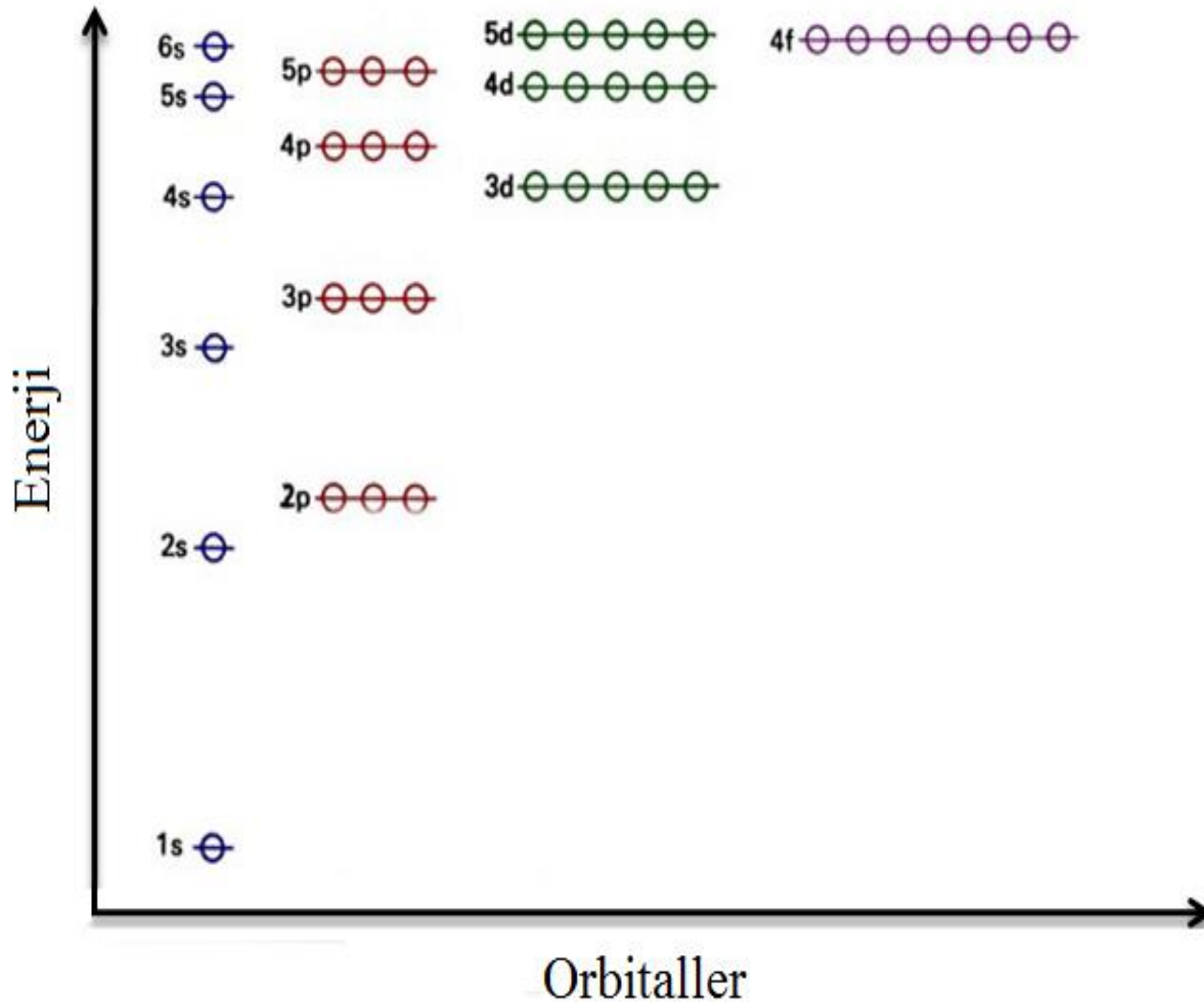
Çekirdek çevresinde elektronların var olma ihtimalinin yüksek olduğu bölgelere orbital denir.



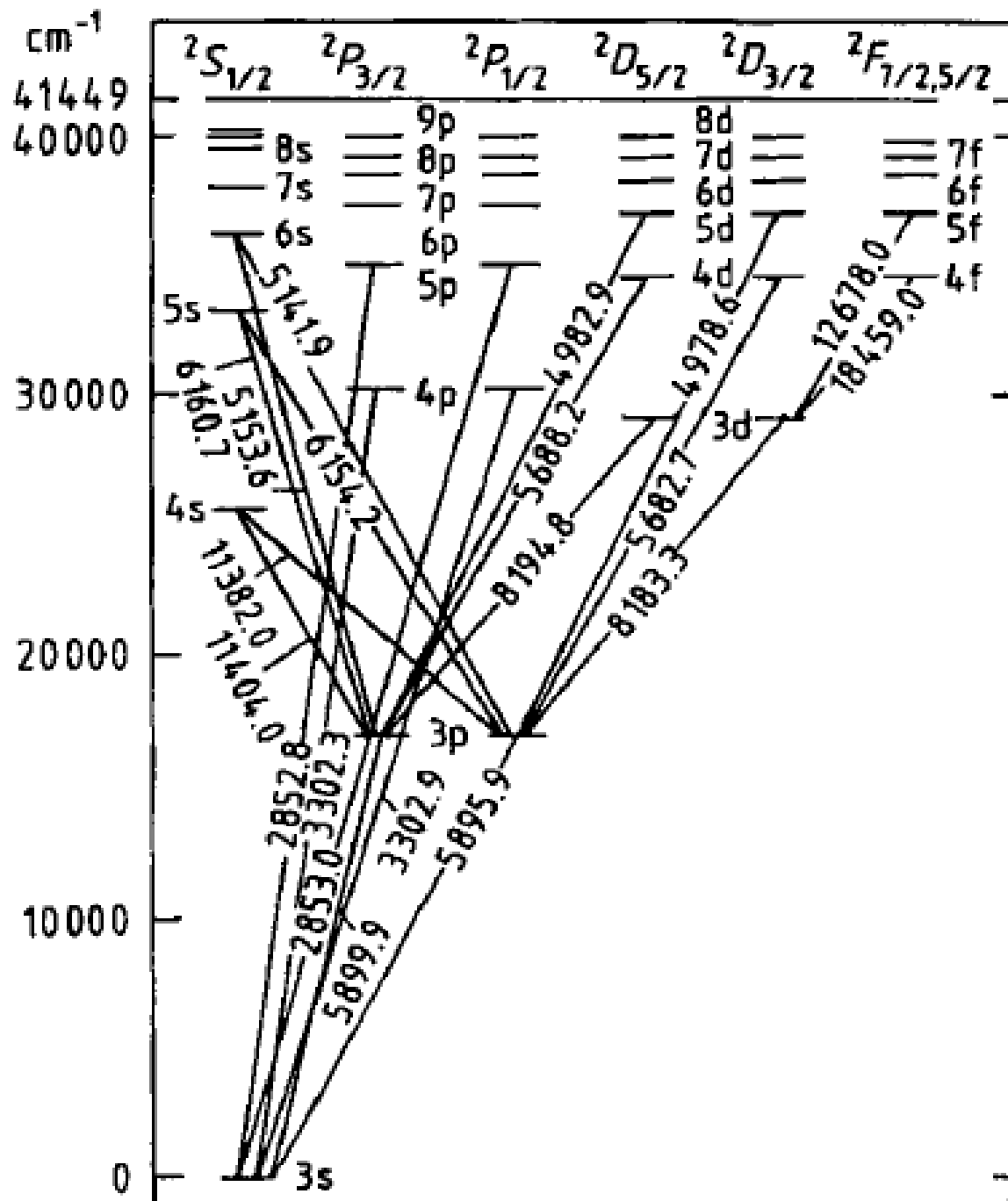
Hidrojen atomunun kuantum modeli



Orbitallerin enerji düzeylerinin sıralaması



Elektronlar orbitallere en düşük enerji düzeyinden başlayarak sırayla yerleşirler



**Sodyum atomunun
atomik enerji
seviyeleri**

6.08

— 6

— 5

— 4

— 3

— 2

— 4

— 0

 $n = 4$

Continuum of Ionized States

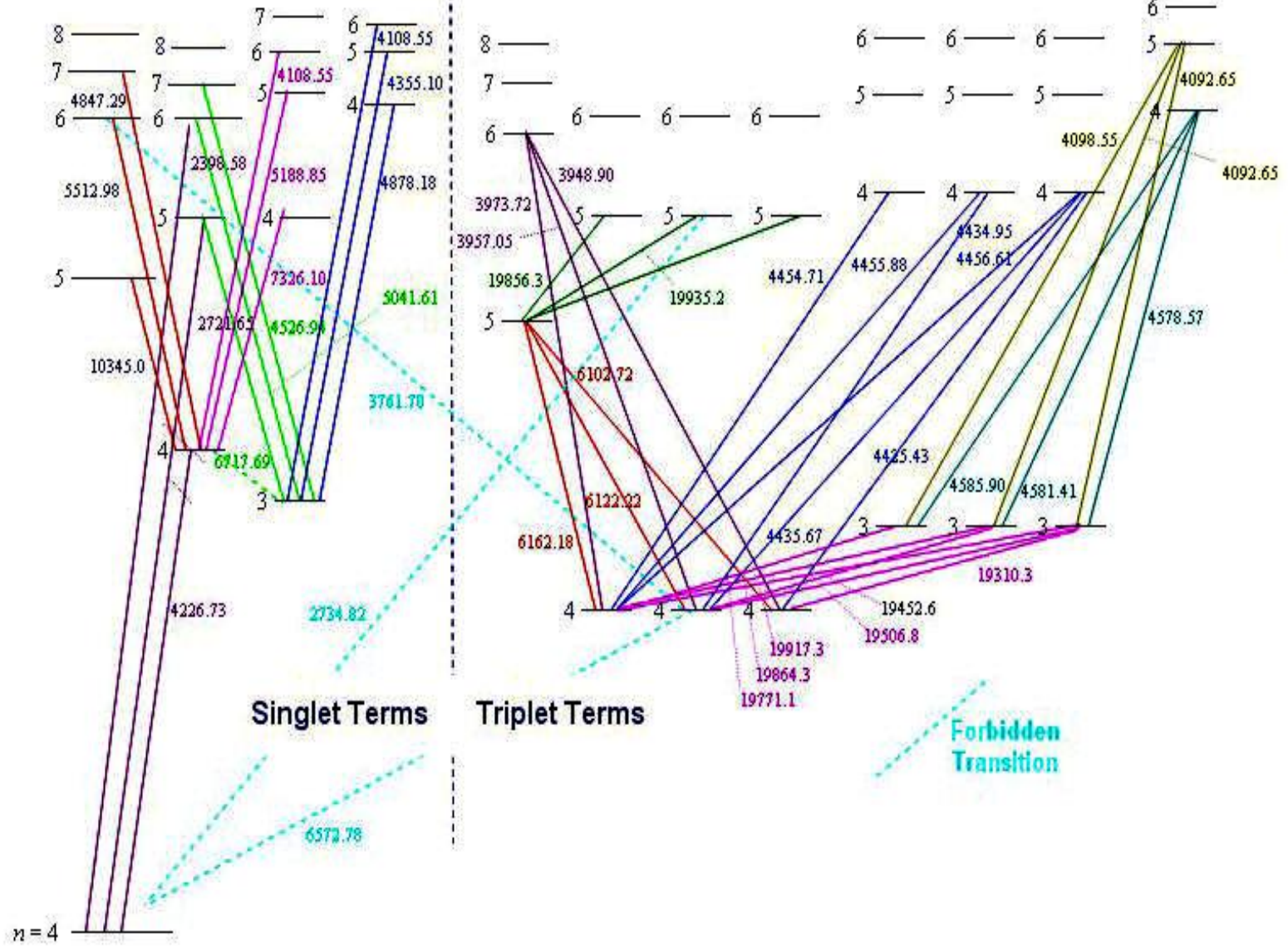
 cm^{-1}

12,500-

25,000-

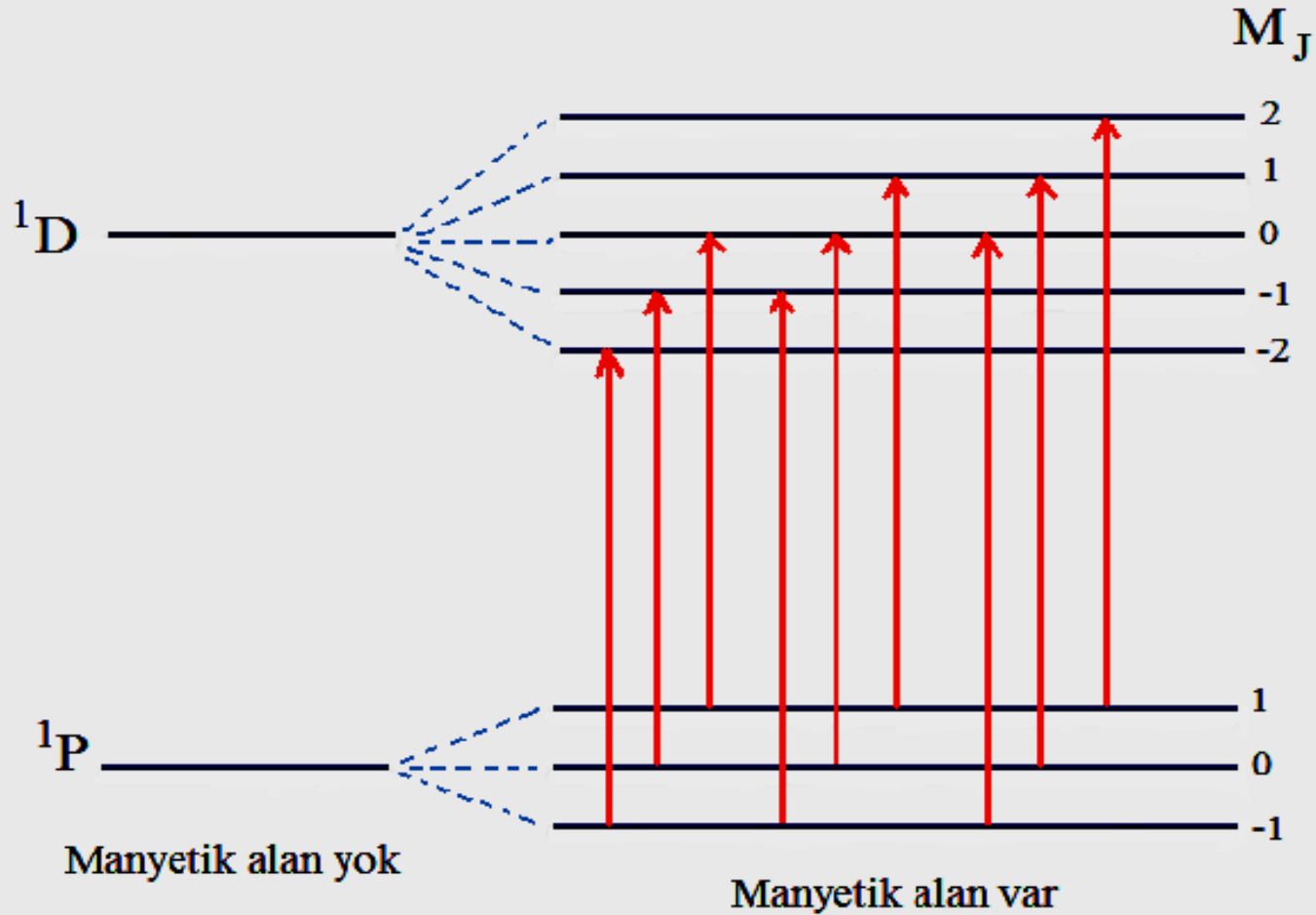
37,500-

50,000-



Kalsiyum için enerji seviye diyagramı

Enerji düzeyleri arasında, seçimlilik kurallarına uyan geçişler sonucu gözlenen spektral hatların bir manyetik alan varlığında yarılmalarına “**Zeeman etkisi**” adı verilir (M_J kuantum sayısı).



Moleküler Absorpsiyon

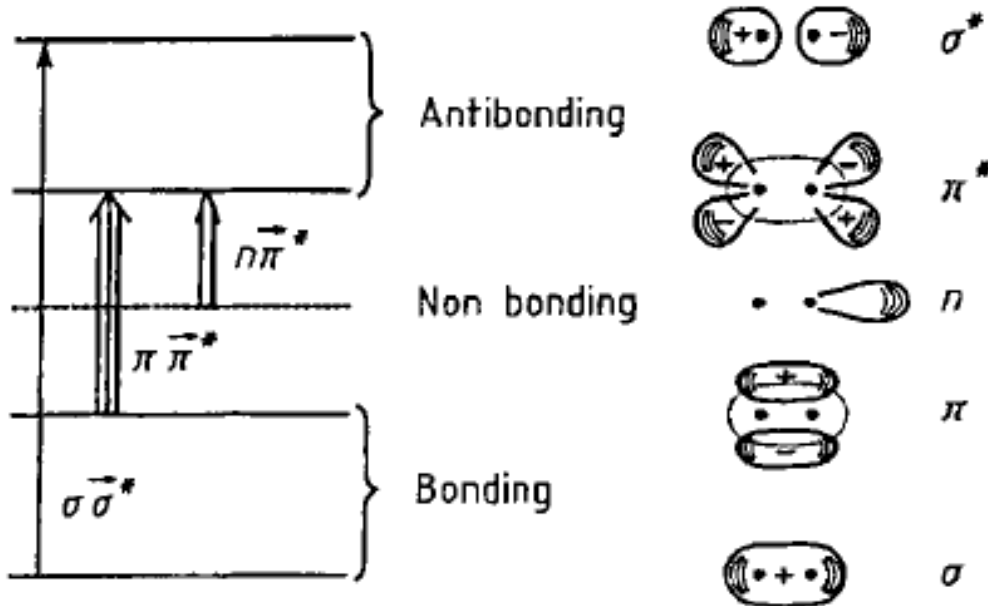
Özellikle yoğunlaşmış fazlardaki çok atomlu moleküllerin absorpsiyon spektrumları, atom spektrumlarına göre oldukça karmaşıktır; çünkü bu moleküllerdeki enerji düzeylerinin sayısı, sadece atomların enerji düzeyi sayılarına göre genellikle, çok daha fazladır. Moleküllerin bantlarına ilişkin enerji (E), üç bileşenden oluşur:

$$E = E_{\text{elektronik}} + E_{\text{titreşim}} + E_{\text{dönme}}$$

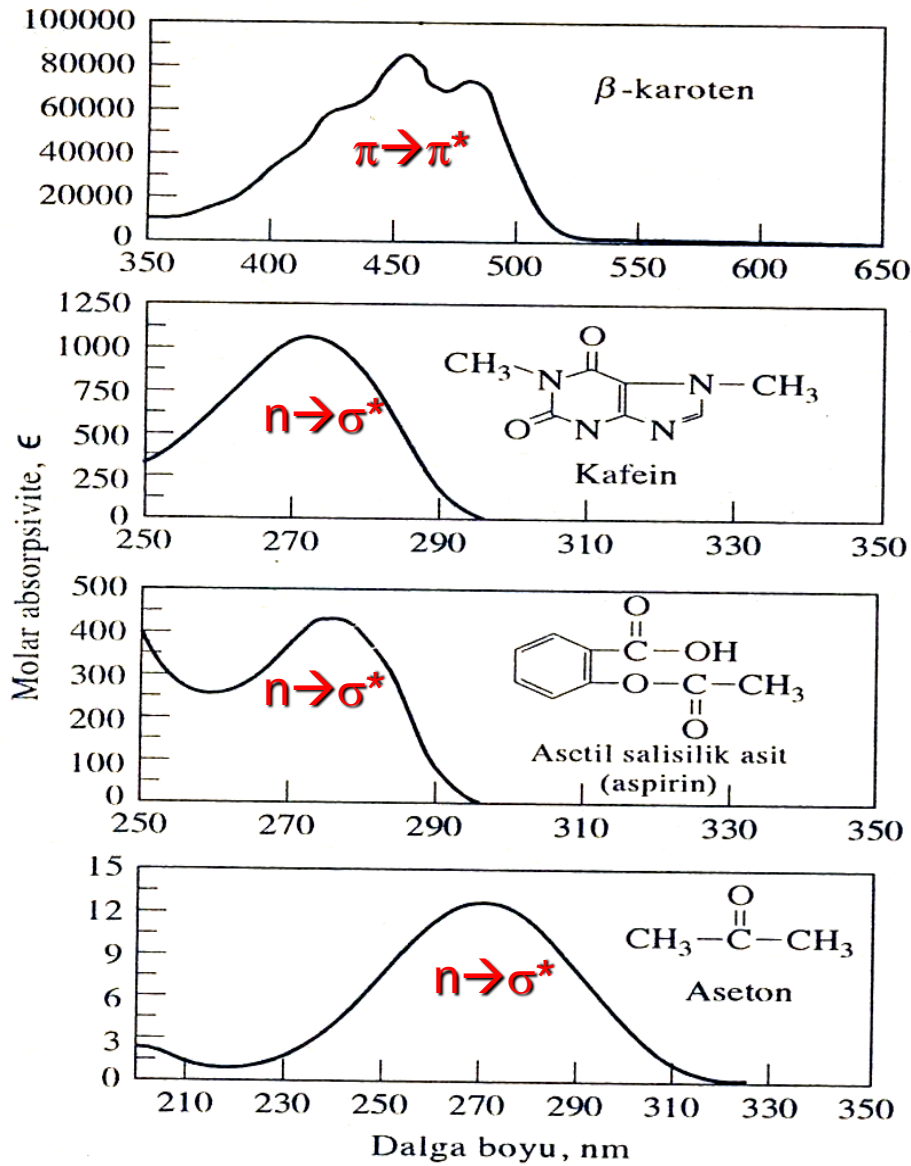
$E_{\text{elektronik}}$, molekülde bağ yapan elektronlara ait enerji düzeyinden kaynaklanan elektronik enerjidir.

$E_{\text{titreşim}}$, moleküllerdeki atomlar arası bağ titreşimlerinin toplam enerjisidir.

$E_{\text{dönme}}$, molekül içindeki dönme hallerinden oluşan enerjidir.



**Moleküldeki elektronlardan
kaynaklanan enerji seviyelerinin
oluşması**



Tipik organik bileşikler için ultraviyole spekt.rumları.

Manyetik Alanla Oluşan Absorpsiyon

Bazı elementlerin çekirdekleri ve elektronları güçlü bir manyetik alana maruz kaldığında, bu temel parçacıkların manyetik özelliklerinden dolayı var olanlara ek olarak bazı kuantlaşmış enerji düzeyleri gözlenebilir.

Oluşan bu yeni düzeyler arasındaki enerji farkı çok küçük olup, bu düzeyler arasındaki geçişler, ancak uzun dalga boylu (veya düşük frekanslı) ışın absorpsiyonu ile üretilebilir.

Çekirdek için, 30 - 500MHz (λ : 1000 - 60 cm) arası radyo dalgaları, elektronlar için ise yaklaşık 9500 MHz (λ :3cm) frekansında mikrodalgalar absorplanır.

Çekirdek ve elektronların manyetik alanda absorpsiyonu sıra ile nükleer manyetik rezonans (NMR) ve elektron spin rezonans (ESR) teknikleriyle incelenir.

Durulma süreçleri

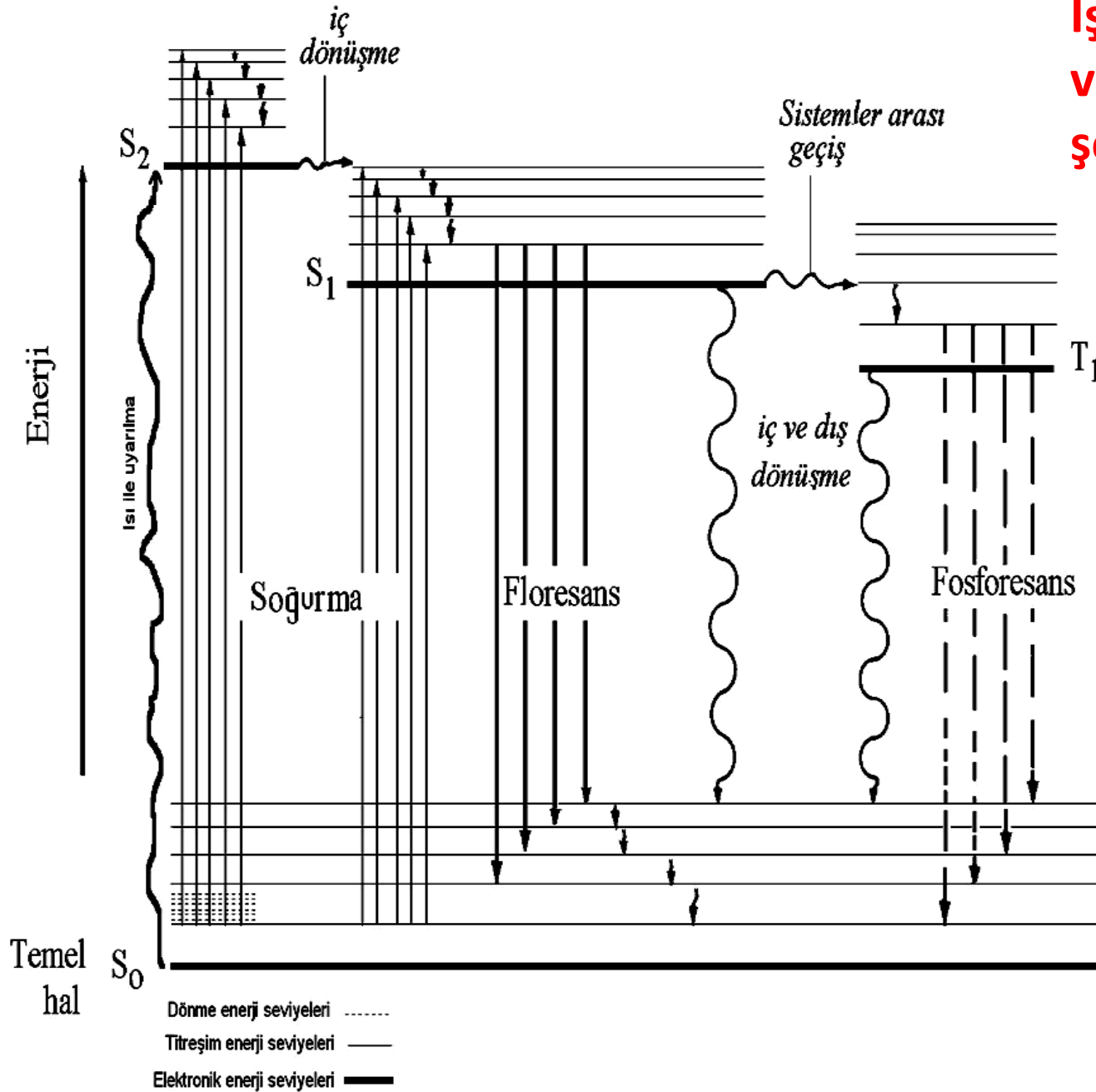
Atomlarda sadece elektronik enerji seviyelerine uyarılma söz konusuken, moleküllerde elektronik, titreşim ve dönme enerji seviyelerine uyarılma söz konusu olabilir.

Işın absorpsiyonu ile uyarılmış bir atom veya molekülün uyarılmış ömrü kısadır. Temel hale dönüş, ışımalı ve/veya ışımasız geçişlerle olur.

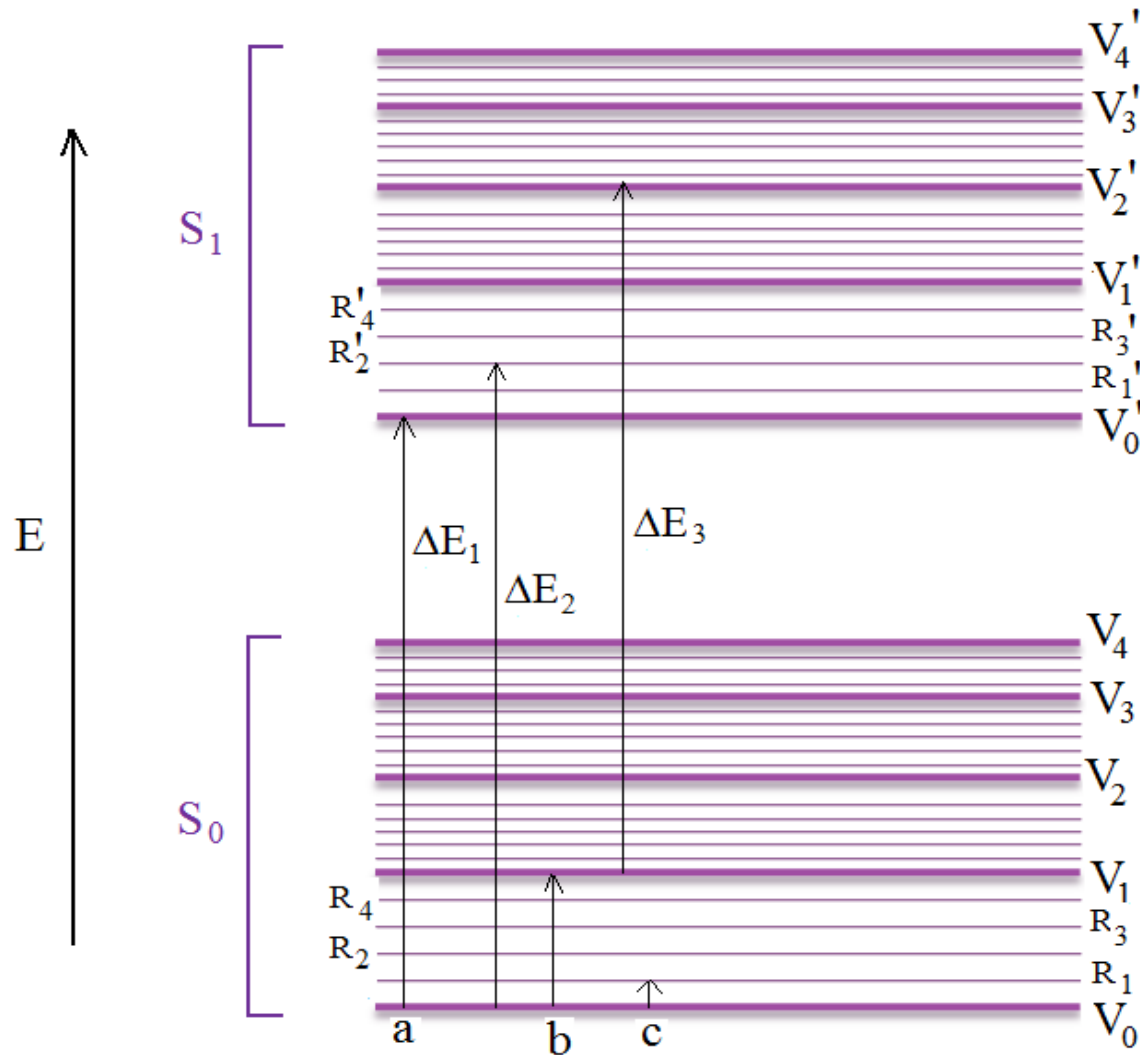
Diğer moleküllerle çarpışma sonucu uyarılma enerjisi, kinetik enerjiye dönüşür, bu ışımasız geçiştir.

Floresans, ışıkla uyarılan türün 10^{-5} s den daha düşük sürede temel hale ışımalı geçiştir. Fosforesans ise 10^{-5} s den daha uzun süre alır.

Işık absorpsiyonu ve enerji kaybının şematik gösterimi



Moleküler enerji seviyeleri



S_0 = Temel elektronik hal (singlet)

S_1 = Singlet uyarılmış hal

V = Temel hal titreşim düzeyleri

V' = Uyarılmış hal titreşim düzeyleri

R = Temel hal rotasyon düzeyleri

R' = Uyarılmış hal rotasyon düzeyleri

(a) Elektronik geçiş

(b) Titreşim geçişi

(c) Rotasyon geçişi

Elektronik geçişler, dalgaboyları 200-800 nm arasında olan UV ve görünür bölge ışımlarıyla gerçekleşir.

Titreşim geçişleri daha düşük enerjilidir. Dalgaboyları 1000-15000 nm olan IR ışınları kullanılır.

Moleküler absorpsiyon spektroskopisinin, atomik absorpsiyon spektroskopisinden ayrılan en önemli yanı; Atomik absorpsiyon spektroskopisinde farklı dalga boylarında keskin çizgiler meydana gelir. Moleküler absorpsiyon spektroskopisinde birçok dalgaboylarını içine alan geniş absorpsiyon bandları meydana gelir.

Belirsizlik İlkesi

Belirsizlik ilkesi ilk olarak doğanın bazı fiziksel ölçümlerde kesinliğe sınırlamalar getirdiğini öneren Heisenberg tarafından ortaya atıldı.

Monokromatik bir ışının frekansını bulurken belirsizliği hesaplayalım.

Monokromatik ışının bilinmeyen frekansı ν_1 i bulmak için ν_2 bilinen frekanslı ışını kullanalım.

$\Delta\nu = \nu_2 - \nu_1$, Δt süresinde ölçülsün. (ölçüm için gerekli en küçük süre)

Δt , $1/\Delta\nu$ değerine eşit veya büyük olmalıdır.

$\Delta t \geq 1/\Delta\nu$ $\Delta t \cdot \Delta\nu \geq 1$ ($\Delta\nu$ yi sıfır belirsizlikle tayin etmek için sonsuz ölçüm gerekir)

Her iki tarafı da h (plank sabiti) ile çarpalım.

$\Delta t \cdot (h \cdot \Delta\nu) \geq h$ $h \cdot \Delta\nu = \Delta E$ olduğuna göre

$\Delta t \cdot \Delta E \geq h$ $\Delta E \geq h / \Delta t$

Bir taneciğin(foton, elektron, nötron, proton) enerjisi tam olarak bilinen Δt süresinde ölçülürse, bu ölçümdeki en az belirsizlik $h / \Delta t$ kadardır.

Bir taneciğin enerjisi sonsuz sürede ölçülürse belirsizlik 0 olur. (sayı / $\infty = 0$)

Belirli sürelerde yapılan ölçümlerde belirsizlik $h / \Delta t$ den daha kesin olamaz.

Bu belirsizlik ilkesinin ifadelerinden birisidir.

Kantitatif (nicel) Spektrokimyasal Ölçümler

Spektrokimyasal Yöntemlerde Temel Sınıflar

Sınıf	Ölçülen Işınım Şiddeti	Değişim Bağıntısı	Yöntem Tipleri
Emisyon	Yayılan, P_e	$P_e = kc$	Atomik Emisyon
Luminesans	Işıyan, P_l	$P_l = kc$	Atomik ve moleküler floresans, fosforesans ve kemilüminesans
Saçılma	Saçılan, P_{sc}	$P_{sc} = kc$	Raman saçılması, turbidimetri ve nefelometri
Absorpsiyon	Gelen, P_0 ve geçen, P	$-\log \frac{P}{P_0} = kc$	Atomik ve moleküler absorpsiyon

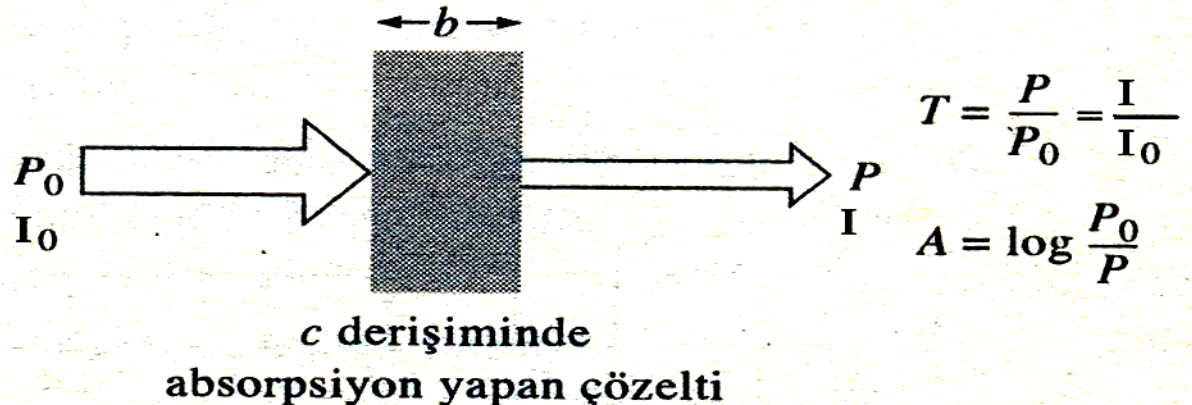
P; belli bir alana düşen ışık şiddeti (veya I)

Geçirgenlik (T); b cm kalınlığında absorpsiyon yapan türün C derişiminden geçirilen paralel ışın demetinin şiddetinin geçiş öncesi ve sonrası arasındaki orana denir.

$$T = \frac{P}{P_0}$$

veya

$$\%T = \frac{P}{P_0} \times \%100$$

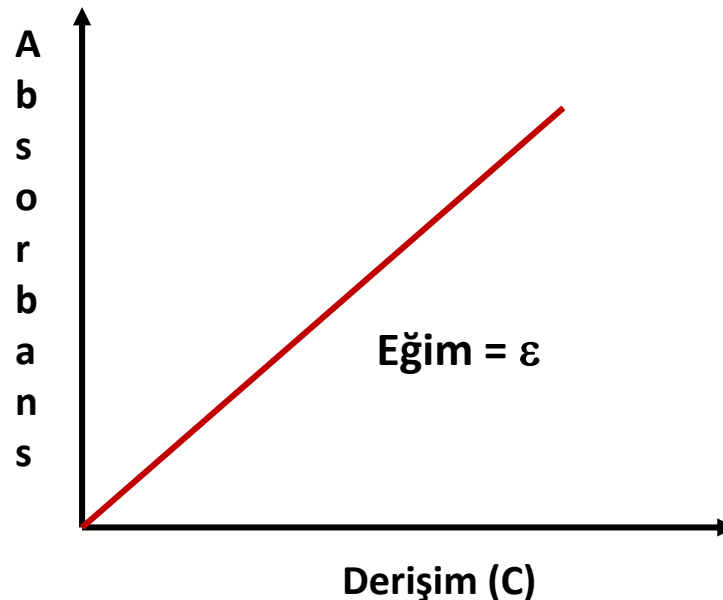


Absorbans: $A = -\log_{10} T = \log \frac{P_0}{P} = \log I_0 / I$

Beer Yasası : Monokromatik ışın için absorbans, ışık yolu, absorptivite ve derişimi ile orantılıdır. A; absorptivite(L/g.cm), b; ışık yolu(cm), C; derişim(g/L) olmak üzere

$$A=abC$$

Eğer C(mol/L), b(cm) ise $A=\epsilon bC$ dir. ϵ (L/mol.cm) ve molar absorptivite adını alır.



LAMBERT-BEER KANUNU

Bir maddenin **molar absorplama katsayısı** (ϵ) biliniyorsa absorbans ölçümü yapılarak derişimi hesaplanabilir.

Absorbansın 0.2 – 0.9 arasında olmasına dikkat edilmelidir.

Yüksek derişimli çözeltilerle çalışırken absorbansları bu aralıkta elde etmek için uygun oranda seyreltme yapılmalıdır.

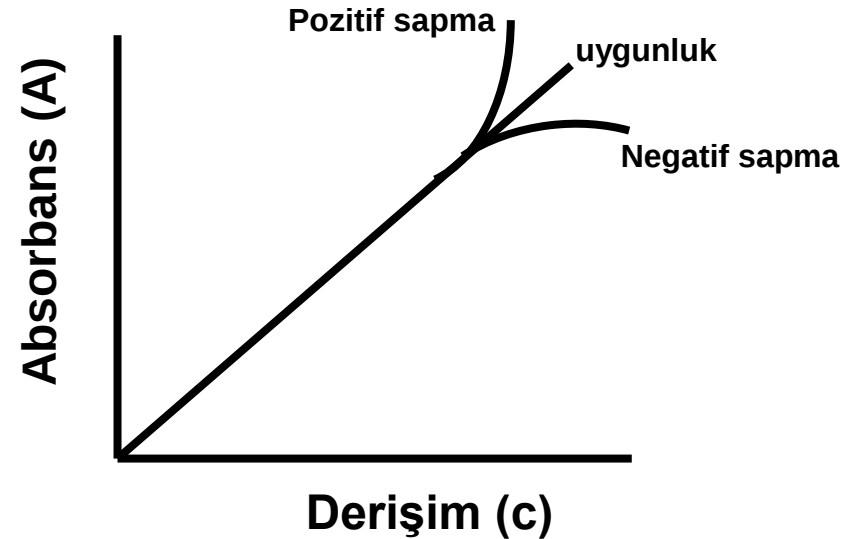
ε değeri bir madde için karakteristik olup aynı madde için dalgaboyuyla da değişir.

Bu nedenle “ ε ” değeri absorpsiyonun en yüksek olduğu dalgaboyunda ($\lambda_{\max}$) hesaplanır.

ε , çözeltideki maddenin bir özelliği, **A** ise herhangi bir örneğin özelliğidir.

A, örneğin **derişimiyle** ve **ölçümün yapıldığı kabın ışıma yoluyla** değişir.

Bir maddenin farklı derişimdeki çözeltilerinin belirli bir dalgaboyundaki absorbans değişimi grafiğe geçirildiğinde aşağıdaki grafik elde edilir.



Lambert-Beer Kanunu'ndan Sapmalar

- 1- Cihazdan gelen sapmalar*
- 2- Çalışılan örnekteki kimyasal maddelerden ileri gelen sapmalar**
- 3- Analizci hatasından ileri gelen sapmalar

* Bugün kullanılan çift ışına demetli (double beam) cihazlarda ilk üç kaynaktan gelen hatalar minimuma indirilmiştir.

** Disosiyasyon, asosiyasyon, iyonlaşma, pH etkisi, sıcaklık etkisi ve çözücü değişimi gibi.

***Analizci hatasından ileri gelen sapmalar

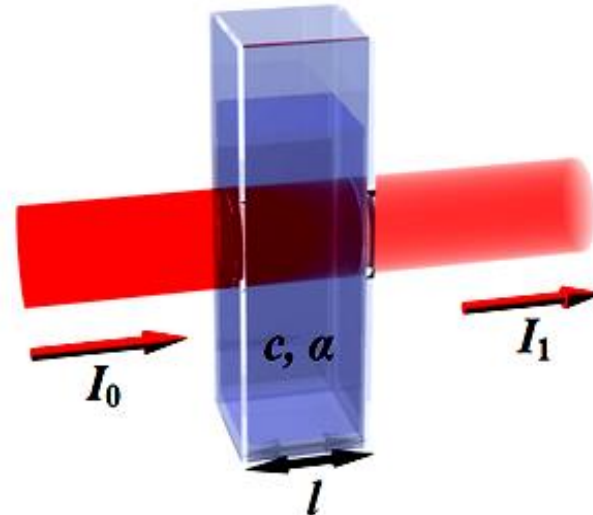
a) En uygun derişimler 1.0×10^{-3} - 1.0×10^{-5} M

$$A / c \neq \varepsilon \quad A / c = \varepsilon n / (n^2 + 2)^2$$

$$c \uparrow \quad n \uparrow \quad n / (n^2 + 2)^2 \downarrow$$

b) Çözelti içinde kabarcıklar ve asılı parçacıklar bulunmamalıdır.

c) Çözeltinin içine konduğu ölçüm kapları kirli ve çizik olmamalıdır.



OPTİK CİHAZLARIN BİLEŞENLERİ

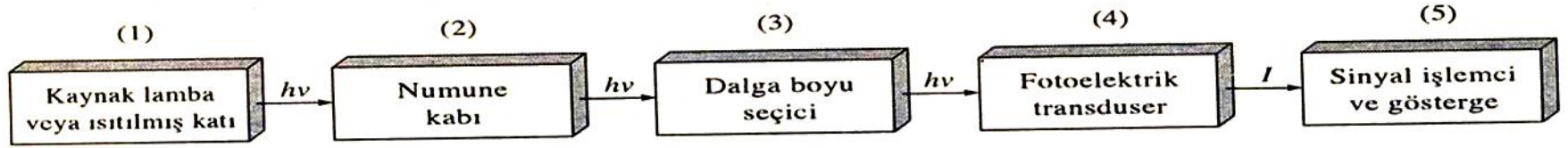
Optik spektroskopik yöntemler, ışığın birbirinden farklı 6 değişimine bağlı olarak optik cihazlar tasarlanmaktadır.

- (1) absorpsiyon,
- (2) floresans,
- (3) fosforesans,
- (4) saçılma,
- (5) emisyon,
- (6) kemilüminesans .

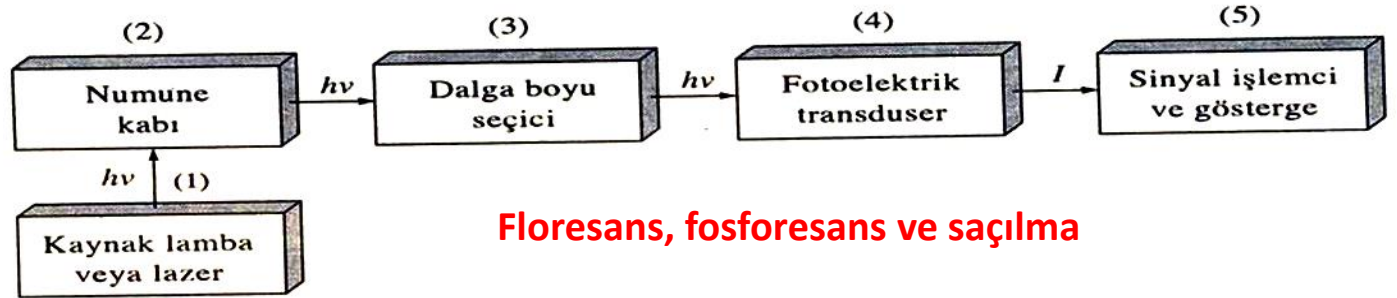
Tipik bir spektroskopik cihaz başlıca beş bileşen içerir :

- i. ışın enerjisi kararlı bir ışık kaynağı,
- ii. numunenin bulunduğu saydam bir hücre,
- iii. ölçümler için spektrumun belirli bölgesini ayıran bir düzenek,
- iv. ışınların enerjisini ölçülebilir bir sinyale (genellikle elektriksel) dönüştüren bir dedektör ,
- v. sinyal işlemcisi ve kayıt sistemidir .

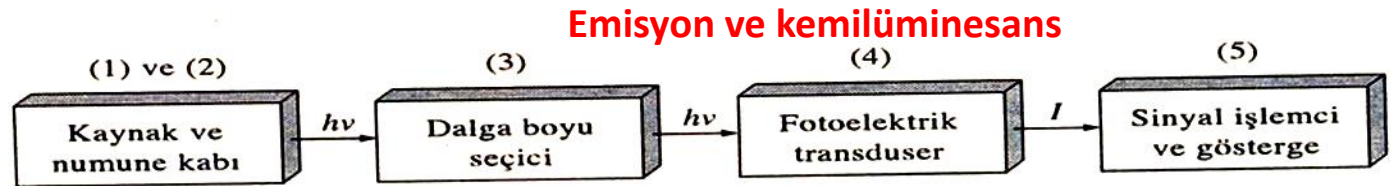
Optik spektrofotometrik cihazların tasarımı



Absorpsiyon

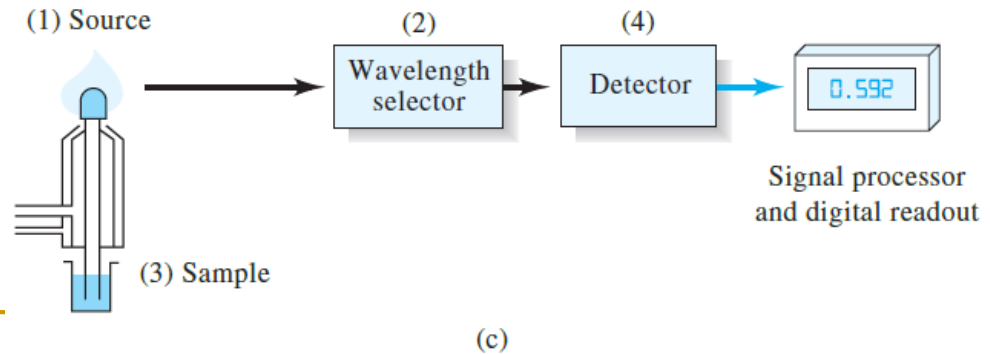
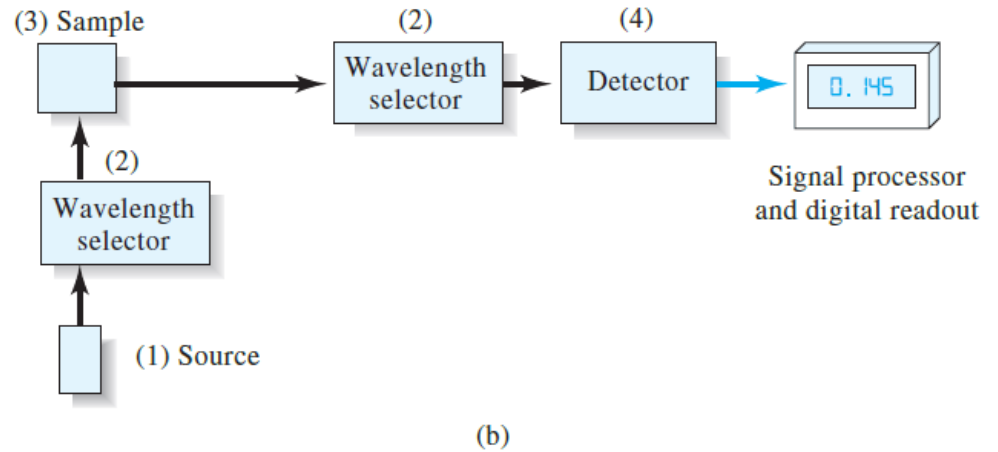
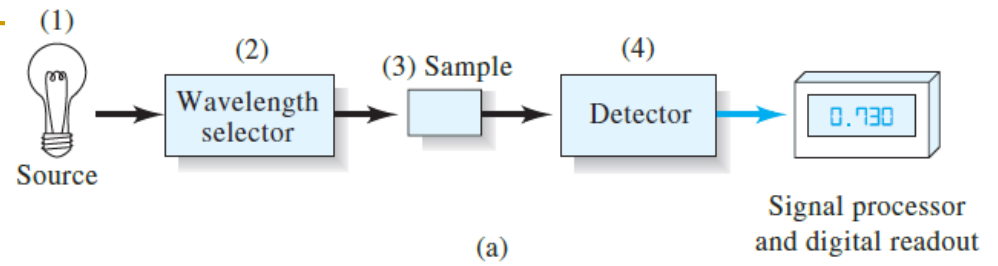


Floresans, fosforesans ve saçılma



Emisyon ve kemilüminesans

Optik spektrofotometrik cihazların tasarımı



- (a) Absorpsiyon,
- (b) Floresans,
- (c) Emisyon, spektroskopi cihaz bileşenleri

Işık Kaynakları

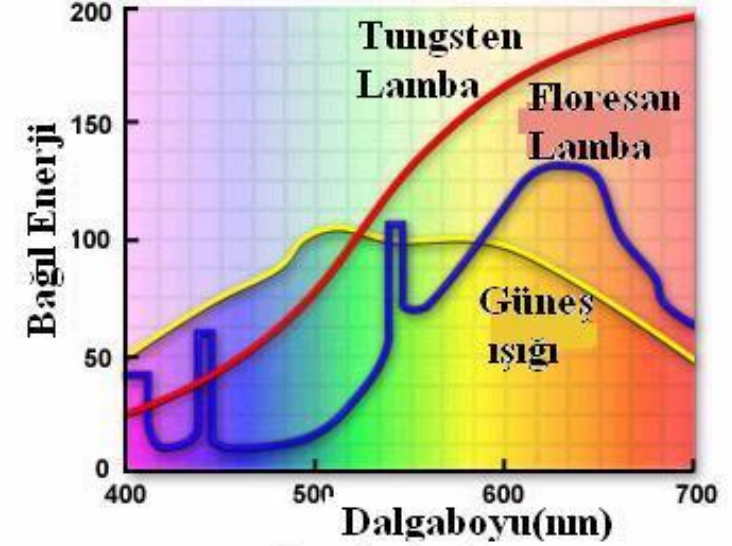
- 1- Yeterli güçte ışın demetleri oluşturmali
 - 2-Yaydığı ışın şiddeti belirli bir sürede sabit kalmalı (bunu sağlamak zor olduğundan iki ışın yollu cihazlar kullanılır. Numuneden geçen ve geçmeyen ışınlar karşılaştırılır.)
 - 3- istenilen dalga boyunda ışın yayabilmeli
- Bütün bu özellikler tek bir ışın kaynağında olmadığından amaca uygun olarak çeşitli ışık kaynakları kullanılır. Kaynaklar yaydıkları ışına göre “sürekli” ve “çizgi” olmak üzere 2 ye ayrılır.

Sürekli spektrum kaynakları:

Bunlar absorpsiyon ve floresans spektroskopisinde yaygın olarak kullanılır. Belli bir dalga boyu aralığında tüm dalga boylarındaki ışınları yayarlar.

Çizgi Spektrum Kaynakları

Sadece bazı dalga boylarında ışın yayan kaynaklardır.



Bazı Görünür Bölge Işık Kaynakları

Dalga boyu, nm 100 200 400 700 1000 2000 4000 7000 10000 20000 40000

Spektral bölge	VAC	UV	Görünür	YAKIN IR	IR				UZAK IR
(a) Kaynaklar									
Sürekli	Ar lamba								
		Xe lamba							
		H ₂ veya D ₂ lamba							
			Tungsten lamba						
				Nernst çubuğu (ZrO ₂ + Y ₂ O ₃)					
					Nichrome teli (Ni + Cr)				
Çizgi						Globar (SiC)			
		Oyuk katot lambalar							
			Lazerler						

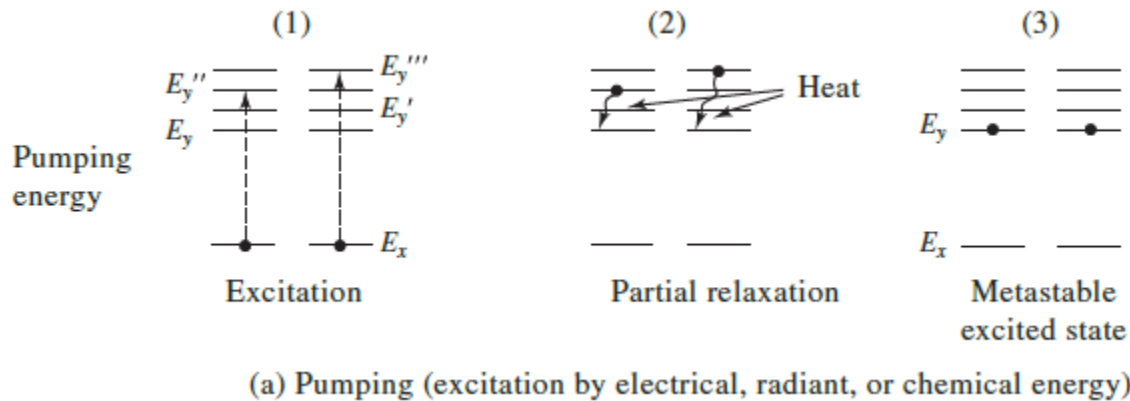
Lazer tipi ışın kaynağı

Çıkan ışının çok dar bir dalga boyu aralığında yayımlanması (keskin; 0,01 nm veya daha dar), şiddetli biçimde ışın üretilmesi ve çıkan ışının uyumlu (coherent) oluşu nedeniyle sıkça tercih edilen ışın kaynağı tipidir.

Lazer, basit anlatımla GaAs gibi bir yarı iletken, organik bir boyar madde içeren çözelti ve Ar veya Kr gibi bir asal gazdan meydana gelmektedir.

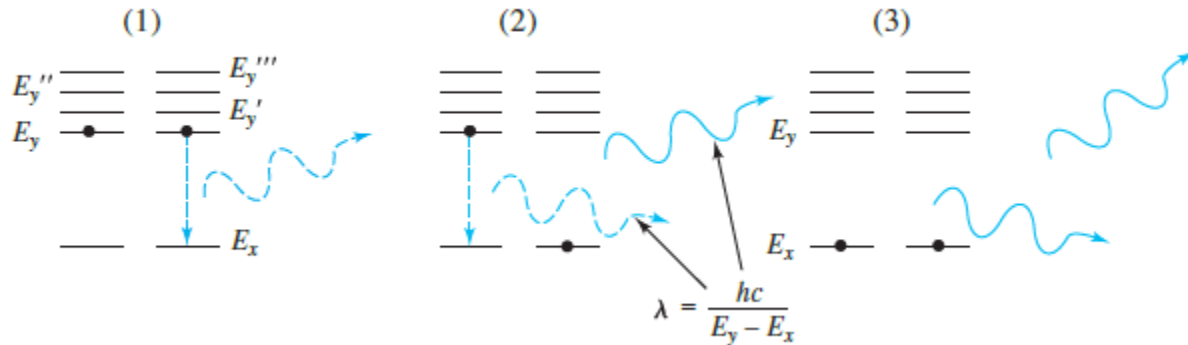
Lazer oluşumu temelde 4 basamaktan oluşur:

1) Pompalama: Elektrik, kimyasal ya da kuvvetli ışın kaynağıyla foton üretici aktif tür uyarılır ve uyarım sağlanır.

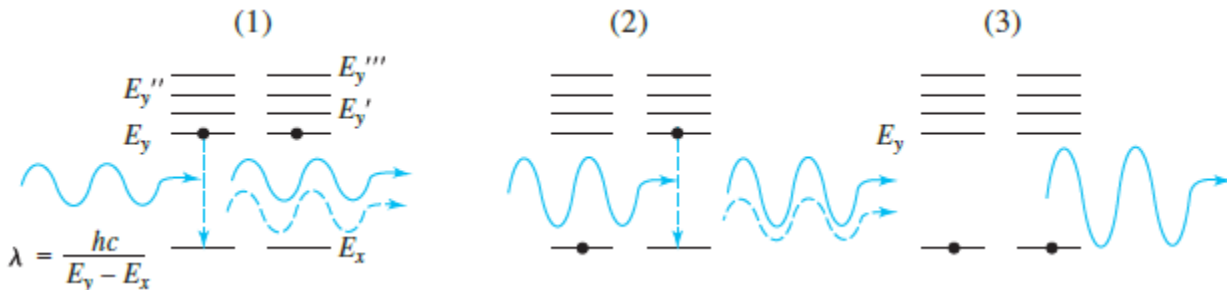


Lazer tipi ışın kaynağı

2) Kendiliğinden emisyon: Uyarılmış elektronik seviyelerde bulunan türler, fazla enerjilerini floresans yoluyla boşaltırlar. Kendiliğinden emisyon bir rasgele süreç olduğundan, emisyonun meydana gelme anı ve fotonun oluşması için elektronik haldeki değişim molekülden moleküle değişir. Buradaki emisyon, uyumlu olmayan ancak monokromatik bir emisyondur.

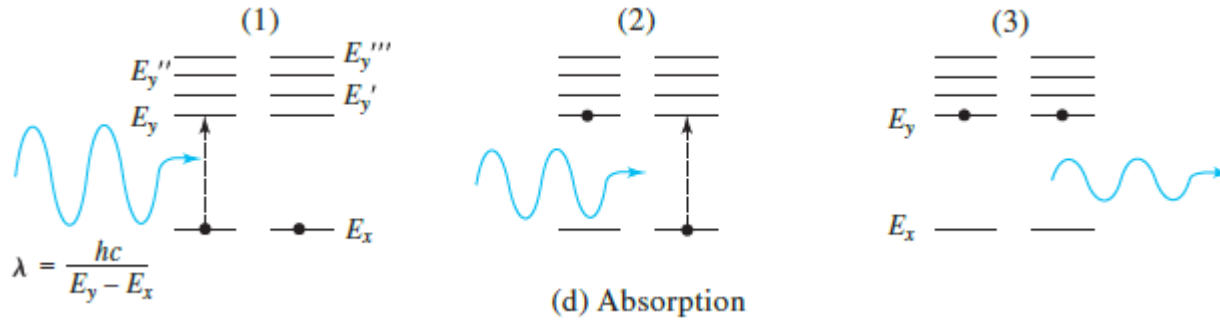


3) Uyarılmış emisyon: Lazer'in temelini oluşturur. Uyarılmış lazer türleri, kendiliğinden emisyon yapılan fotonlarla çarpışarak temel hale dönerken, çarpan fotonlarla eş enerjili fotonlar yayarlar. Yayımlanan lazer ışınması, aynı yönde ve aynı fazda hareket etmektedir.



Lazer tipi ışın kaynağı

4) Absorpsiyon: Uyarılmış emisyon ile yarışan bu durumda, kendiliğinden emisyon ile uyarılmış emisyon yoluya üretilen iki foton, yarı kararlı uyarılmış seviyeleri oluşturmak üzere absorplanırlar. Bu durum gerçekleşirse, lazer ışıma engellenir.



Işın şiddetinin yükseltilmesi için uyarılmış emisyonun artması ve absorpsiyon sürecinde tüketilen fotonun azalması şarttır. Bu nedenle, uyarılmış tanecik sayısının düşük enerjili tanecik sayısından yüksek olmasını sağlanmalıdır.

Lazer çeşitleri (a) kat hal lazerleri, (b) gaz lazerleri, (c) boyar madde lazerleri ve (d) Yarı iletken diyod lazerleri, şeklindedir.

Lazer tipi ışın kaynağı

Yarı İletken Lazerleri:

Ticari olarak önemi yüksek bu lazer türlerinin çalışma prensibi, değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasındaki fark kadar enerjiye sahip foton, yarı iletkenin elektrikle uyarılması sonucunda değerlik bandından iletkenlik bandına uyarılması ve tekrar durulması esnasında oluşur.

Material/ Substrate	Wavelength Maximum or Wavelength Range, nm
InGaN/GaN	360–525 depending on composition
SiC	470
GaP	550
GaAs _{1-x} P _x /GaAs	589–700 depending on composition
Ga _{1-x} Al _x As/GaAs	650–900 depending on composition
GaAs	880–1020 depending on composition
InGaAsP/InP	600–1600 depending on composition

Numune Kapları

Emisyon spektroskopisi hariç, bütün spektroskopik yöntemlerde numune kaplarına ihtiyaç duyulur. Numune kapları hücre veya küvet olarak adlandırılır. Çalışılan dalga boyu aralığı için geçirgen olmalıdır.

Mesela cam küvetler 350 nm altındaki ışığı absorplayacağı için UV bölgedeki çalışmalarda kuvars veya erimiş silis küvet kullanılır. Sodyum Klorür kristalleri IR bölgede uygun hücre penceresi olarak kullanılır.

Wavelength, nm	100	200	400	700	1000	2000	4000	7000	10,000	20,000	40,000
Spectral region	VAC		UV		Visible		Near IR		IR		Far IR
(a) Materials for cells, windows, lenses, and prisms	Lithium fluoride										
	Fused silica or quartz										
	Corex glass										
	Silicate glass										
	NaCl										
	KBr										
	TlBr or TlI										
	ZnSe										

Dalga Boyu Seçiciler

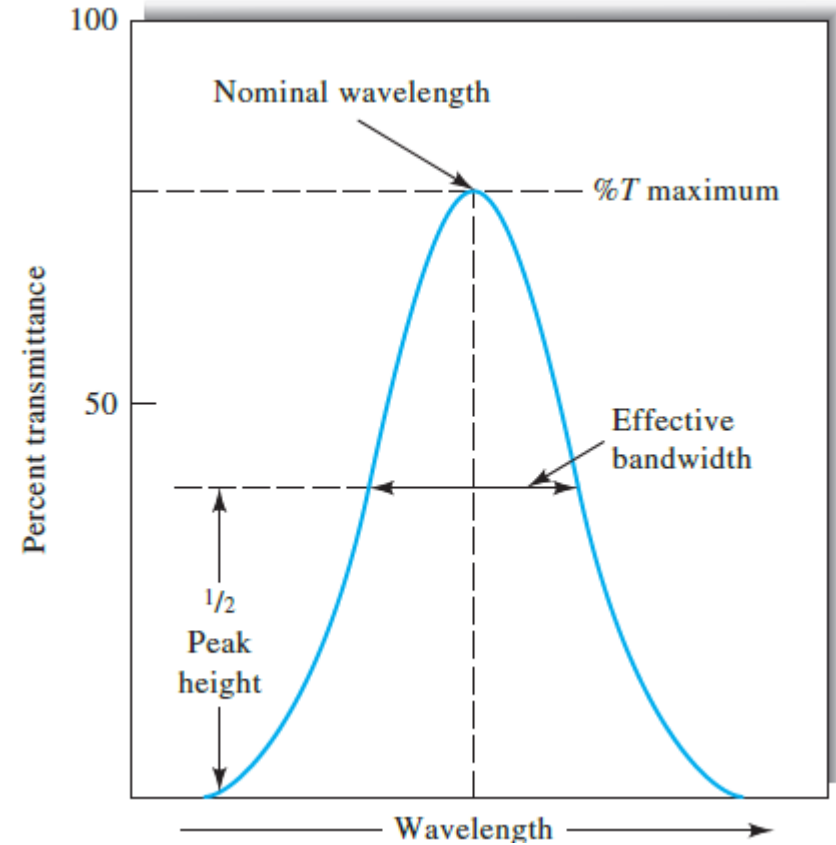
Spektroskopik Analizlerin çoğunda, analit tarafından absorplanan veya yayılan bir ışın bandını diğer ışınlardan ayıracak bir sistem gerekir. Bu sistemler cihazın hem seçiciliğini hem de duyarlılığını büyük ölçüde artırır.

Dalga boyu seçicisinden çıkan ışınların tek dalga boyu olması ideal olarak beklenir. Ancak hiçbir dalga boyu ayırıcısı bunu tam olarak yerine getiremez. Bandın inceliği cihazın performansını artırır. Dalga boyu seçiciler, (1) filtreler ve (2) monokromatörler olarak iki başlıkta incelenir.

Bir dalga boyu seçici ideal durumda,

- Keskin bir aralıkta,
- Şiddeti azalmayan bir, spektrumda ayırma yapmalıdır.

Ancak, bu durum maalesef tam olarak gerçekleşmez ve cihazda kullanılan malzeme tercihi ve optik kalitesi buradan öne çıkar.



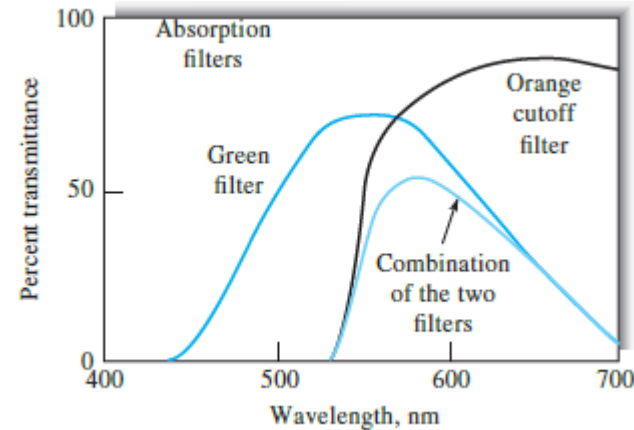
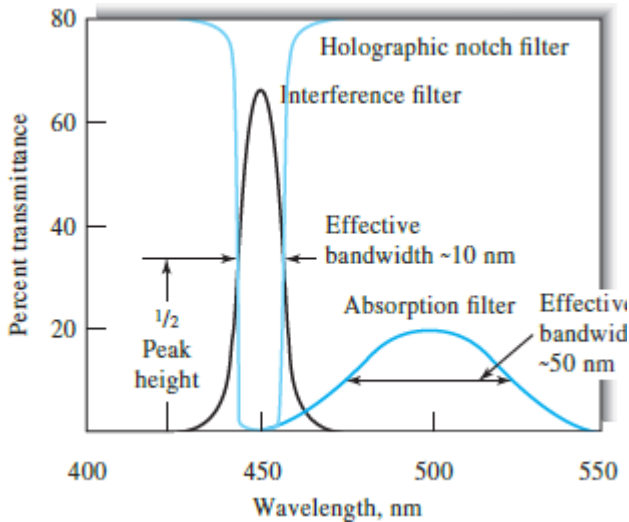
Filtreler:

Filtreler, sürekli ışın veren bir kaynağın yaydığı ışınlardan belli bir ışınma bandı dışında kalan dalga boylarını absorplayarak çalışır.

Filtreler, (a) Girişim, (b) Absorpsiyon filtreleri, olarak ayrılır.

Absorpsiyon filtreleri, GB ile sınırlıyken;
Girişim filtreleri UV, GB, veya IR bölgesi için kullanılabilir.

Son yıllarda, akusto-optik ayarlanabilir filtreler, girişim filtrelerine göre yakın IR bölgede sunduğu avantajlar nedeniyle kendine yer bulmuştur.

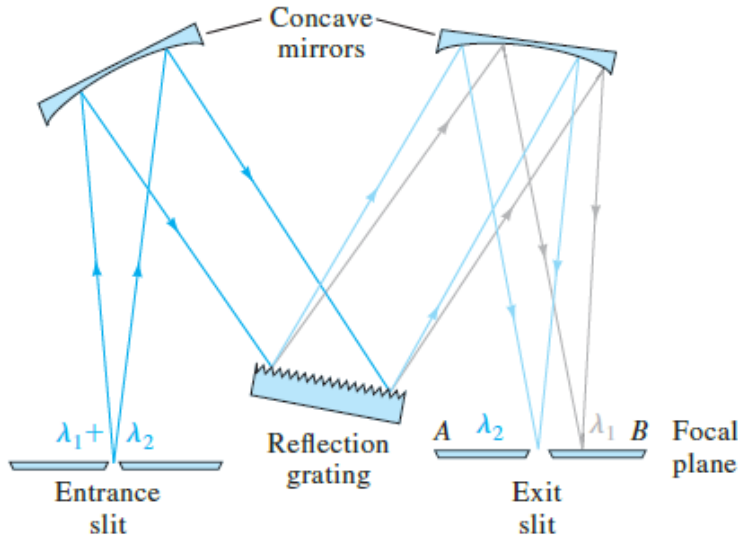


İki tür filtre için etkin bant genişlikleri

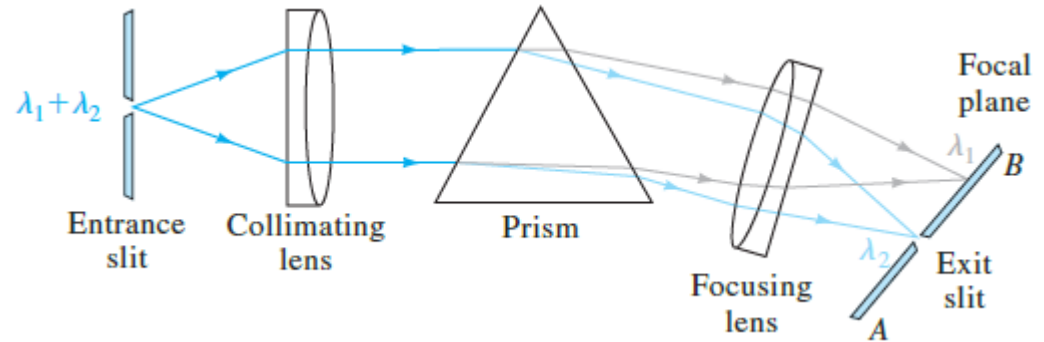
GB ışınları için farklı filtre tipleri

Monokromatörler

Bir çok spektroskopik yöntemde ışınların dalgaboyunu sürekli olarak değiştirmek gerekir. Monokromatörler spektral taramaları yapabilmek için tasarlanmıştır. UV, GB ve IR için kullanılan monokromatörlerin yapılarında mercekler, pencereler, optik ağı veya prizmalar kullanılmıştır.

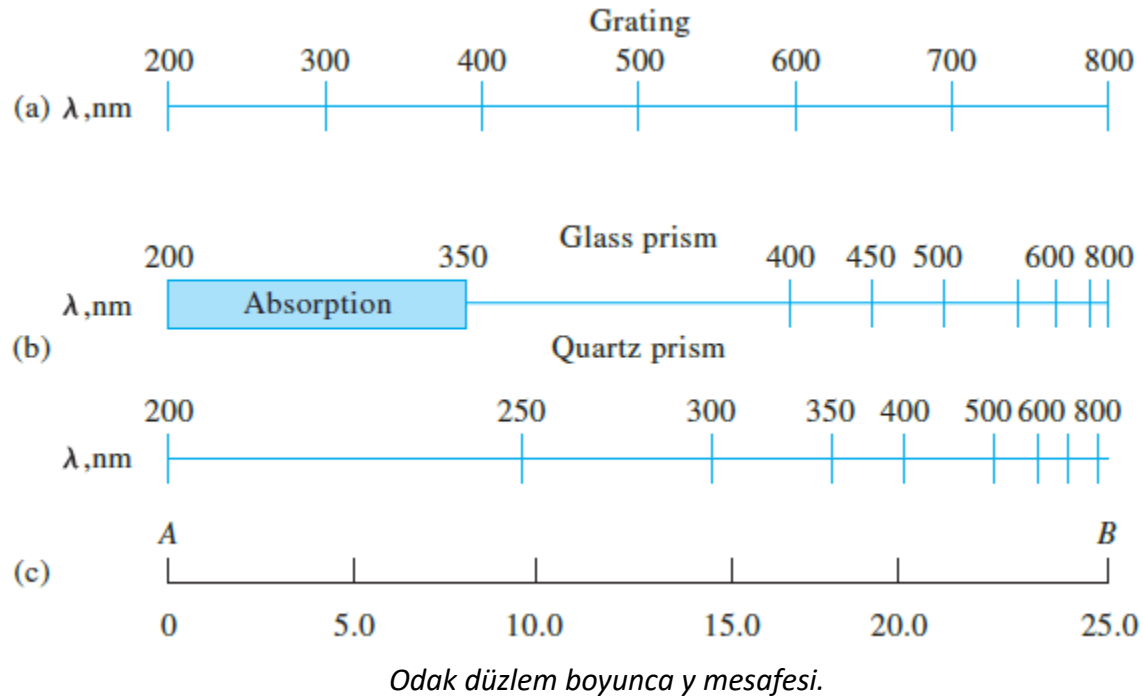


Optik ağı monokromatör
Optik ağı monokromatör



Prizma tipi monokromatör

Monokromatörlerde dispersiyon



Üç farklı türdeki monokromatör için gözlenen dağılma (dispersion) durumu.

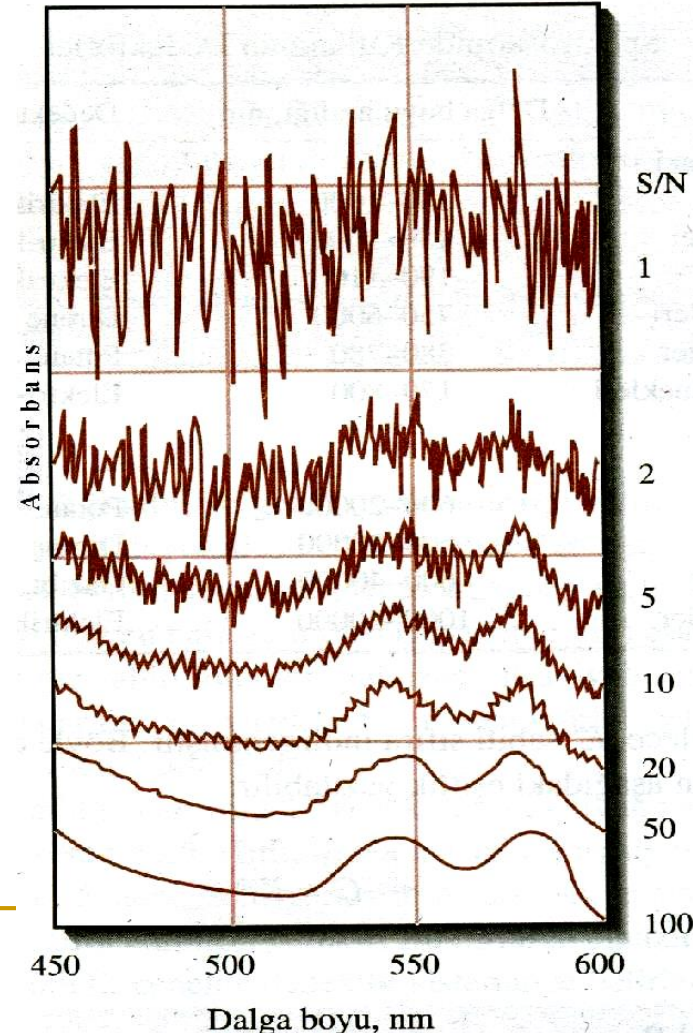
Dedektörler:

Dedektör genel anlamda herhangi bir fiziksel olgunun varlığını gösteren cihazlardır. Elektromanyetik veya radyoaktif ışınların varlığını gösteren fotoğraf filmleri; kütle farklarını gösteren terazi ibresi, termometrelerdeki civa seviyesi, bilinen dedektörlerdir. İnsan gözü de dedektördür. Göz GB ışınlarını bir elektrik sinyaline dönüştürür ve bu sinyal optik sinirdeki nöronlar zinciri ile beyne iletilir.

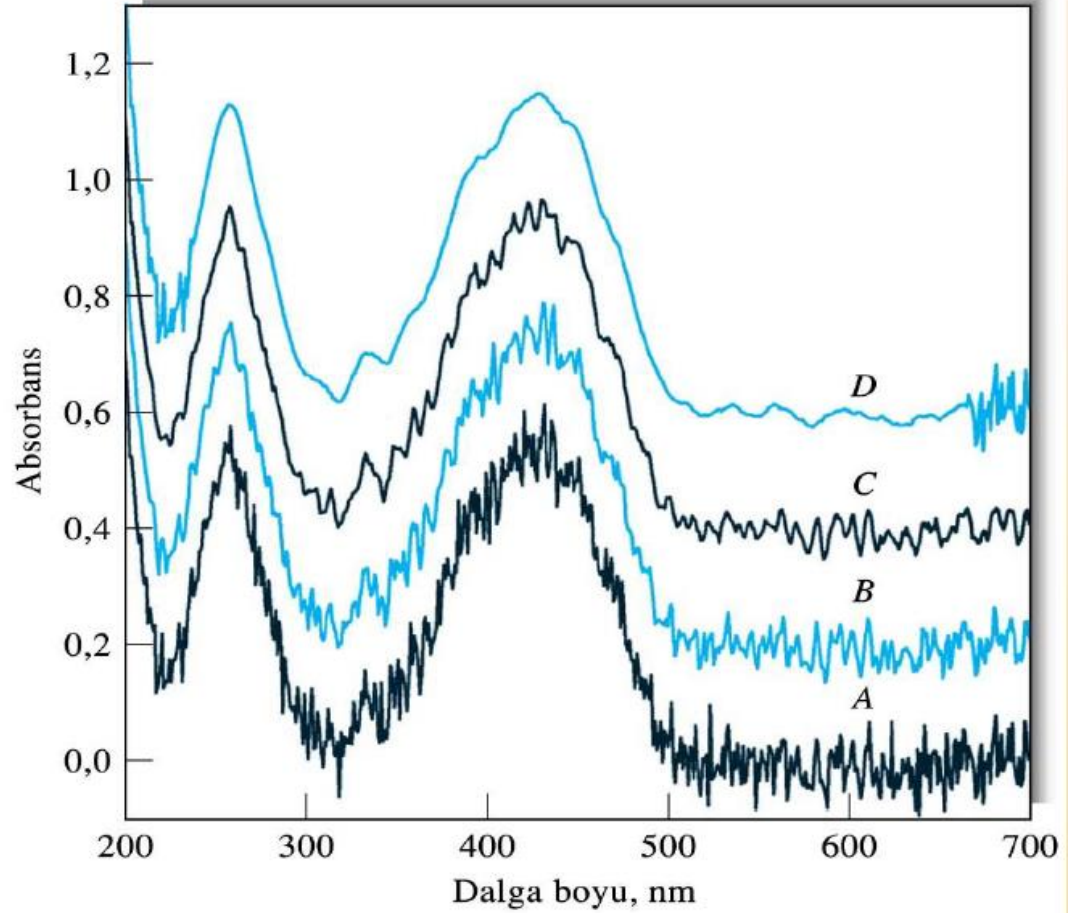
İdeal bir dedektörün özellikleri :

- Yüksek duyarlılığa sahip olmalı
- Sinyal/Gürültü (S/N) oranının yüksek olmalı
- Geniş dalga boyu aralığında sabit ve orantılı cevap vermeli
- Hızlı cevap vermeli
- Işın gelmediğinde çıkış sinyali mümkün olduğunca sıfıra yakın olmalı.

Gürültü: Analitik cihazlardan elde edilen sinyal, kontrolü mümkün olmayan pek çok değişkenin etkisiyle rastgele şekilde dalgalanır. Cihazın duyarlılığını azaltan bu dalgalanmalara gürültü denir. Yandaki şekilde Hemoglobinin farklı S/G oranlarında elde edilmiş absorpsiyon spektrumları gösterilmektedir.



Sinyale binmiş gürültüyü uzaklaştırmanın yollarından biri de **smooth** (pürüzsüzleştirme) işlemidir.



ŞEKİL 5-15 Tartrazin'in gürültülü absorpsiyon spektrumuna düzeltmenin etkisi: (A) Ham spektrum, (B) A'daki verilerin kuadratik 5-noktalı düzeltmesi, (C) aynı verilerin dördüncü-dereceden 13-noktalı düzeltmesi, (D) bu verilerin onuncu dereceden 77-noktalı düzeltmesi.

Dedektör türleri

- Dedektörler fotonlara ve ısıya duyarlı olmak üzere iki türlüdür.
- Foton dedektörleri, ışın fotonlarının aktif bir yüzeye çarparak ya elektron koparması ya da yüzeydeki elektronları uyararak yüzeyi iletken hale getirmesi esasına dayanır. Yaygın olarak 6 tip foton dedektörü kullanılır :
 1. Fototüpler
 2. Fotoçoğaltıcılar
 3. Silisyumlu fotodiyotlar
 4. Fotovoltaik hücreler
 5. Fotoiletken hücreler
 6. Yük aktarım düzenekleri
- Isı dedektörleri ise, IR ışınları gibi düşük enerjili ışınların ölçümünde kullanılır. Isı dedektörleri , üzerine ışın düşünce sıcaklığı yükselen siyah bir yüzeyden ve bu sıcaklık artışını elektrik sinyaline dönüştüren bir elektronik devreden oluşur.

Dedektör türleri

Fotovoltaik: Işın enerjisinin, yarı iletken-metal ara kesitinde akım üretir.

Fototüp: Işın, fotoduyarlı katı yüzeyden elektron yayılmasına neden olur.

Fotoçoğaltıcı tüp: Işınlara duyarlı yüzeyden kopan elektronları yine duyarlı yüzeylere çarptırarak daha fazla sayıda elektron oluşması.

Fotoiletken: Foton abs ile yarı iletkenin elektrik iletkenliğindeki artış.

Si fotodiyod: Fotonların p-n bağlantısı boyunca iletkenlik artışına sebep olması.

Yük aktarım: Foton abs ile Si kristalinde oluşan yüklerin toplanıp ölçülmesi.

FIGURE 7-27 Relative response of various types of photoelectric transducers (A–G) and heat transducers (H, I): A, photomultiplier tube; B, CdS photoconductivity; C, GaAs photovoltaic cell; D, CdSe photoconductivity cell; E, Se/SeO photovoltaic cell; F, silicon photodiode; G, PbS photoconductivity; H, thermocouple; I, Golay cell. (Adapted from P. W. Druse, L. N. McGlauchlin, and R. B. Quistan, *Elements of Infrared Technology*, pp. 424–25, New York: Wiley, 1962. Reprinted by permission of John Wiley & Sons Inc.)

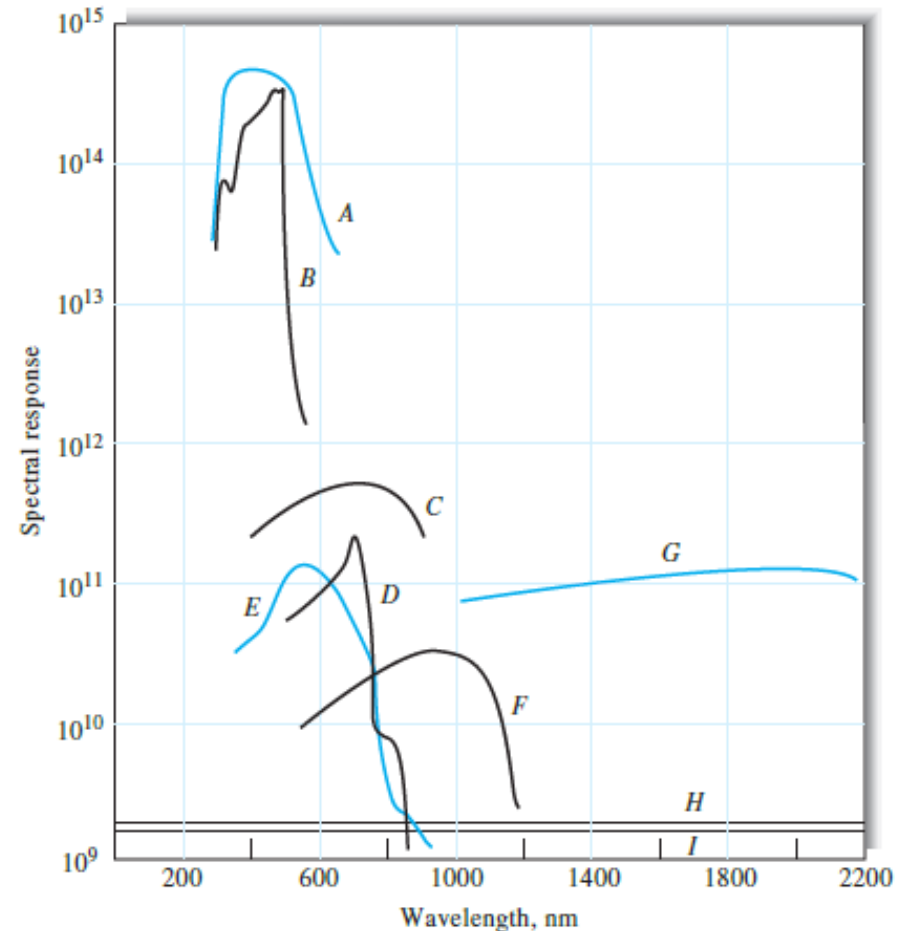
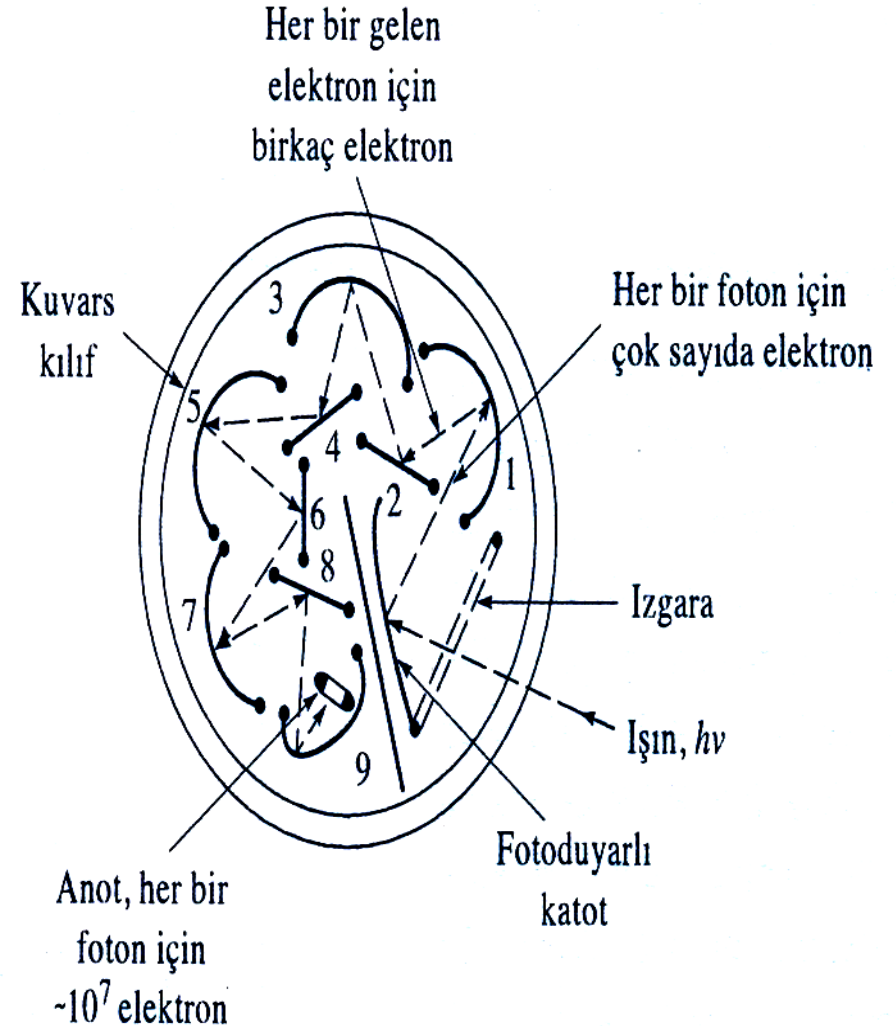


Foto çoğaltıcı tüp

Foto çoğaltıcı tüp en çok kullanılan dedektörlerdendi.

Tüpte foto duyarlı katoda karşı 9 tane dinod adı verilen ek elektrotlar vardır. Fotokatodun yüzeyine ışın düşünce elektron yayar. Dinod 1 katoda oranla 90 V daha pozitif tutularak elektronlar ona doğru hızlanır. Dinoda çarpan her bir elektron ilave elektronların oluşmasına yol açarlar. Dinod1 den daha pozitif olan dinod 2 ye yönelirler. Burada tekrar yüzeye çarpan elektronlar ilave elektronlar oluşturur. Bu işlem 9 dinodda tamamlandığında her bir foton için 10^6 - 10^7 elektron oluşur. Oluşan bütün elektronlar anotta toplanır ve oluşan akım ölçülür.



Optik Cihaz Türleri

Spektroskop: Atomik emisyon hatlarının gözle görülmesine yarayan optik cihaz.

Kolorimetri: Göz yardımıyla renk farkına dayanan bir tür absorpsiyon temelli ölçüm yöntemidir. Son zamanlarda cep telefonun kullanıldığı türleri de mevcuttur.

Fotometre: Bir ışık kaynağı, filtre ve fotoelektrik dedektör yardımıyla oluşturulan bir cihazdır. Fotometre bir nevi kolorimetri ile fotoelektrik dedektörün birleşimidir. Floresans ölçümleri alınıyorsa florometre olarak adlandırılır.

Spektrograf: Işın şiddetini dalga boyu (veya frekansın) fonksiyonu olarak kaydeden alet.

Spektrofotometre ise bir çeşit spektrograf olup iki (veya daha çok sayıda) slit yardımıyla aynı anda gelen veya geçen iki (veya daha fazla) ışın şiddetini aynı anda fotonik dedektörle ölçebilir. Floresans analizi yapan türlerine ise *spektroflorometre* denmektedir.

Yukarıdaki yöntemlerin tamamı, spektrumun belirli bir bölgesini ya da belirli bir dalgaboyu aralığını ölçerek spektrum oluşturan yöntemlerdir. Bu nedenle ışının ayrılmasında filtre veya monokramatöre ihtiyaç duyarlar.

Çoklu (multiplex) cihazlar: Bu tip cihazlarda aynı anda bir analitin verdiği cevapların tümü bir zaman aralığında sürekli kaydedilir. Sonrasında, girişim deseni şeklindeki bu cevap karışımı Fourier Transform dönüşümü ile frekans bileşenlerine ayrılır.

Fourier Transform Kullanılan Multiplex Cihazlarla Tayin

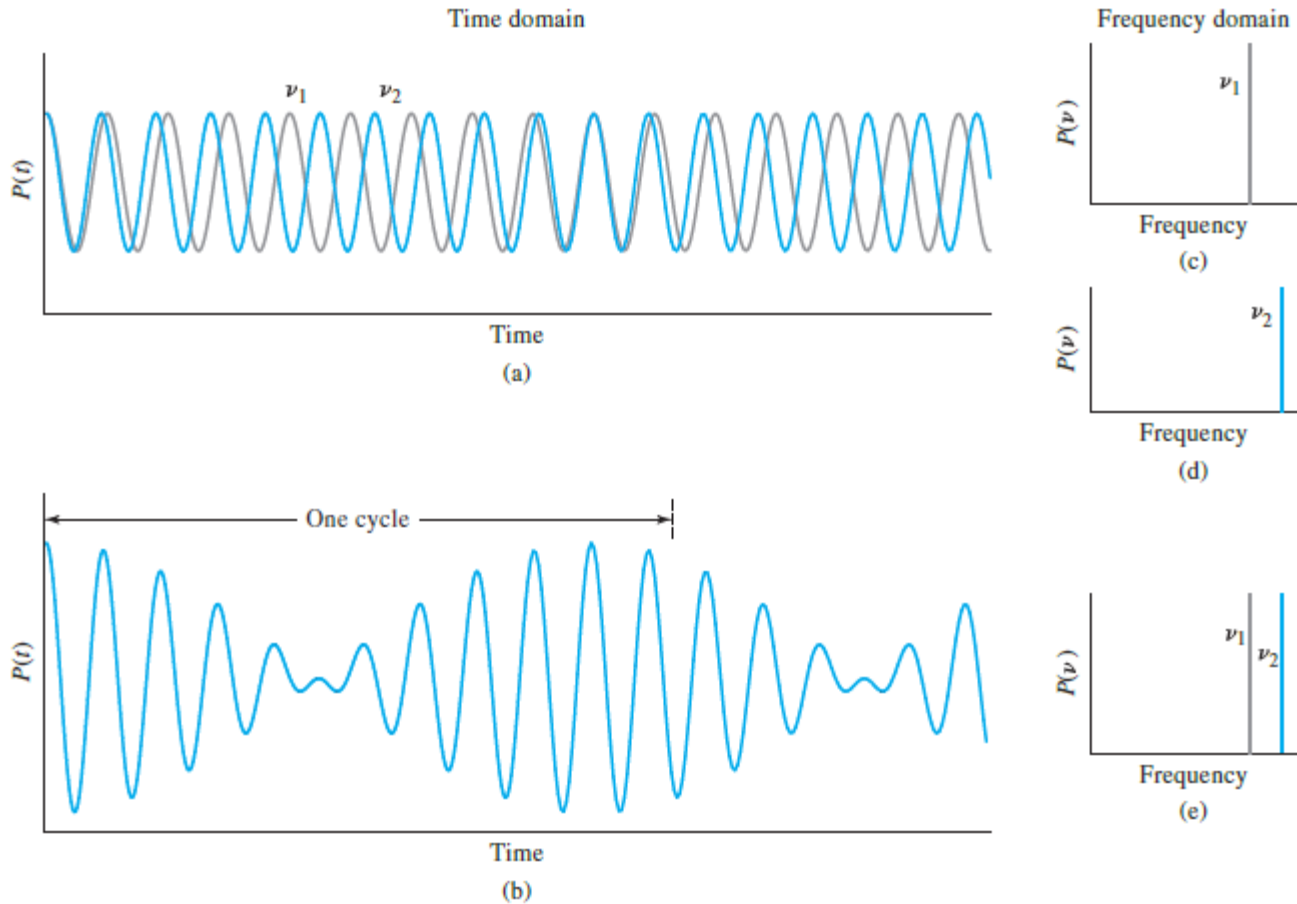
Fourier transformu tipi cihazlar,

- Az sayıda optik elemente ihtiyaç duyulması,
- (Az sayıda optik element nedeniyle) daha yüksek ışın şiddetine ulaşılması,
- Ayrım güçlerinin büyük ve dalga boyu tekrarlanabilirlikleri yüksektir.
- Numunedeki tüm türlerin ürettiği sinyal detektöre aynı anda geldiğinden saniyeden daha kısa zamanlarda ölçümün mümkün olması,

gibi üstünlüklere sahiptir.

UV-GB spektroskopisinde FT kullanılmamasının ana nedeni, Fourier dönüşümlerde bütün piklerin gürültü ortalamalarının alınmasının bir nedeni olarak zayıf piklerin gürültüden ayrılmasında yaşanan güçlülüdür. Ayrıca, düşük sinyallerin gürültüden ayrılma zorluğu aynı zamanda LOD seviyesinde de önemli bir kayba neden olacaktır. Sonuçta, infrared spektroskopisi hariç UV-GB spektroskopik yöntemlerde tercih edilmez.

Fourier Transform



Zaman bağımlı grafikler (a ve b)
Frekans bağımlı grafikler (c, d ve e)