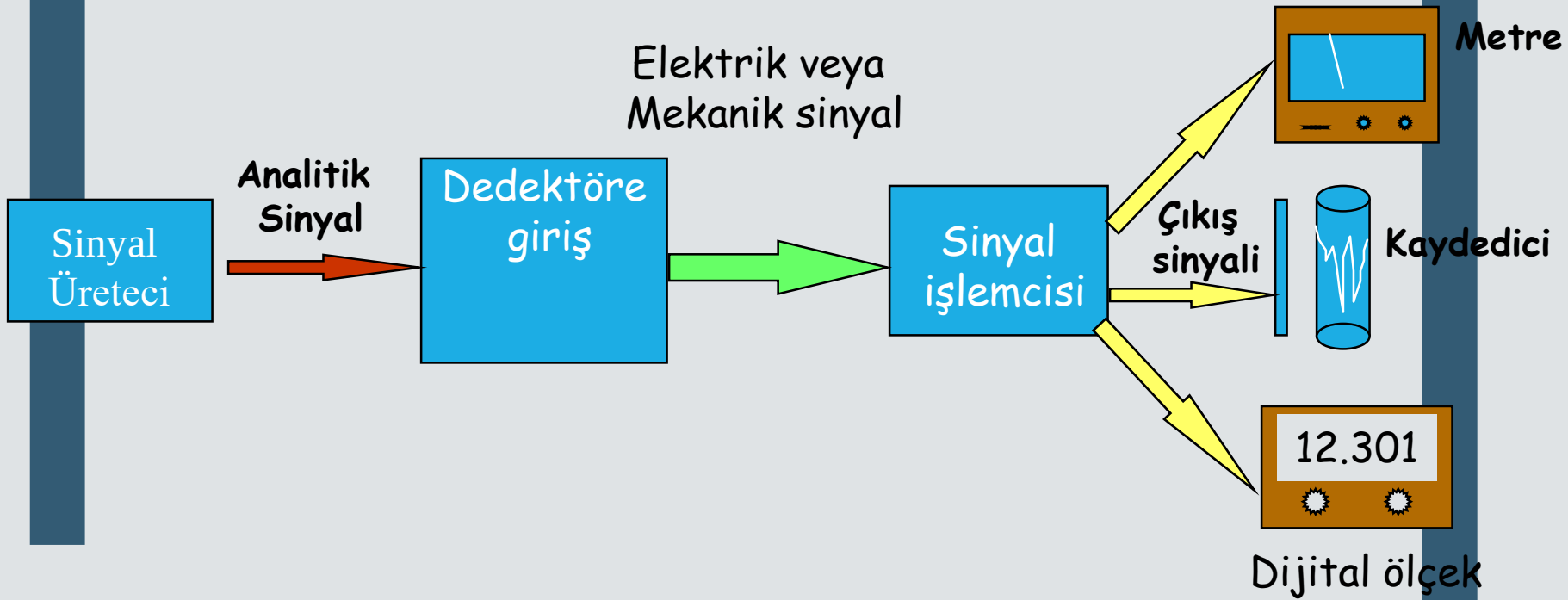


Dersin Kodu ve Adı	KİM 307/ ALETLİ ANALİZ
Dersin Yarıyılı	5
Dersin Katalog Tanımı (İçeriği)	Nicel ve nitel analiz için analitik cihazlara dayalı yöntemlerin teorilerinin öğrenilmesi.
KAYNAKLAR	1-Enstrümental Analiz İlkeleri, Skoog, West, Holler, Çevirisi, Bilim Yayıncılık, 6.Baskıdan Çeviri, Ankara, 2007 2-Enstrümental Analiz, T. Gündüz, Ankara Ü. Yayınları, Ankara, 2003, 2-Enstrümental Analiz Yöntemleri, A. Yıldız, Ö.Genç, S. Bektaş Hacettepe Ü , 3-Ders notları https://avesis.gazi.edu.tr/mkaracan/dokumanlar
Dersin Kredisi (AKTS)	6
Dersin Önkoşulları	Derse devam zorunludur.
Dersin Türü	Mesleki Ders
Dersin Öğretim Dili	Türkçe
Dersin Amacı ve Hedefi	Modern Analitik Yöntemlerin Teorisinin ve uygulama alanlarının incelenmesi. Öğrencinin bir numuneyi analiz edebilmek için yöntem önerebilmesi.
Dersin Öğrenim Çıktıları	Öğrencilerin, ölçümler sırasında kullanılan fiziksel ve kimyasal ilkeleri, cihazların çalışma ilkelerini, analiz sonuçlarının değerlendirmeyi öğrenmeleri.
Dersin Veriliş Biçimi	Yüzyüze
Dersin Haftalık Dağılımı	1.Hafta Enstrümental analize giriş, Aletli Analiz yöntemleri, Yöntemin Geçerliliği, 2.Hafta Kalibrasyon Yöntemleri , Elektromagnetik ışıma, Işığın Dalga ve Tanecik özellikleri 3.Hafta Spektroskopinin temel ilkeleri ve optik spektroskopinin bileşenleri, 4.Hafta Atomik Absorpsiyon spektroskopisi 5.Hafta Atomik Emisyon spektroskopisi, Atomik Floresans Spektroskopisi, 6.Hafta Atomik Kütle spektroskopisi, Moleküler Kütle spektroskopisi 7.Hafta Moleküler UV / Görünür Bölge spektroskopisi 8.Hafta Ara sınav, Moleküler floresans, fosforesans ve kemilüminesans spektroskopisi 9.Hafta İnfrared Absorpsiyon spektroskopisi 10.Hafta Raman spektroskopisi, 11.Hafta NMR Spektroskopisi 12.Hafta Elektroanalitik kimyaya giriş, Potansiyometri, 13.Hafta Voltametri, İletkenlik,

ALETLİ (ENSTRÜMENTAL) ANALİZ



GİRİŞ

Analitik kimya, maddelerin kimyasal bileşimlerini ve bileşenlerin miktarlarının belirlenmesi için yöntem ve alet geliştirilmesini amaçlar.

Nitel Analiz; Maddenin yapısı hakkında , atomik, iyonik, moleküler özellikleri hakkında ve fonksiyonel gruplar hakkında bilgi verir.

Nitel Analiz yapabilmek için, analite özgü bir sinyal bulunmalıdır.

Nicel analiz; madde içindeki herhangi bir bileşenin miktarını belirler.

Nicel Analiz yapabilmek için analit derişimiyle doğru orantılı bir sinyal bulunmalıdır.

- Kimyasal Analiz
- 1-Numune alma ve hazırlama, 2-Ayırma, 3. Yöntem Seçimi, 4- Ölçme, 5-Değerlendirme basamaklarından oluşur.

Analitik yöntemler klasik veya aletli yöntemler olarak sınıflandırılabilir.

•Klasik (yaş) yöntemler

Gravimetrik , volumetrik analiz gibi yöntemleri içerir.

Kimyasal maddeler, terazi , kalibre edilmiş cam malzeme, ısıtıcı gibi basit laboratuvar malzemelerinin kullanıldığı ve genelde analitin (tayin edilecek madde) daha fazla bulunduğu numunelerin analizinin yapıldığı yöntemlerdir.

•Aletli Analiz Yöntemleri

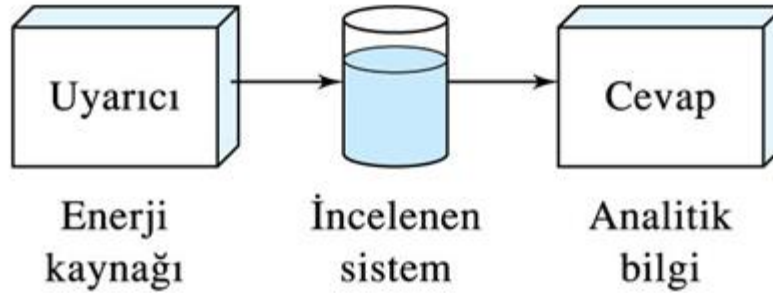
Spektroskopik , komatografik ve elektrokimyasal yöntemleri içerir.

Genel laboratuvar cihazlarının yanı sıra, çeşitli analitik cihazların kullanıldığı yöntemlerdir. Analitik cihazlar, maddenin, iletkenlik, elektrot potansiyeli, ışın absorpsiyonu veya emisyonu, kütle yük oranı, floresans gibi fiziksel ve kimyasal özelliklerini ölçer. Numuneyi analiz etmek amacıyla bazı bileşenleri ayırmak için kullanılan kromatografik, elektrolitik, elektroforetik yöntemler de aletli analiz yöntemlerindendir.

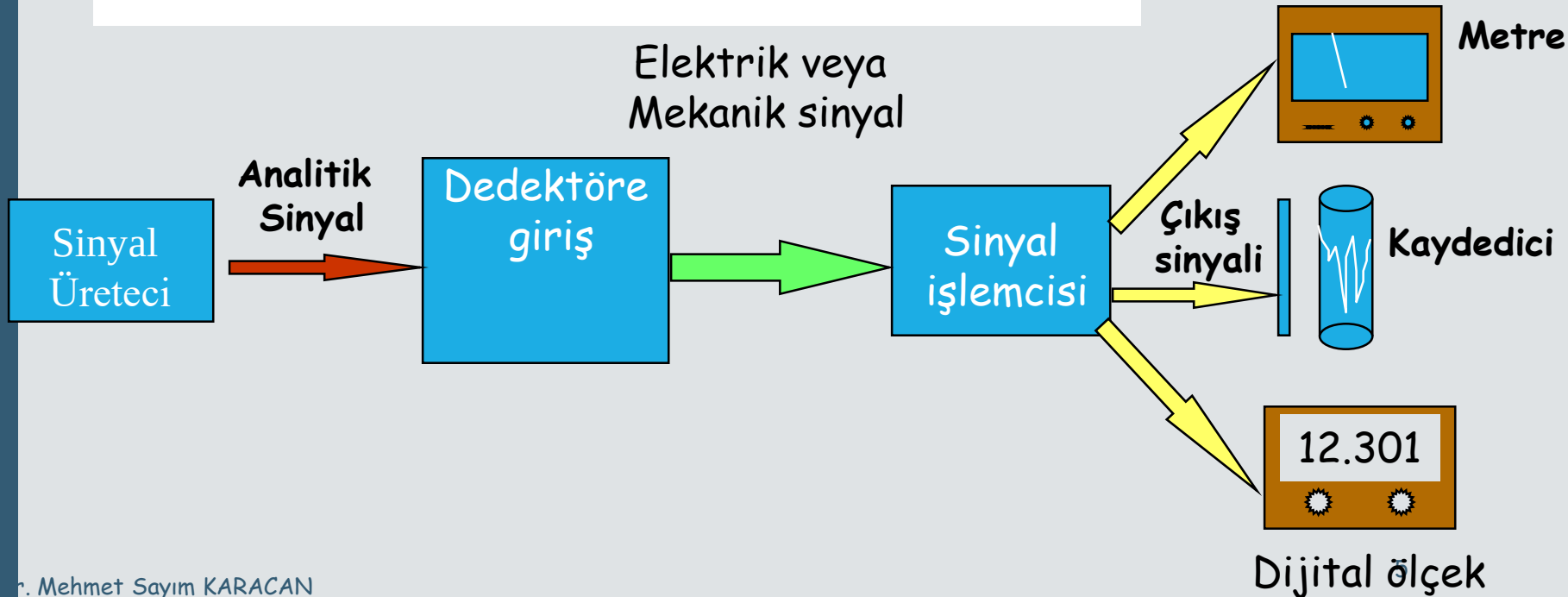
ALETLİ ANALİZ YÖNTEMLERİ

Ölçülen Özellik	Aletli Analiz Yöntemi
Işın Absorpsiyonu	Spektrofotometri (X-ışını, UV, GB, IR), NMR, AAS, ESR, Fotoakustik spektroskopisi
Işın Emisyonu	Emisyon spektroskopisi (X-ışınları, UV, GB, elektron, Auger,) AES, Floresans, Fosforesans ve Lüminesans Spektroskopisi
Işın Saçılması	Türbidimetri, Nefelometri, Raman Spektroskopisi
Işın Kırılması	Refraktometri, interferometri
Işın Difraksiyonu	X-ışınları ve elektron difraksiyon yöntemleri
Işın rotasyonu	Polarimetri, dairesel dikroizm
Elektrik potansiyeli	Potansiyometri, Kronopotansiyometri
Elektrik yükü	Kulometri
Elektrik akımı	Amperometri, Voltametri
Elektriksel direnç	Kondüktometri (İletkenlik Ölçümü)
Kütle	Gravimetri
Kütle/yük	Kütle spektroskopisi
Tepkime Hızı	Kinetik yöntemler
Termal Özellikler	Termal gravimetri, DTA, Termal İletkenlik
Radyoaktivite	Nötron Aktivasyon Analiz, İzotop seyreltme yöntemleri

Aletli Analiz Ölçüm Süreci



Bir enstrümantal ölçme sürecini gösteren blok diyagram.



Analitik Yöntem Seçimi

- Analitik yöntem Seçimi için aşağıdaki sorulara cevap verilmelidir.
- 1. Doğruluk ne olmalıdır?
- 2. Ne kadar numune mevcuttur?
- 3. Numunedeki analit derişimi hangi aralıktadır?
- 4. Numunedeki hangi maddeler girişim yapabilir?,
- 5. Numune ortamının fiziksel ve kimyasal özellikleri nelerdir?
- 6. Kaç numune analiz edilecektir?

Ayrıca, hız, kolaylık, numune başına maliyet de seçimde etkilidir.

Analitik Yöntem Seçimi için Uygunluk Ölçütleri

Kriter	Uygunluk Ölçütü
1. Kesinlik	Mutlak standart sapma, bağıl standart sapma, varyasyon katsayısı, varyans
2. Sapma (Bias)	Mutlak sistematik hata, bağıl sistematik hata
3. Duyarlık	Kalibrasyon duyarlılığı, analitik duyarlık
4. Gözlenebilme sınırı	Tanık standart sapmasının üç katı + tanık
5. Çalışma aralığı	Alt tayin sınırından (LOQ) doğrusallık derişim sınır aralığına (LOL)
6. Seçicilik	Seçicilik katsayısı

Analitik Yöntemlerin Kesinliği için Uygunluk Ölçütleri

Terimler	Tanım*
Mutlak standart sapma, s	$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N - 1}}$
Bağıl standart sapma (RSD)	$\text{RSD} = \frac{s}{\bar{x}}$
Ortalamanın standart sapması, s_m	$s_m = s/\sqrt{N}$
Varyasyon katsayısı, CV	$\text{CV} = \frac{s}{\bar{x}} \times \%100$
Varyans	s^2

Yöntemin Geçerliliği (Validasyonu)

- Geçerlilik, (Validasyon) metodun veya ölçüm prosedürünün belirlenen amaçlara uygunluğunun objektif olarak test edilerek yazılı delillerle kanıtlanmasıdır. Bir metodun performansını belirlemek için yapılan bir takım değişkenlere göre test ve ölçme işlemleridir. Çeşitli alanlarda pek çok karar, yapılan ölçümlerin sonucuna dayanılarak verilir. Doğru karar verebilmek için analitik ölçüm sonucunun doğru ve güvenilir (tekrarlanabilir) olması gerekir.
- Bir metotla yapılan ölçümün sonuçları laboratuvar koşulları, cihaz, kullanılan kimyasallar, deney yapanın deneyimi gibi faktörlere bağlıdır. Bu nedenle metodun ölçüm sonucuna etki eden parametreleri tek tek ölçerek ölçüm sonucuna etkileri belirlenmeli ve ölçülmelidir.
- Standart bir metot bir laboratuvar da ilk defa uygulanacağı zaman, bir analiz için yeni metot geliştirildiği zaman, kullanılan metotta değişiklik yapıldığında, geçerliliği belirlenmiş bir metot başka bir laboratuvar da kullanılacağı zaman veya farklı bir kişi veya farklı bir cihazla kullanılacağı zaman, İki metodu karşılaştırmak için, kalite kontrol testleri sonunda metodun performansında zamanla bir değişme olduğu anlaşıldığında metot geçerliliği (validasyonu) yapılır. Uluslar arası kabul edilen çeşitli geçerlilik (validasyon) kriterleri mevcuttur. ISO/IEC, ICH, US EPA, US FDA, USP, cGMP gibi kurumlar tarafından belirlenmiş kriterler kullanılmaktadır.

Geçerlilik (Validasyon) Parametreleri:

Performans karakteristikleri için öncelikle aşağıdaki temel geçerlilik (validasyon) parametrelerinin belirlenmesi gerekir. Uygulanamayan parametreler varsa "uygulanamaz" ifadesi kullanılır. Yönteme spesifik farklı parametrelerin de değerlendirilmesi gerekiyorsa onlar da eklenir.

- Doğruluk (Accuracy) ve Gerikazanım (recovery):
- Tekrarlanabilirlik (Repeatibility) ve uyarlılık (reproducibility):
- Özgünlük (Specificity)
- Seçicilik (Selectivity)
- Gözlenebilme sınırı (LOD; Limit of Detection)
- Tayin sınırı (LOQ; Limit of Quantification)
- Çalışma Aralığı
- Doğrusallık (Linearity)
- Tutarlılık (Ruggedness)
- Sağlamlık (Robustness)
-

Tekrarlanabilirlik (Kesinlik) & Doğruluk

Kesinlik Ölçüm sonuçlarının birbirlerine yakınlığını (tekrarlanabilirliği) gösterir. Standart sapma, Varyans veya varyasyon katsayısı ile verilir.

Tekrarlanabilirlik: Aynı laboratuvar, aynı araştırmacı, aynı cihaz ile en az 5 paralel deneyle belirlenir.

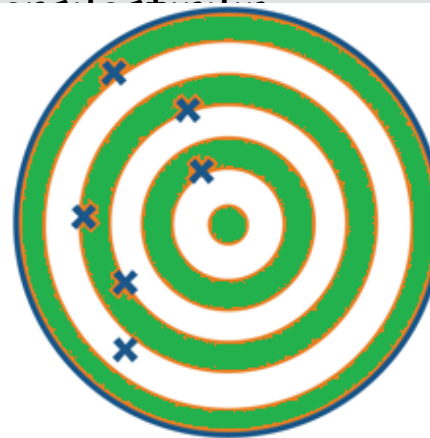
Doğruluk Ölçülen değerin doğru ya da doğru kabul edilen değere yakınlığını gösterir, Mutlak hata ya da bağıl hata ile verilir. Uluslar arası bağımsız laboratuvarlar tarafından tayin edilmiş değerleri doğru değer olarak kabul edilen Standart Referans Maddelerin tayininden elde edilen sonuç ile aynı maddenin kullanılan yöntemle elde edilen sonuçları karşılaştırılır.



Doğruluk; kötü
Kesinlik; iyi



Doğruluk; iyi
Kesinlik; kötü



Doğruluk; kötü
Kesinlik; kötü



Doğruluk; iyi
Kesinlik; iyi



CERTIFICATE OF ANALYSIS

ERM® - CC141

LOAM SOIL		
Total content	Mass fraction based on dry mass	
	Certified value ²⁾ [mg/kg]	Uncertainty ³⁾ [mg/kg]
As	9.9	1.5
Cd	0.35	0.05
Co	8.5	0.5
Cr	86	8
Cu	14.4	1.4
Hg	0.083	0.017
Mn	464	18
Ni	26.4	2.4
Pb	41	4
Zn	57	4
Aqua regia extractable content ¹⁾	Mass fraction based on dry mass	
	Certified value ²⁾ [mg/kg]	Uncertainty ³⁾ [mg/kg]
As	7.5	1.4
Cd	0.25	0.04
Co	7.9	0.9
Cr	31	4
Cu	12.4	0.9
Hg	0.080	0.008
Mn	387	17
Ni	21.9	1.6
Pb	32.2	1.4
Zn	50	4

- 1) According to ISO 11468 (two laboratories deviated from the standard method by using microwave digestion)
2) Unweighted mean value of the means of accepted sets of data, each set being obtained in a different laboratory and/or with a different method of determination. The certified values are traceable to the SI.
3) The certified uncertainty is the expanded uncertainty with a coverage factor $k = 2$ corresponding to a level of confidence of about 95 % estimated in accordance with ISO/IEC Guide 98-3, Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement (GUM:1995), ISO, 2008.

This certificate is valid for one year after purchase.

Sales date:

The minimum amount of sample to be used is 100 mg for the total content and 3 g for aqua regia extractable content as prescribed by ISO 11468.

Accepted as an ERM®, Geel, August 2010

Latest revision: February 2012

Signed:

Prof. Dr. Hendrik Emons
European Commission
Joint Research Centre
Institute for Reference Materials and Measurements
Retieseweg 111
B-2440 Geel, Belgium

- **Geri Kazanım (recovery):**

- Numune ortamı içindeki analitin tayini ile elde edilen miktarın ,saf analitin çözeltisine göre % ne kadar geri kazanıldığıının analiz edilmesi gerekir. Alt, orta ve üst, bilinen derişimdeki standart çözeltiiler, matrikse eklenir varsa bir ayırma metodu ile işlemleri ile geri elde edilir ve tayin edilerek bilinen miktarla karşılaştırılarak sonuç % hata ile verilir.

- **Uyarlık(reproducibility)**

- Uyarlık, ölçüm sonuçlarının, farklı kişi, farklı cihaz, farklı laboratuvarlarda tekrarlanması sonucu elde edilen verilerin birbirine yakınlığının ölçüsüdür.
- Farklı şartlarda KESİNLİĞİ irdeler.

- **Özgünlük (Spesifity):**

- Analitik yöntemin sadece amaçlanan bileşen veya bileşenleri tayin edebilme yeteneğidir, sayısal değeri yoktur.

- **Seçicilik (Selectivity):**

- Beklenen fiziksel/kimyasal girişimler/engelleyiciler (interferences) varlığında söz konusu analitin doğru şekilde ölçülmesi yeteneğidir. Girişime neden olabilecek ve matrikste bulunan maddeler standart üzerine eklenerek girişime neden olup olmadığı kontrol edilir. Referans madde geçerliliği belirlenen metotla analiz edilerek bulunan sonuçlar sertifika değeri ile karşılaştırılır.

- **Çalışma aralığı (Working range):** Kalibrasyon eğrisinde tayin edilebilen en düşük derişimden, doğrusallıktan sapma gösterdiği derişime kadar olan derişim aralığını kapsar.

LOD: Gözlenebilirlik sınırı (Limit of detection) Zemin gürültüsünden farklı olarak tespit edilen fakat miktarı belirlenemeyen en küçük analiz derişimidir.

LOQ: Tayin sınırı (Limit of quantification): Uygun doğruluk ve kesinlikle miktarı saptanabilen en küçük derişimdir.

S: Sinyal (Absorbans veya emisyon şiddeti)

$$S_{LOD} = S_b + k\sigma_b$$

$$S_{LOD} = S_b + 3\sigma_b \quad (\%95 \text{ olasılıkla gözlenebilir sinyal})$$

S_b = Boş çözeltinin (tanık ya da kör) sinyali

σ_b = Boş çözeltinin (tanık) standart sapması

Duyarlık = dS/dC

Analit derişimindeki küçük farkları ayırt edebilme özelliği

Kalibrasyon duyarlılığı = m

Analitik duyarlık = m/s_s

Kalibrasyon grafiği çizildiğinde, (Sinyale karşı derişim grafiği)

Doğru denklemi; $S = mC + S_b$ (C = derişim, m = eğim)

Buradan,

$$S_{LOD} = m C_{LOD} + S_b \text{ aynı zamanda } S_{LOD} = S_b + 3\sigma_b$$

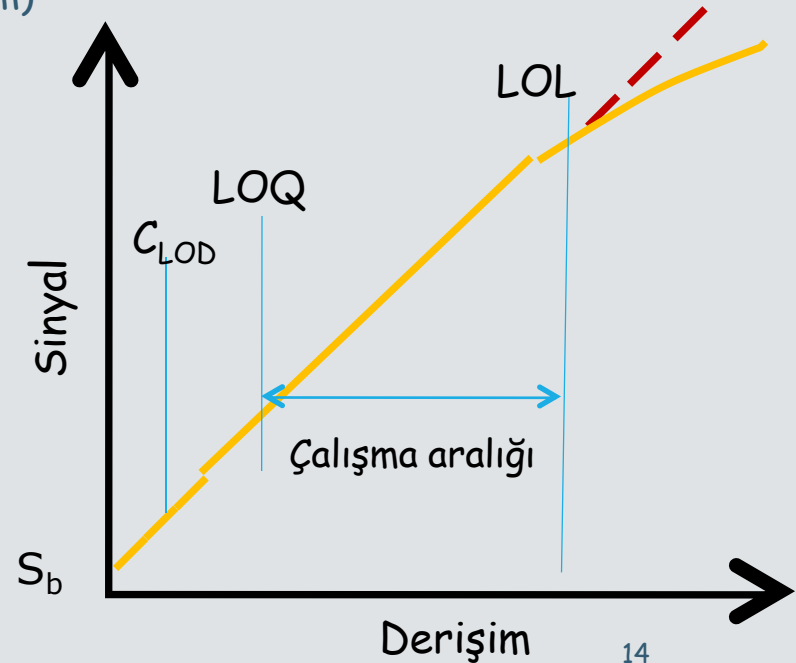
$$S_{LOD} = m C_{LOD} + S_b = S_b + 3\sigma_b$$

$$m C_{LOD} + S_b = S_b + 3\sigma_b$$

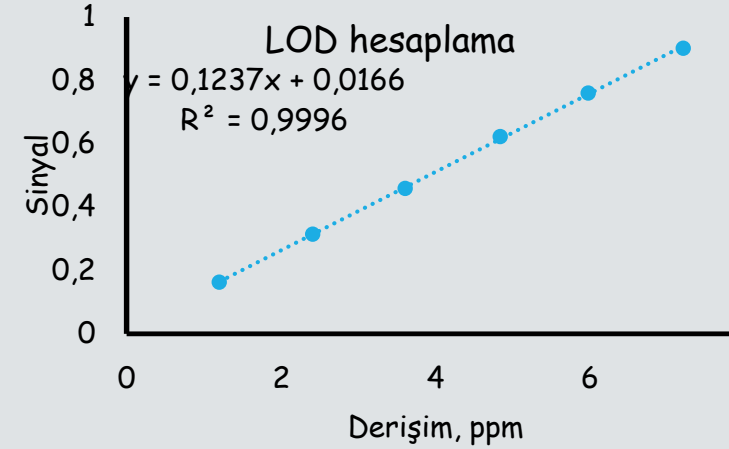
$$\text{Dolayısıyla; } m C_{LOD} = 3\sigma_b \quad C_{LOD} = 3\sigma_b / m$$

Aynı şekilde Tayin sınırı $k=10$ için $S_{LOQ} = S_b + 10\sigma_b$
(%95 olasılıkla tayin edilebilir sinyal)

$$C_{LOQ} = 10 \sigma_b / m$$



Analit derişimi (ppm)	Sinyal		Blank (boş) çözeltide analit sinyalleri		
				X-Xort	(X-Xort) ²
1,2	0,1634		X	-0,000180	3,24.10 ⁻⁰⁸
2,41	0,3145		0,0161	-0,001280	1,64.10 ⁻⁰⁶
3,61	0,4594		0,015	0,000220	4,84.10 ⁻⁰⁸
4,84	0,6233		0,0165	0,000520	2,70.10 ⁻⁰⁷
5,98	0,7601		0,0168	0,001120	1,25.10 ⁻⁰⁶
7,21	0,9019		0,0174	-0,000080	6,42.10 ⁻⁰⁹
			0,0162	-0,001380	1,90.10 ⁻⁰⁶
			0,0149	-0,000380	1,44.10 ⁻⁰⁷
			0,0159	0,000620	3,84.10 ⁻⁰⁷
			0,0169	0,000820	6,72.10 ⁻⁰⁷
			0,0171		0,000006356
		Toplam:	0,1628		
		Ortalama:	0,01628		
		s:	0,00084		



$$s = \sqrt{\frac{(x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

$$LOD = \frac{3s}{m} = \frac{3 \cdot 0,00084}{0,1237} = 0,0204$$

$$LOQ = \frac{10s}{m} = \frac{10 \cdot 0,00084}{0,1237} = 0,068$$

■ Doğrusallık (Linearity),

- Doğrusallık, sinyalin analit miktarı ile orantılı olduğunu gösteren, bir kalibrasyon grafiğinin bir doğru hattını ne kadar iyi takip ettiğinin bir ölçüsüdür.

- Bir ilaç karışımında analitin yaklaşık derişimini biliyorsanız, kalibrasyon eğrisinin doğrusallığını belirlemek için, beş tane standart çözeltiyle, analit derişiminin 0,5, 1, 1,5 katı olarak denenir. (Bu işlem 3x5=15 standart ve üç tanık gerektirir). Örneğin, kütlece %0,1 ila %1 oranında bulunabilecek bir safsızlığın tayini için kütlece %0,05 ila %2'lik arasındaki kalibrasyon çözeltileri hazırlanıp grafiğe geçirilir. Doğrusallığın yüzeysel, ancak sıklıkla kullanılan bir ölçüsü korelasyon katsayısının karesidir (R^2) Korelasyon katsayısının karesi:

$$R^2 = \frac{[\sum(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})]^2}{\sum(x_i - \bar{x})^2 \sum(y_i - \bar{y})^2}$$

■ Tutarlılık (Ruggedness):

- Aynı örneklerin farklı analizci, alet, seri numarasındaki reaktif, gün, sıcaklıktaki yenilenebilirliğidir. Laboratuvarıdan laboratuvara, analizciden analizciye, uygun çevresel ve operasyonel şartlar altında test sonuçlarının uyarlılığını ölçer.

■

■ Sağlamlık (Robutness):

- Sağlamlık daha çok metot geliştirme safhasında ve işleme bağılı olarak değerlendirilebilir. Metodun küçük değişmelerle etkilenmeden kalabilme kabiliyetine sağlamlık denir.

■

Aletli Analiz Yönteminin Kalibrasyonu

Kalibrasyon; Analit derişimi ile analit sinyali arasındaki ilişkiyi belirleme işlemidir. Gravimetri ve kulometri hariç bütün Analitik yöntemler için kalibrasyon gerekir. Yöntemin kalibrasyonu ölçülen analitik sinyal ile analit derişimi arasındaki ilişkinin belirlenmesidir. En çok kullanılan üç yöntem

- Kalibrasyon Grafiğı yöntemi
- Standart ekleme yöntemi
- İç standart ekleme yöntemi dir.

1 - Kalibrasyon Grafiğı yöntemi

Analit derişimi kesin olarak bilinen birkaç standart çözelti cihaza verilerek sinyal ölçülür. Analit derişimine karşı sinyal değerleri grafiğı geçirilir. Kalibrasyon grafiğinin başarısı standart çözeltilerin ortamının analit çözeltisinin ortamına benzemesine bağlıdır. Ortam hatasını gidermek için ya da azaltmak için girişim yapan maddenin veya analitin ortamdan ayrılması gerekir.

Örnek: Bir su numunesinde Alev emisyon spektroskopisiyle K tayini için aşağıdaki veriler elde edilmiştir. Buna göre numunedeki K derişimi nedir.

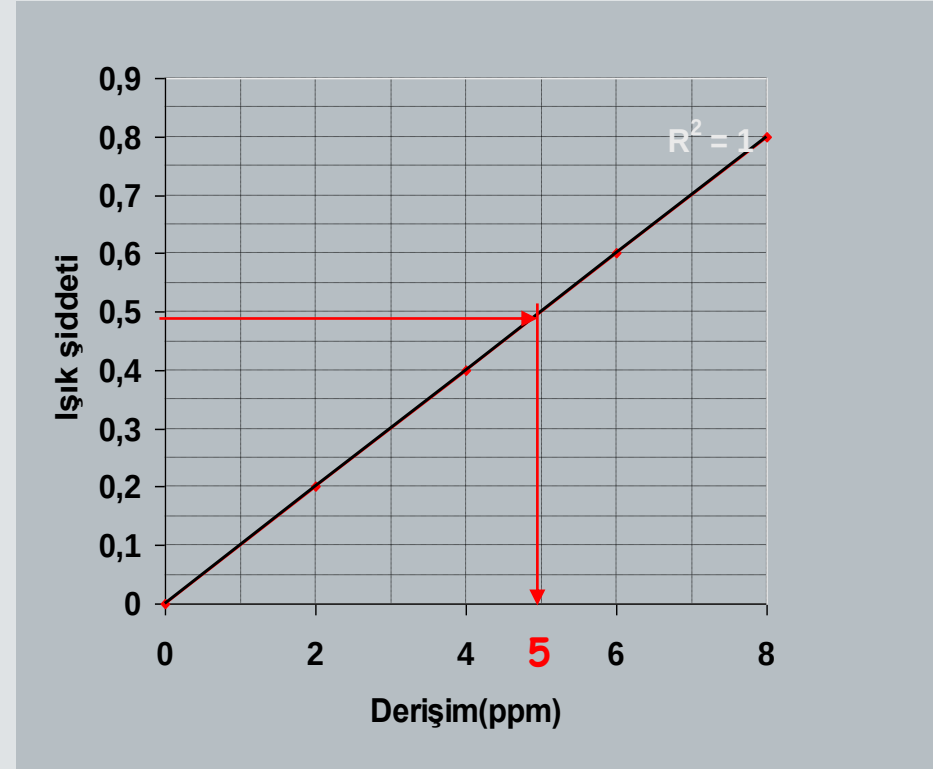
KNO ₃ Derişimi (ppm)	2	4	6	8
Işık Şiddeti	0,2	0,4	0,6	0,8
Bilinmeyenin Işık şiddeti	0,5			

$$I = m \cdot C$$

$$m = (0,8 - 0,2) / (8 - 2) = 0,1$$

$$I = 0,1 C$$

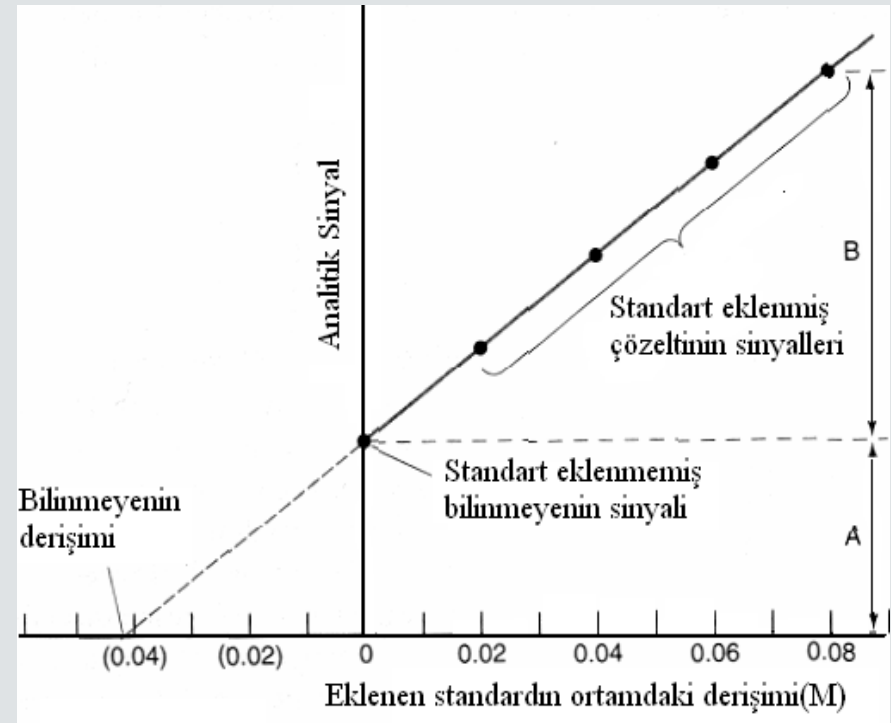
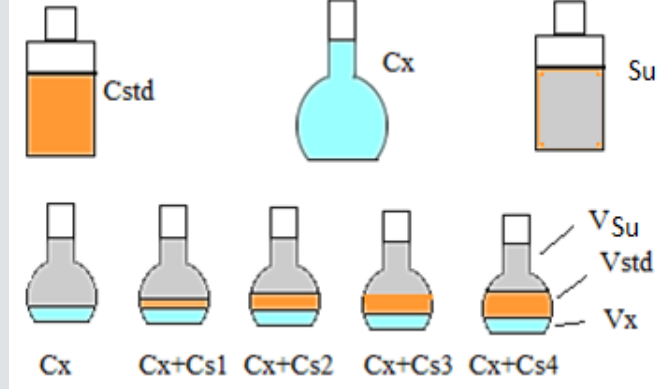
$$0,5 = 0,1 C_x \quad C_x = 5 \text{ ppm}$$



Numune, çözünürleştirilirken seyreltme işlemi varsa, sonuç hesaplanırken Dikkate alınır.

2- Standart Ekleme Yöntemi

Aynı miktarda alınan numunelere, artan derişimlerde standart çözelti ilave edilir. İlk numune çözeltisine ilave yapılmaz. Bu çözeltilerin cihazla sinyalleri ölçülür. Numune çözeltisi hepsinde bulunduğundan ortam yaklaşık olarak aynıdır. Doğrunun X eksenini kesim noktasından numunedeki analit derişimi bulunur veya hesaplanır. Ortam etkisinin olduğu karmaşık numunelerin analizinde Standart Ekleme Yöntemi kullanılır. Numune çözeltisi hepsinde bulunduğundan ortam yaklaşık olarak aynıdır



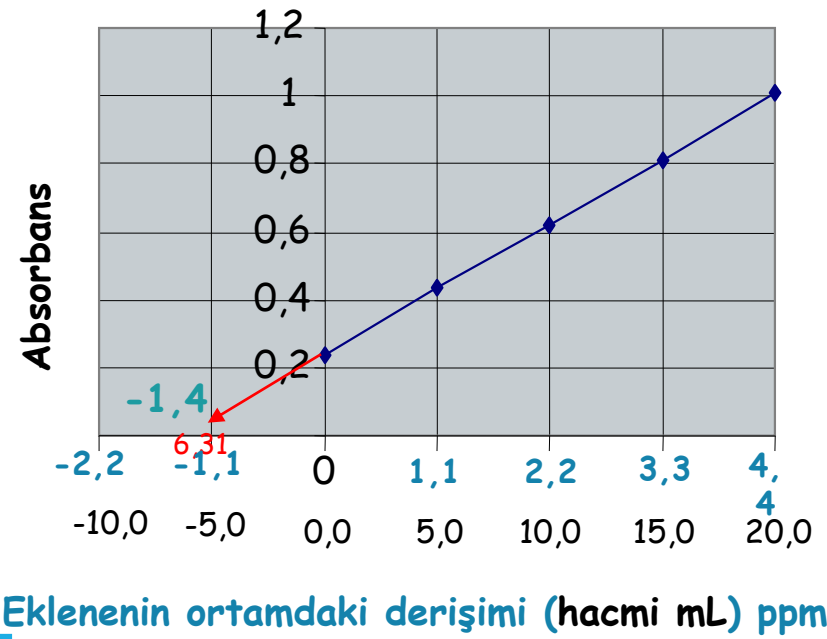
$S_T = S_{\text{numune}} + S_{\text{standart}}$ (Standart ekleme grafiğinde S_T toplam sinyal; numune ve standardın absorbanları toplamıdır. Aynı madde olduğundan k aynıdır.)

$$S_T = kC_{\text{numune}} + kC_{\text{standart}}$$

$$S_T = 0 \text{ için } -kC_{\text{numune}} = kC_{\text{standart}}$$

$$-C_{\text{numune}} = C_{\text{standart}}$$

Örnek: Bir dere suyu numunesinde spektroskopik yöntemle Fe^{+3} tayini yapılmak isteniyor. Numuneden alınan 10 ar mL lik kısımlar 50 mL lik ölçülü balona konuyor. 11 ppm FeCl_3 stok standart çözeltisinden sırasıyla 0,0; 5,0; 10,0; 15,0; 20,0 mL balonlara ilave edilip, hacimler 50 mL ye suyla tamamlanıyor. Çözeltilerin absorbansı ölçülüyor. Aşağıdaki değerler elde ediliyor. Su numunesindeki Fe^{+3} derişimi nedir.



Eklenen Numune Hacmi (mL)	Eklenen standart hacmi (mL)	Eklenenin ortamdaki derişimi (ppm)	Absorbans
10	0,0	0	0,240
10	5	$5 \times 11 / 50 = 1,1$	0,437
10	10	$10 \times 11 / 50 = 2,2$	0,621
10	15	$15 \times 11 / 50 = 3,3$	0,809
10	20	$20 \times 11 / 50 = 4,4$	1,009

Grafikten okunan değer 1,4 ppm seyrelmeyi hesaba katınca,

$$1,4 \times 50 / 10 = 7 \text{ ppm (numunedeki derişim)}$$

Grafikten okunan değer hacim cinsinden 6,31 mL,

$$(V_s)_o \cdot C_s = V_x \cdot C_x \quad C_x = 20$$

$$6,31 \times 11 / 10 = 6,94 \text{ ppm (numunedeki derişim)}$$

3- İç Standart Ekleme Yöntemi

İç standart bir analizde belirli miktarda numuneye, tanık çözeltisine ve kalibrasyon standartlarına eklenen maddedir. Alternatif olarak iç standart; numune ve standart çözelti-lerde derişimleri daha büyük ve bütün durumlarda aynı olduğu bilinen ana bileşen olabilir. Bu durumda kalibrasyon grafiği analit sinyalinin iç standart sinyaline oranı olarak grafiğe geçirilir. Yatay eksen yine analitin bilinen derişimini gösterir. Bu oran kullanılarak analit derişimi belirlenir.

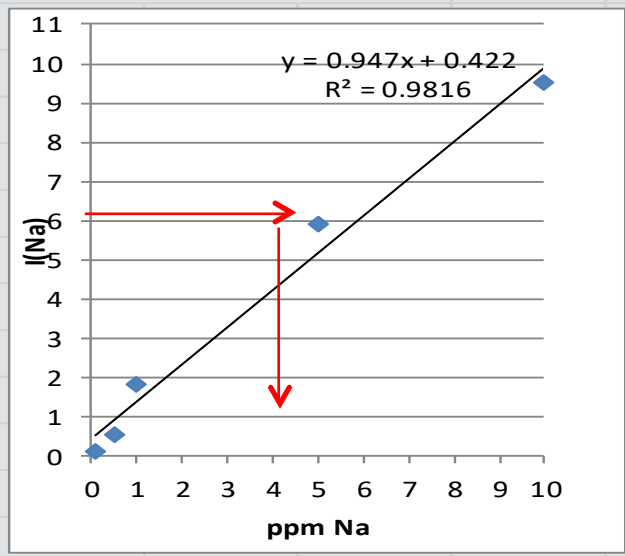
İç standart uygun seçilmişse, sistematik hatalar giderilebilir. İç standart olarak genelde çok az raslanan ve numunede bulunmadığı bilinen maddeler seçilir. Analit ile aynı yerde sinyal vermemelidir. Ancak kimyasal özellikleriyle analite benzemelidir.

Örnek olarak kanda sodyum ve potasyum tayinlerinde lityum iyi bir iç standarttır. Çünkü kimyasal davranışı sodyum ve potasyuma benzemekle beraber kanda bulunmaz.

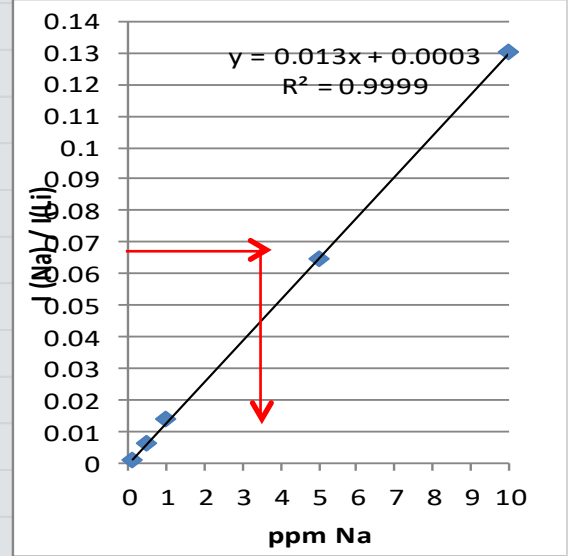
Alev Spektrometri ile iç standart ekleme ile Na tayini

ppm Na	I (Na)	I (Li)	I(Na)/I(Li)
0.1	0.11	86	0.00128
0.5	0.52	80	0.0065
1	1.8	128	0.01406
5	5.9	91	0.06484
10	9.5	73	0.13014

Standartlara ve bilinmeyene
100 ppm Li eklenmiştir.
Bilinmeyen 4.4 95 0.04632



grafikten 4,2 ppm



grafikten 3,7 ppm

%Hata: $(4,2 - 3,7) / 3,7 \times 100 = 13,5$

Elektromanyetik Işıma

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

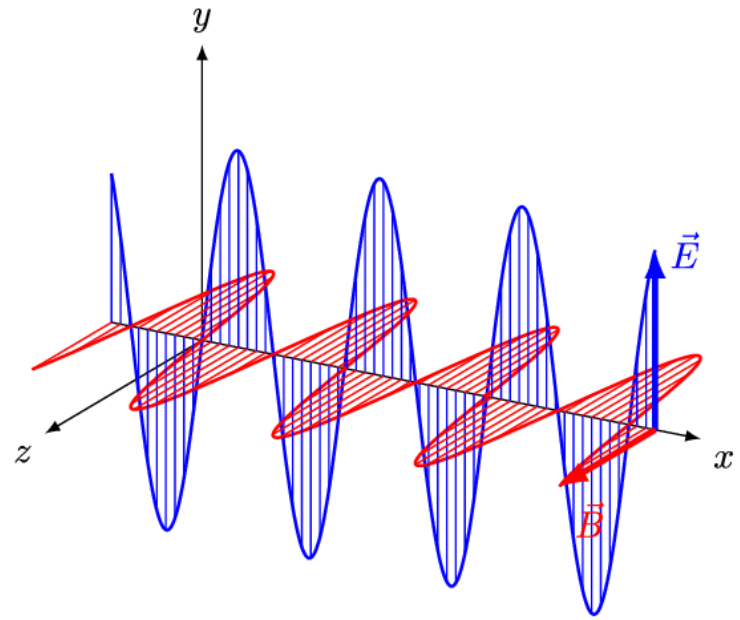
Elektromanyetik ışımının dalga ve tanecik olarak davrandığı ispatlanmıştır. Elektromanyetik ışımının frekans, dalga boyu, hız ve genlik gibi özellikleri klasik sinüs dalgası modeliyle incelenebilir. Ancak ışın enerjisinin absorpsiyonu, ve emisyonu ile ilgili olayların açıklanmasında dalga modeli başarılı 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.

Dalga sayısı: $1/\lambda$



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

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

$$E \propto 1/\lambda$$

$$E \propto \nu$$

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

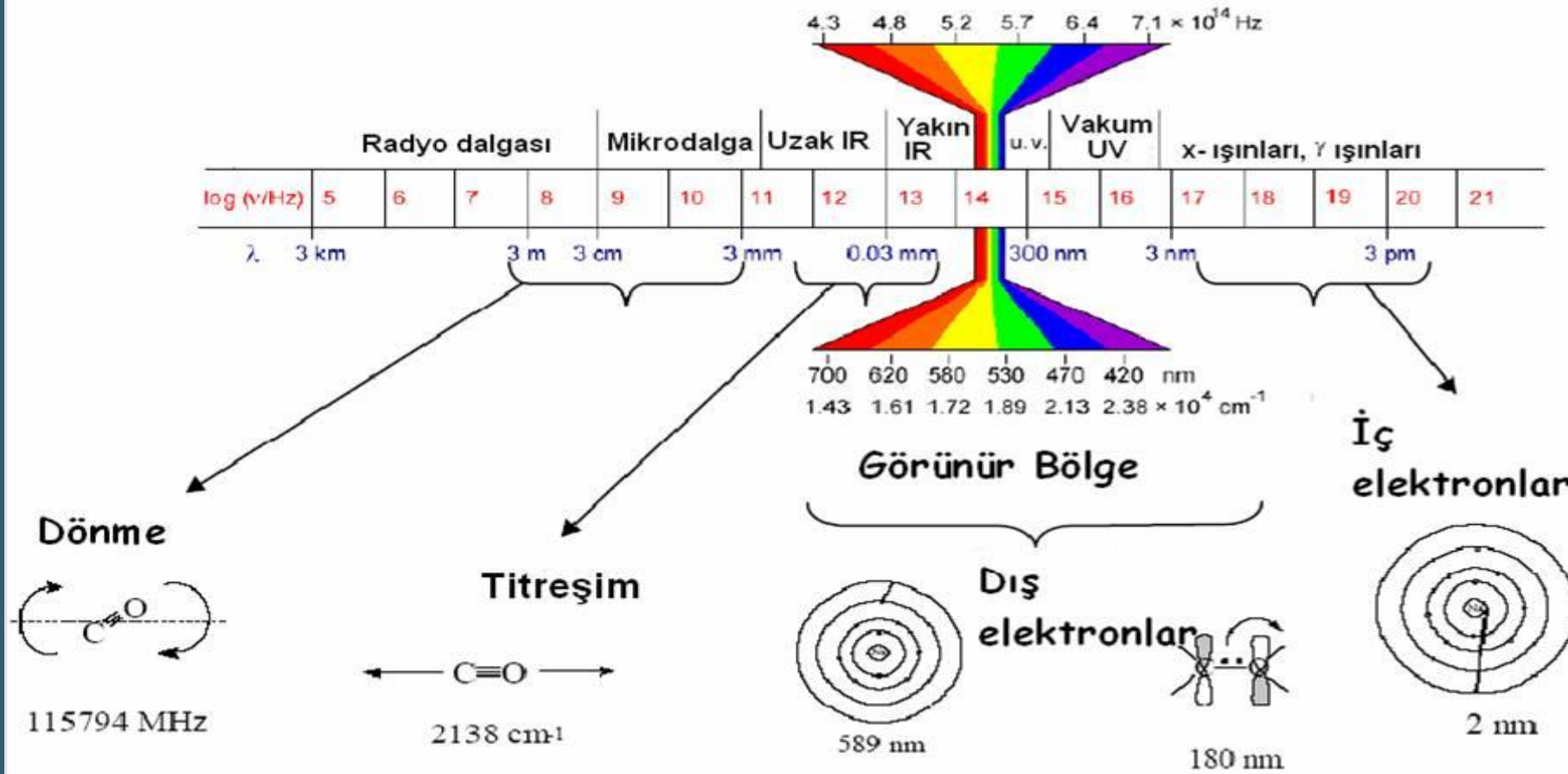
Elektromanyetik ışımanın dalga özellikleri;

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

Elektromanyetik ışımanın tanecik (kuantum mekaniksel) özellikleri

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

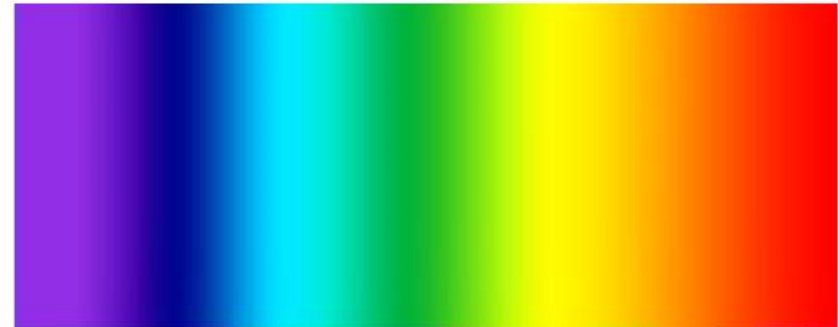
Elektromanyetik Spektrum

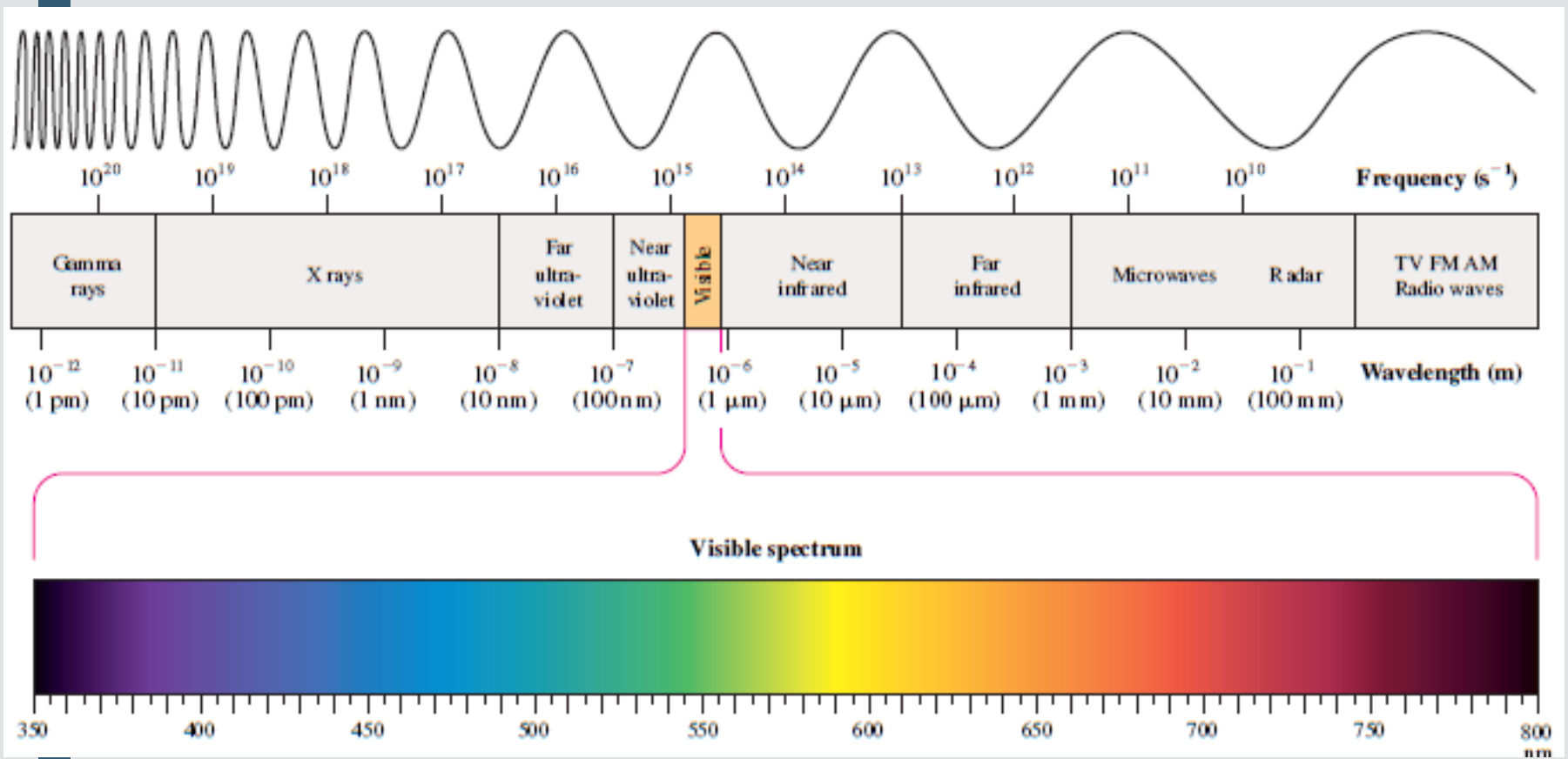


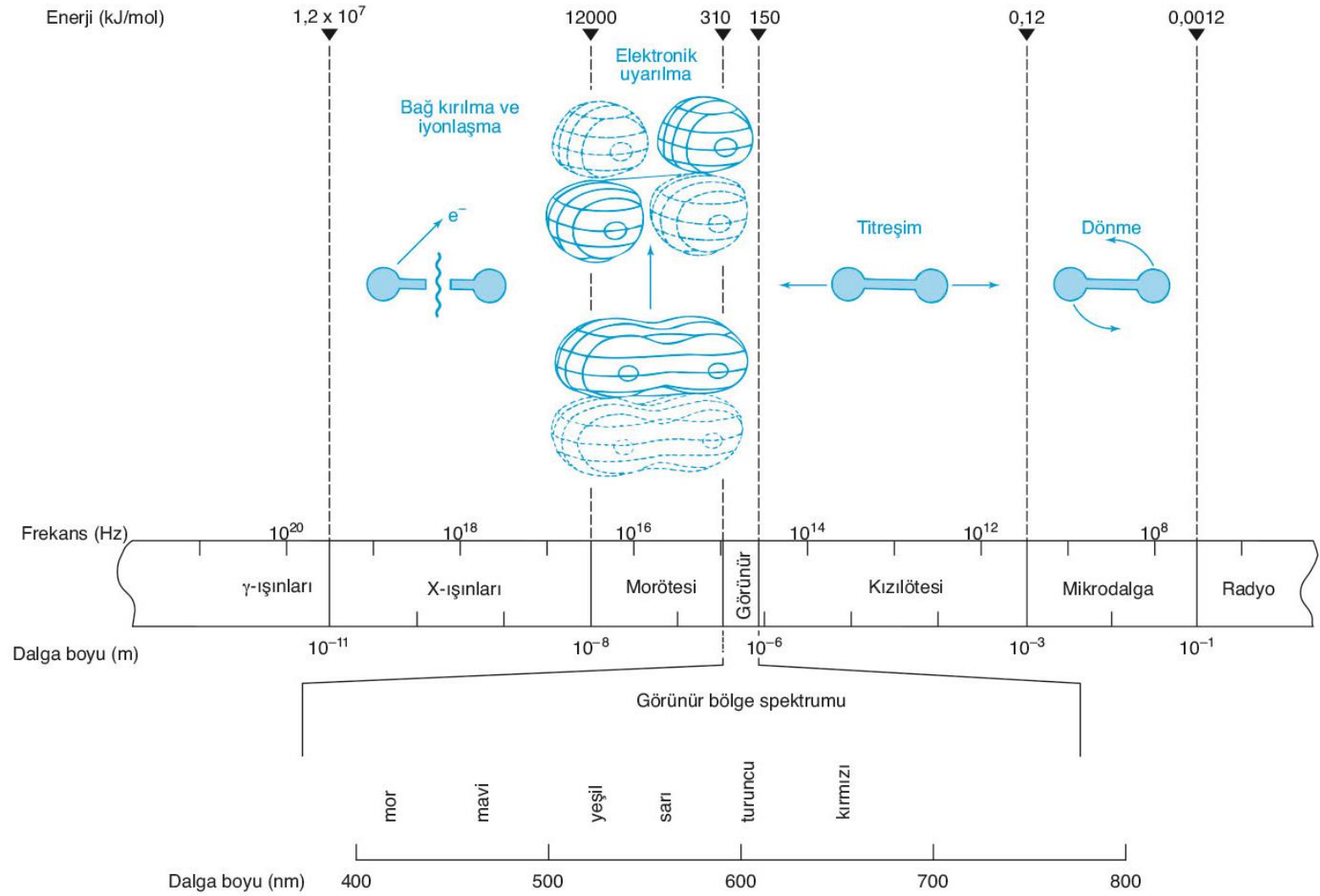
Görünür ışık renkleri

En büyük absorpsiyon dalga boyu (nm)	Absorplanan renk	Gözlenen renk
380-420	Mor	Yeşil-sarı
420-440	Mor-mavi	Sarı
440-470	Mavi	Turuncu
470-500	Mavi-yeşil	Kırmızı
500-520	Yeşil	Mor
520-550	Sarı-yeşil	Mor
550-580	Sarı	Mor-mavi
580-620	Turuncu	Mavi
620-680	Kırmızı	Mavi-yeşil
680-780	Kırmızı	Yeşil

380-435 435-500 500-520 520-565 565-590 590-625 625-740





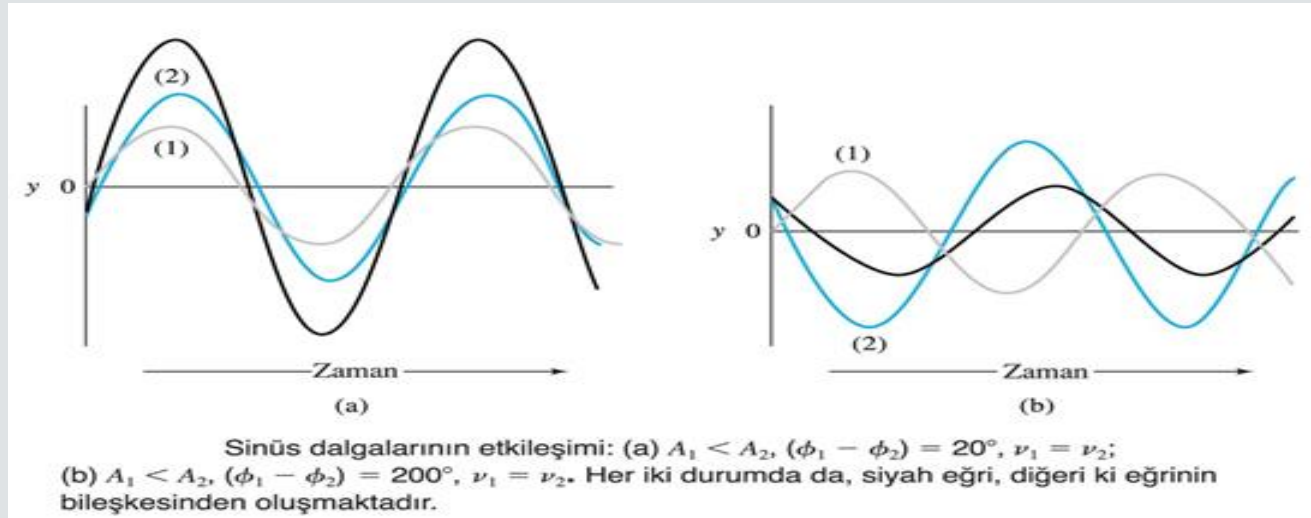


Elektromanyetik Işınlara Dayanan Yaygın Şpektroskopik Yöntemler

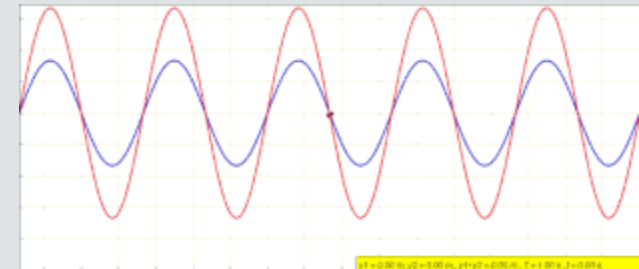
Spektroskopi Tipi	Dalga Boyu Aralığı*	Dalga Sayısı Aralığı, cm^{-1}	Kuantum Geçiş Tipi
Gama-ışını emisyonu	0,005–1,4 Å	—	Nükleer
X-Işını absorpsiyonu, emisyonu floresansı ve kırınımı	0,1–100 Å	—	İç elektronlar
Vakum ultraviyole absorpsiyonu	10–180 nm	$1 \times 10^6 - 5 \times 10^4$	Bağ elektronları
Ultraviyole-görünür bölge absorpsiyonu, emisyonu ve floresansı	180–780 nm	$5 \times 10^4 - 1,3 \times 10^4$	Bağ elektronları
İnfrared absorpsiyonu ve Raman saçılması	0,78–300 μm	$1,3 \times 10^4 - 3,3 \times 10^1$	Moleküllerde dönme/titreşim
Mikrodalga absorpsiyonu	0,75–375 mm	13–0,03	Moleküllerin dönmesi
Elektron spin rezonans	3 cm	0,33	Manyetik alanda elektron spini
Nükleer manyetik rezonans	0,6–10 m	$1,7 \times 10^{-2} - 1 \times 10^3$	Manyetik alanda çekirdek spini

*1 Å = 10^{-10} m = 10^{-8} cm 1 nm = 10^{-9} m = 10^{-7} cm 1 μm = 10^{-6} m = 10^{-4} cm

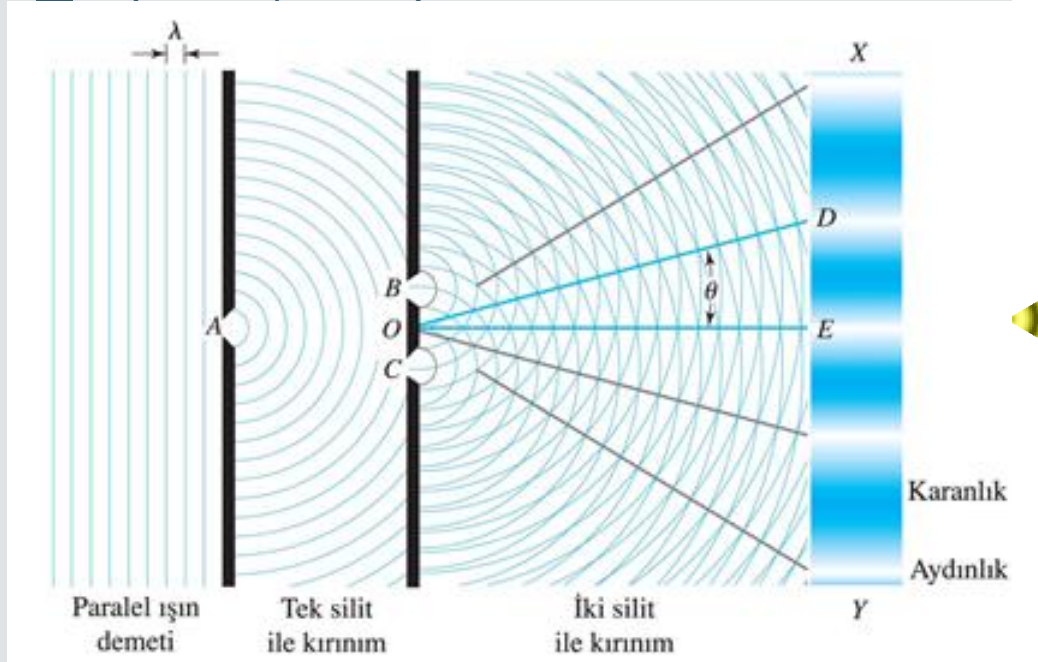
- **Dalgaların Çakışması** Dalgaların çakışma ilkesine göre, iki veya daha çok sayıda dalga aynı yönde ve yerde yol almakta ise, bireysel dalgaların bozulmalarının toplamı olan bir bozulma ortaya çıkar. Bu ilke, bozulmaların elektrik alanı ile ilgili olan elektromanyetik dalgalar için geçerli olduğu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



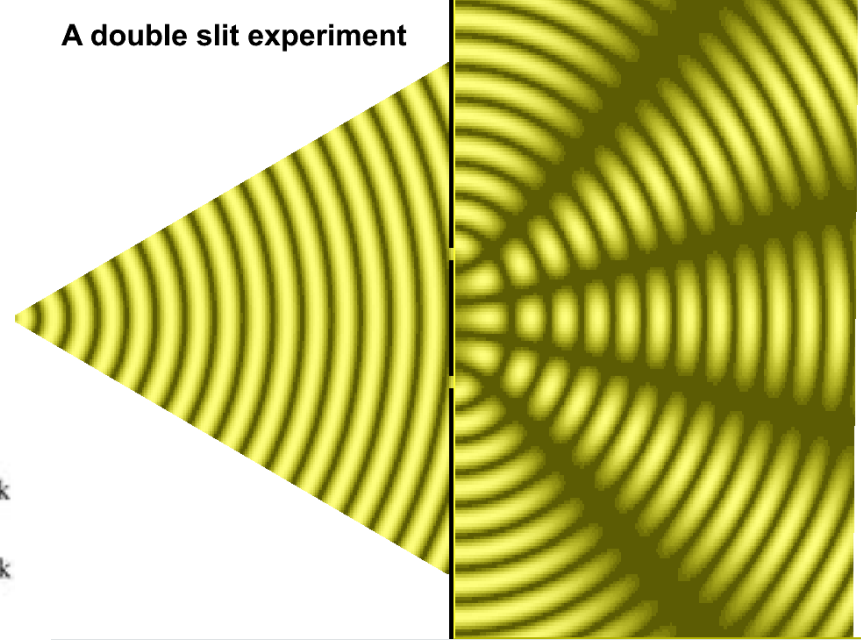
Şekil- Sinüs dalgalarının çakışması:
(a.) Dalgaların birbirini kuvvetlendirmesi
(b.) Dalgaların birbirini yok etmesi



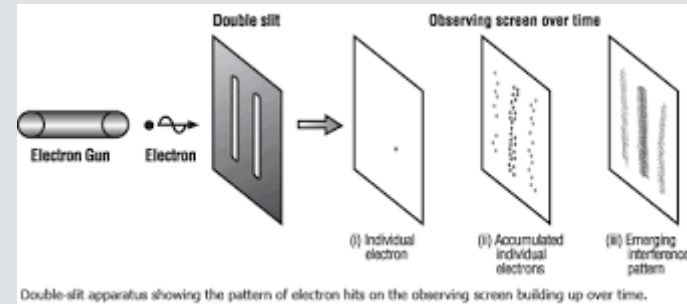
Işığın Kırınımı(difraksiyon): Kırınım paralel bir ışın demetinin keskin bir engel ve ya dar bir delikten geçerken eğilmesine verilen ad olup, tüm elektromanyetik ışın tipleri bu davranışı gösterir. Şekil bu davranışı göstermektedir. Kırınım, bir dalga özelliği olup, yalnız elektromanyetik dalgalarda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



A double slit experiment



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.



Işının Geçmesi ve Kırılması

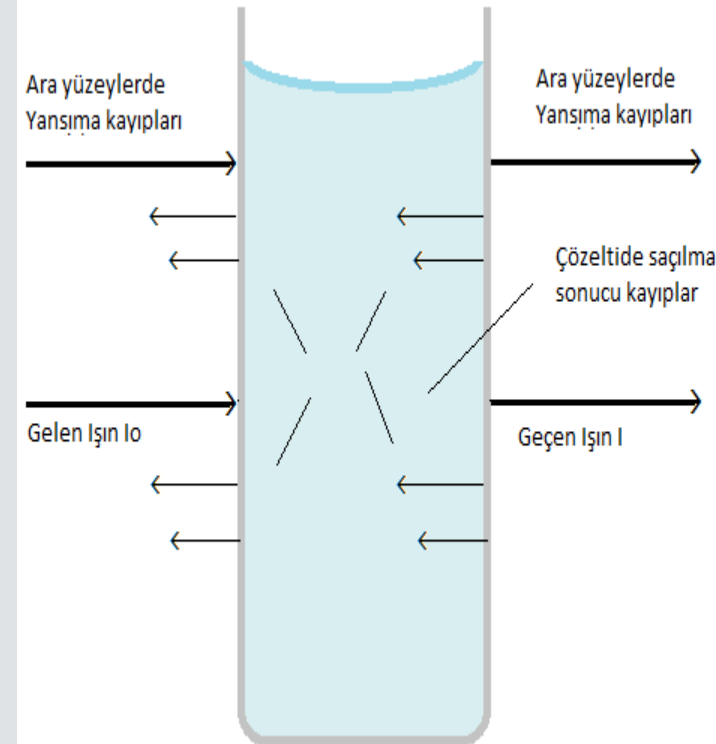
Saydam bir ortamdan geçen ışının hızı, o ortamda bulunan atom; iyon veya moleküllerin tür ve derişimine bağı olarak, boşluktaki hızına göre daha düşük bir hızla yol alır; bu olgu, deneysel olarak gözlenmiştir. Bu gözlemlerden yola çıkarak, ışının madde ile herhangi bir şekilde etkileşimde bulunduğı anlaşılr. 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 η_i (eta) 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.

$$\eta_i = \frac{c}{v_i} \quad (\eta_{\text{hava}} = 1, \eta_{\text{su}} = 1,33, \eta_{\text{cam}} = 1,5)$$



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.

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

I_r yansıyan ışın , I_o ise gelen ışını temsil eder.

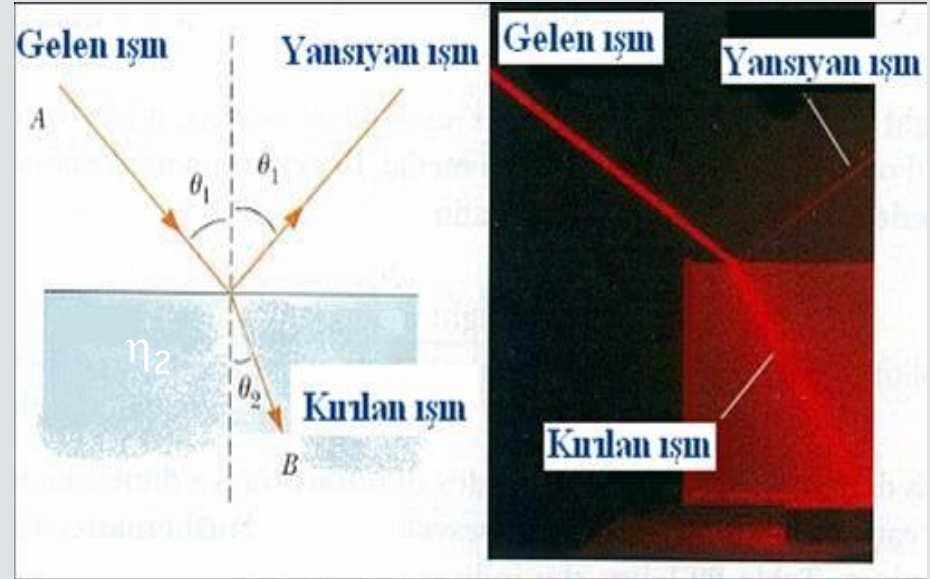
Gelen ışın ile kırılan ışın arasında aşağıdaki bağıntı vardır.

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

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

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

%4 yansır.



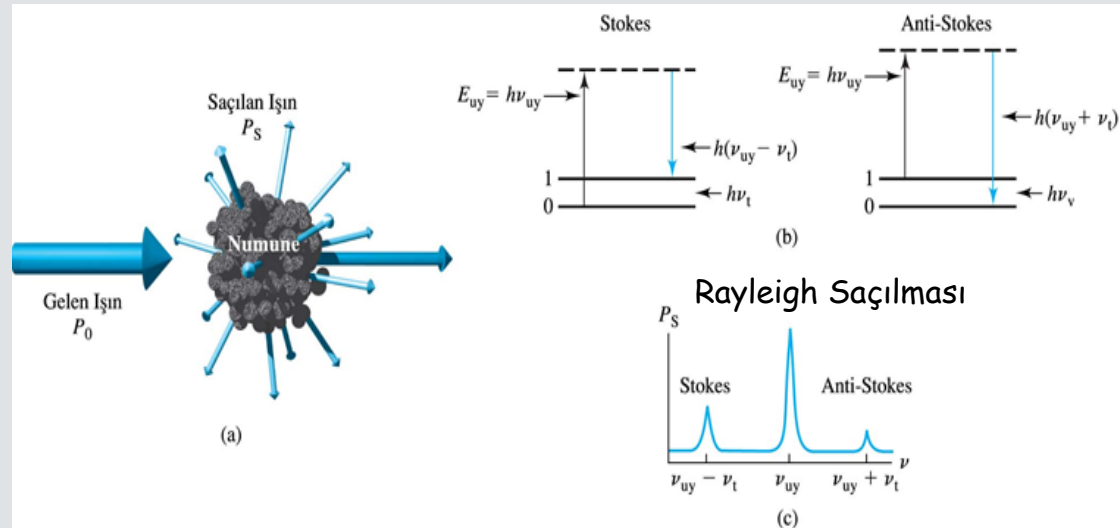
Işının Saçılması

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.

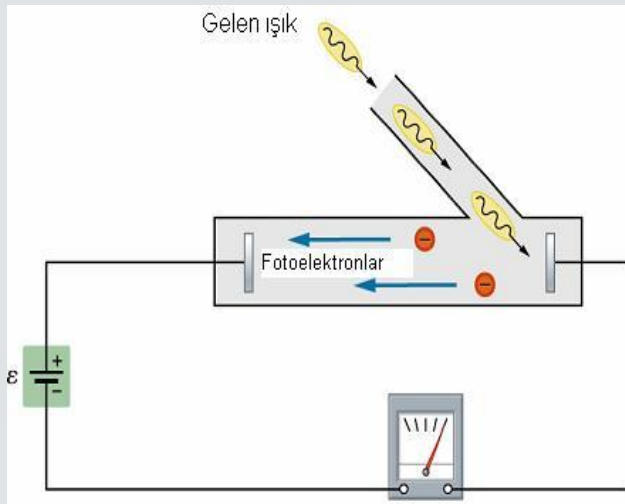
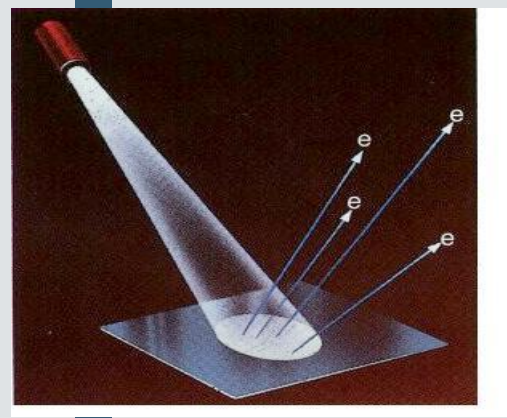
Rayleigh Saçılması: Boyutları dalga boyundan önemli ölçüde daha küçük olan molekül veya molekül yığınlarının oluşturduğu saçılmaya *Rayleigh saçılması* adı verilir; şiddeti ise dalga boyunun dördüncü kuvvetinin tersine, saçan parçacıklar boyutuna ve parçacıkların polarlanabilme ölçüsünün karesine bağlıdır. Rayleigh saçılmasının önemli sonuçlarından birisi de, kısa dalga boylarının daha çok saçılmasından dolayı gökyüzünün mavi renkte görünmesidir.

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 gelirler.



Fotoelektrik Olay



Photoelectric

Effect

Işığın tanecik özelliklerindendir.
Metal yüzeyine gelen ışık elektron koparır.

Fotoelektrik olay klasik fizik ile açıklanamaz.

- ❖ Gelen ışığın enerjisi arttıkça kopan elektronların kinetik enerjisi artar; elektronların kinetik enerjisi ışığın şiddetine bağlı değildir.
- ❖ Gelen ışığın enerjisi belirli bir eşik değerin (E_0) altında ise elektron koparamaz, elektronların kopması ışığın şiddetine bağlı değildir.
- ❖ Gelen ışığın şiddeti arttıkça kopan elektron sayısı artar, kinetik enerjisi değişmez.

$$E_T = E_0 + E_k$$

İş fonksiyonu
veya
eşik enerjisi

e^- ların kinetik enerjisi

$$h\nu = h\nu_0 + E_k \quad E_k = h(\nu - \nu_0)$$

Gelen ışık enerjisi

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.

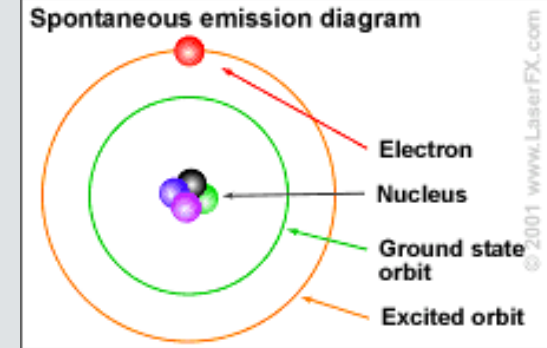
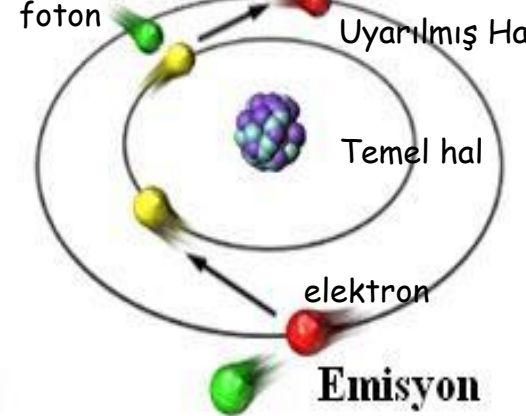
$$E_1 - E_0 = h \nu = h c / \lambda$$

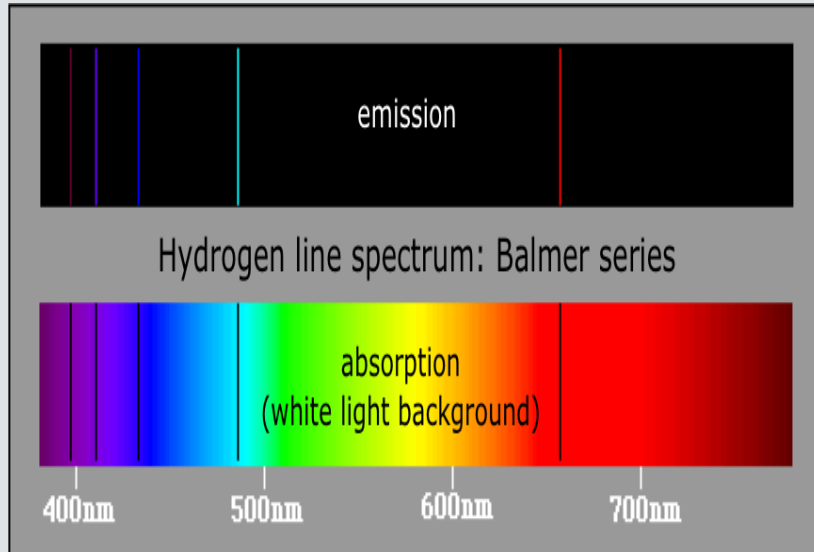
Burada E_1 , daha yüksek enerji halinin, E_0 ise düşük enerji halinin enerjisidir. c ve h ise, sırasıyla ışık hızı ve Planck sabitidir.

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, moleküllerin kendi 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.

Absorpsiyon Ve Emisyon

Absorpsiyon





Balmer serisi

656,3 nm

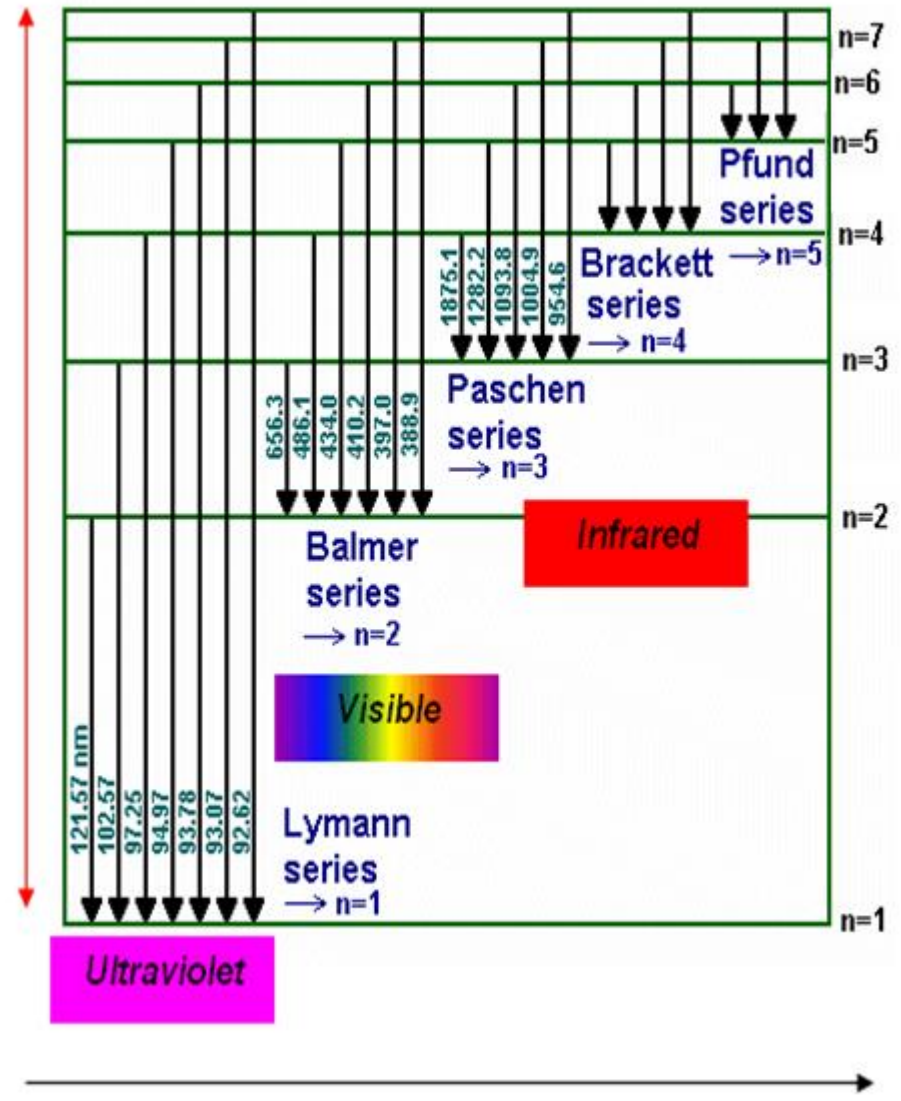
486,1 nm

434,0 nm

410,2 nm

397,0 nm

388,9 nm



- Örnek: Hidrojen atomunda $1,00 \times 10^{-19}$ J değerindeki enerji geçişi hangi uyarılmış seviyeden olabilir.
- $E_n = -R_H/n^2$
- Denkleminde enerjiyi yerine koyarsak
- $n^2 = -2,179 \cdot 10^{-18} / 1,00 \times 10^{-19} \text{ J} = 21,8 \quad n = 4,7$
- Rakam tamsayı çıkmadığından hidrojen atomunda böyle bir enerji seviyesi yoktur. Uyarılma olmaz.

$1,00 \times 10^{-19}$ J enerji değeri hidrojen için kuantlı bir enerji haline karşılık gelmemektedir.

$n = 5$ için, $8,716 \cdot 10^{-20}$ J'lük enerji gerekir.

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-Işınlarının oluşması

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

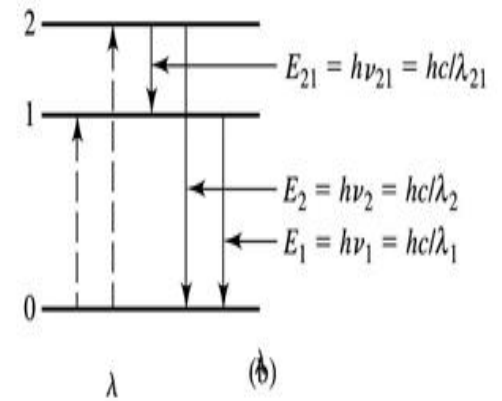
(3) floresans ışını oluşturulacak şekilde bir elektromanyetik ışın demeti ile uyarma; kemilüminesans oluşturan ısıveren bir kimyasal reaksiyon.

."Uyarılmış" kaynaktan gelen ışın, genellikle yayılan ışın gücünün dalga boyu veya frekansın bir fonksiyonu olarak verildiği bir grafik olan *emisyon*.

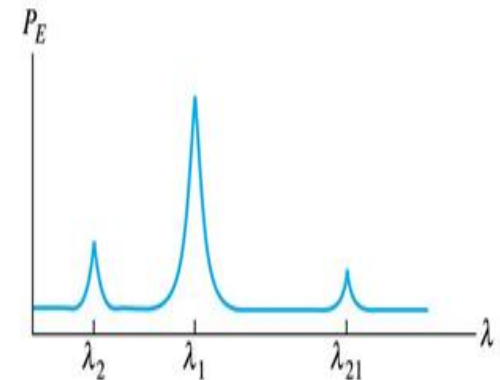


Termal, elektriksel veya kimyasal enerji

(a)

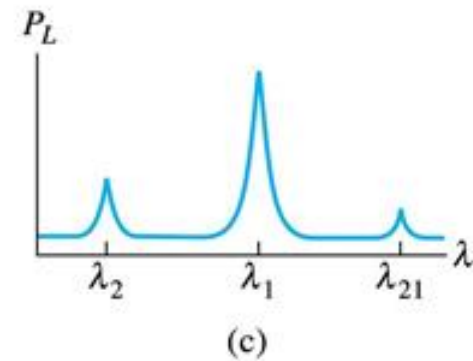
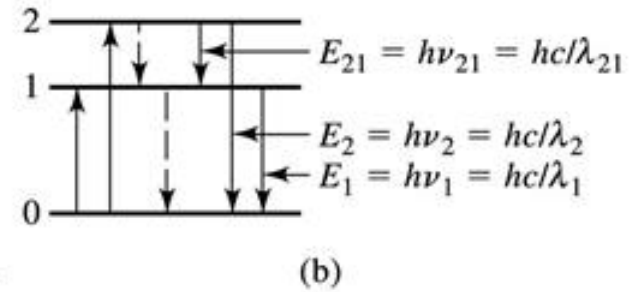
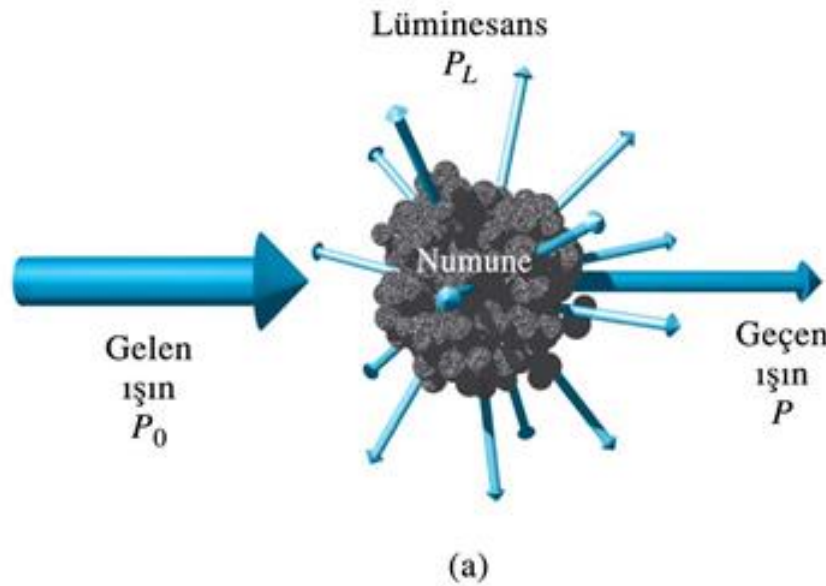


(b)



(c)

Emisyon veya kemilüminesans olayları. (a) Numune, termal, elektriksel veya kimyasal enerji ile uyarılır. Bu uyarılmalarda, ışın sözkonusu değildir ve bu yüzden ışınsız süreçler adıyla bilinirler. (b) Enerji düzeyi diyagramı. Yukarı yönlendirilmiş kesikli oklar, sözü geçen ışınsız uyarılma süreçlerini temsil eder. Aşağı yönlendirilmiş oklar ise, analitin foton yayarak enerjisini kaybetmesi sürecini gösterir. (c) Yayılan ışın şiddetinin (P_E) dalga boyuna (λ) karşı grafiği anlamında spektrum.



Fotolüminesans yöntemleri (floresans ve fosforesans). (a) Floresans ve fosforesans, elektromanyetik ışının absorpsiyonundan ve sonra ışının yayılmasıyla enerjinin dağılmasından meydana gelir. (b) Absorpsiyon, analitin 1. veya 2. enerji düzeylerine uyarılması ile gerçekleşir. Uyarılmış türün fazla enerjisi, bir foton yayılması sonucu (kesiksiz oklarla gösterilen lüminesans) veya ışımasız süreçler (kesikli oklar) ile harcanır. Yayılma, uzayın her yönüne olur. (c) Yayılan ışının dalga boyu, enerji düzeyleri arasındaki farklara karşı gelir. Floresans ve fosforesans arasındaki temel fark emisyonun zaman skalasıdır. Floresans hızlı iken, fosforesans gecikmelidir.

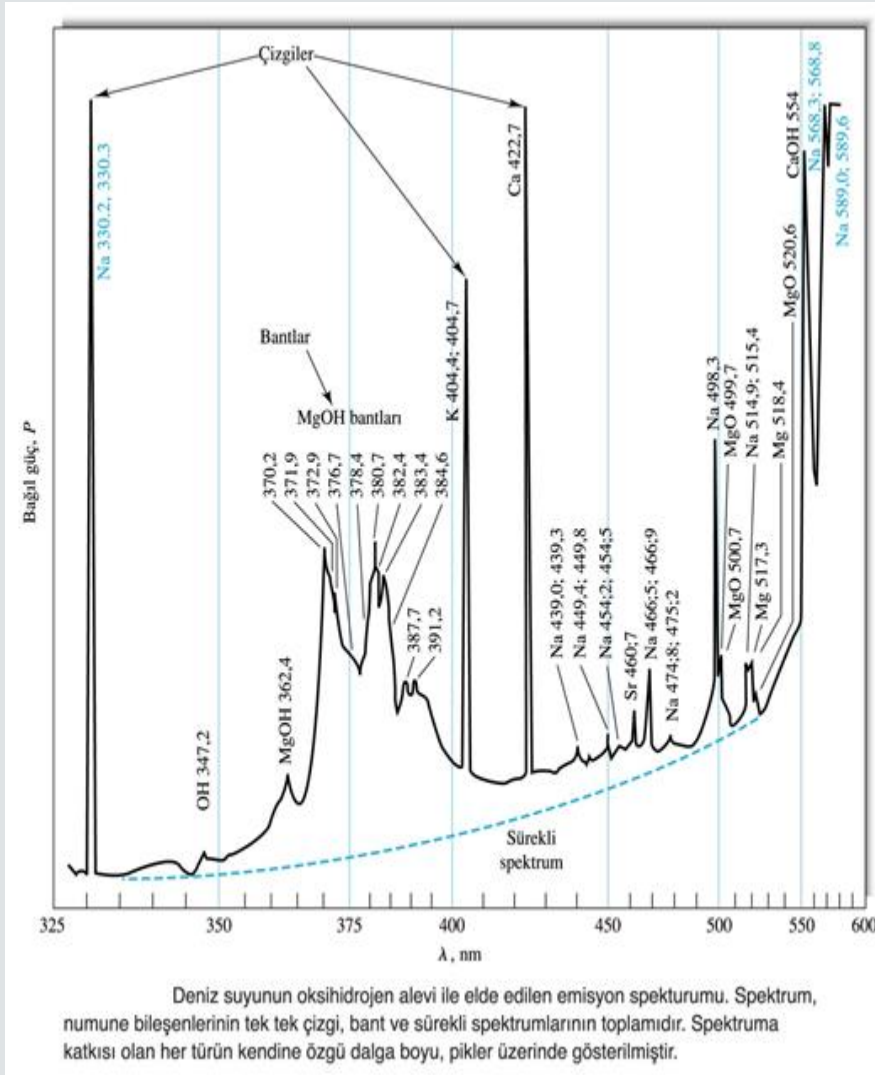
Spektrum, ışımaya sinyali (Absorpsiyon, emisyon, floresans, fosforesans vb) ile ışığın dalga boyu, frekans, dalga sayısına karşı cihaz ölçümünden elde edilen grafiklerdir.

Spektrumlarda "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 yaydığına UV ve GB de çizgi spektrumu oluşur.

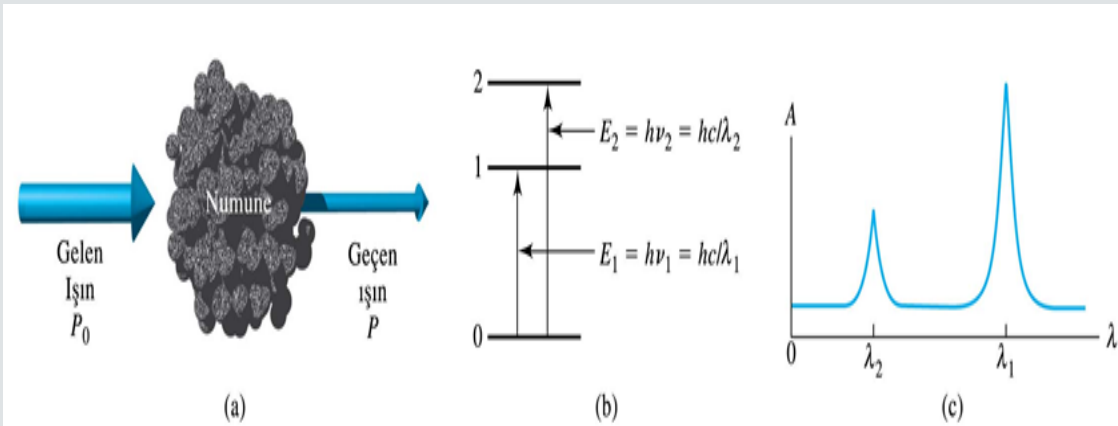
Bant spektrumu ise birbirlerine çok yakın olduğu için tam olarak ayırt edilemeyen bir dizi çizgiden meydana gelmiştir. Bantların kaynağı küçük moleküller veya radikallerdir. Bantlar, molekülün elektronik temel hali üzerindeki çok sayıda kuantlı titreşim düzeyinden oluşur.

Sürekli Spektrum: Spektrumun sürekli kısmı belirgin bir artış gösteren zemin sinyalinden oluşur. Sürekli ışımaya, katılar ışımaya yaptığında meydana gelir. Bu tür termal ışımaya ya da siyah cisim ışımaya olarak adlandırılır. Yüzeyi oluşturan maddenin cinsine değil ışımaya yapan yüzeyin sıcaklığına bağlıdır. Katı içinde büyük sayıda atomik ve moleküler geçişin ısı enerjisiyle uyarılmasından oluşur. Çizgi ve bant spektrumları, sürekli spektrumun üzerine ³⁹ binmiş



Işının absorpsiyonu

Işın katı, sıvı veya gaz tabakasından geçtiğinde, bazı frekanslar absorpsiyon ile seçici olarak ortamdaki 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 hallerine 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.



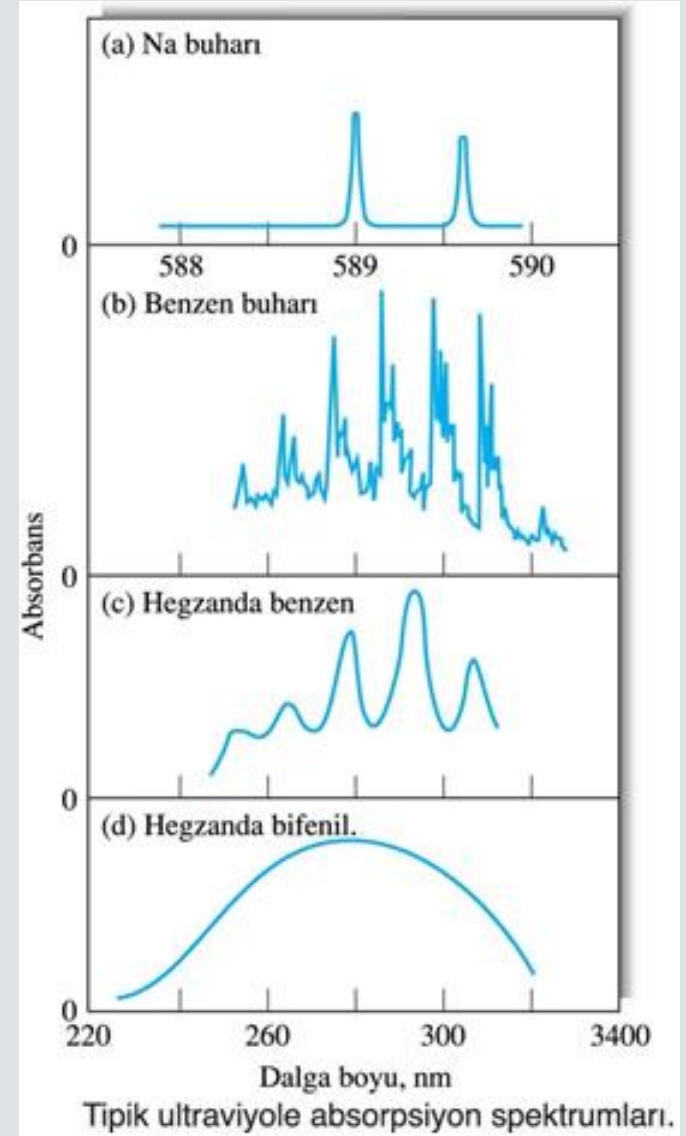
Absorpsiyon yöntemleri. Gelen ışın şiddeti (P_0), analit tarafından absorplanma sonucu numuneden geçince azalır (P). Absorpsiyon olması için, gelen ışın fotonlarının enerjisi, (b)'de gösterilen enerji farklarından birine eşit olmalıdır. Elde edilen absorpsiyon spektrumu (c)'de verilmiştir.

Bu enerji farkları ise, her tür için özgün olduğundan, absorplanan ışındaki frekansların incelenmesi, numuneyi oluşturan maddenin bileşenlerinin belirlenmesi için kullanılabilir.

Bu amaçla, deneysel olarak dalga boyu veya frekansa bağlı olarak absorbans (*absorbans*, ışın gücündeki azalmanın bir ölçüsü olup $A = -\log T = \log P_0/P = \log I_0/I$ ile verilir.) değerlerin bir grafiği hazırlanır. Tipik absorpsiyon spektrumu Şekil de gösterilmektedir. Şekil absorpsiyon spektrumlarının görünüşte büyük farklılıklar gösterebileceğini sergiler; bazıları çok sayıda keskin piklerden, bazıları ise düzgün ve sürekli eğrilerden oluşur. Genel olarak spektrumun nitelikleri, absorpsiyon yapan, türlerin karmaşıklığı, fiziksel hali ve çevresinden etkilenir. Bununla birlikte, temel farklar ise atomların ve moleküllerin absorpsiyon, spektrumlarında gözlenir.

Atomik Absorpsiyon

Bu spektrumların oldukça basit niteliği, absorpsiyon yapan parçacıkların muhtemelen az sayıda enerji düzeyine sahip olmasındandır. Uyarılma, yalnızca atomda bir veya birden çok elektronun üst enerji düzeylerine yükseltildiği elektronik bir süreçle meydana gelir. Örneğin sodyum buharı, 3s elektronunun ondan biraz daha üst düzeyde olan iki 3p düzeyine uyarılmasıyla görünür bölgede olan sarı (589,0 ve 589,6 nm) iki adet birbirine yakın ve keskin absorpsiyon piki gösterir. UV ve GB ışın, yalnızca en dıştaki veya bağ yapan elektronlarda geçişlere neden olabilecek yeterlikte enerjiye sahiptir. Kullanılan ışının enerjisi geçişi belirler.



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 ϵ lara 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.

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

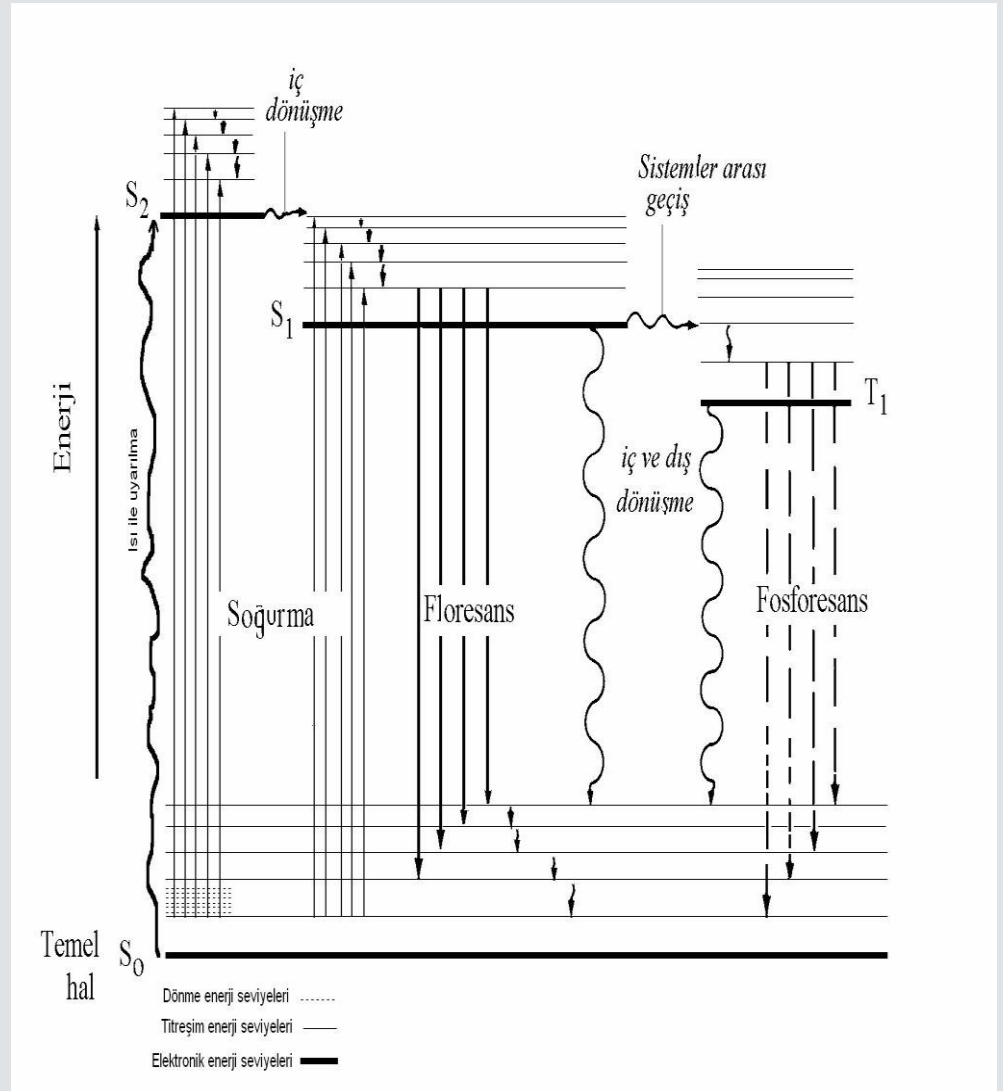
Atomlarda sadece elektronik enerji seviyelerine uyarılma söz konusuysen, moleküllerde elektronik, titreşim ve dönme enerji seviyelerine uyarılma söz konusu olabilir.

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.

Prof.Dr. Mehmet Sayım KARACAN



Işık absorpsiyonu ve enerji kaybının şematik gösterimi

Jablonski Diyagramı



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

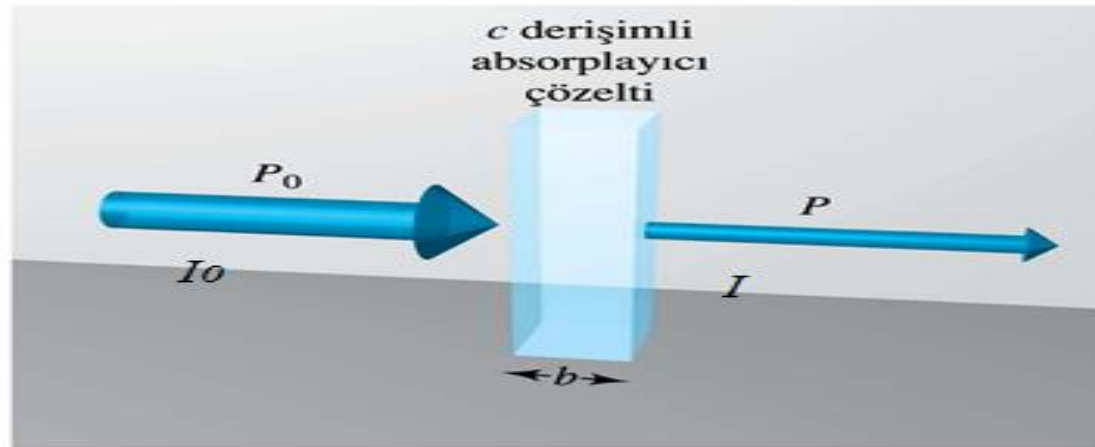
Spektrokimyasal Yöntemlerde Temel Sınıflar

Sınıf	Ölçülen Işın Gücü	Derişim 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, türbidimetri ve boyut belirleme
Absorpsiyon	Gelen, P_0 ; ve geçen, P	$-\log \frac{P}{P_0} = kc$	Atomik ve moleküler absorpsiyon

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

Geçirgenlik(T): b cm kalınlığında absorpsiyon yapan türün c derişiminden geçirilen paralel ışın demetinin şiddetinin geçiş öncesi ve sonrası arasındaki

0



$$T = \frac{P}{P_0} = \frac{I}{I_0}$$
$$A = \log \frac{P_0}{P} = \log \frac{I_0}{I}$$

Absorplayıcı bir çözeltide bir ışın demetindeki şiddet azalımı. Gelen ışının daha kalın okla gösterilmesi, bu ışının çözeltiden geçene göre daha şiddetli olduğunu gösterir. Çözeltide ışın yolu b ve derişim c 'dir.

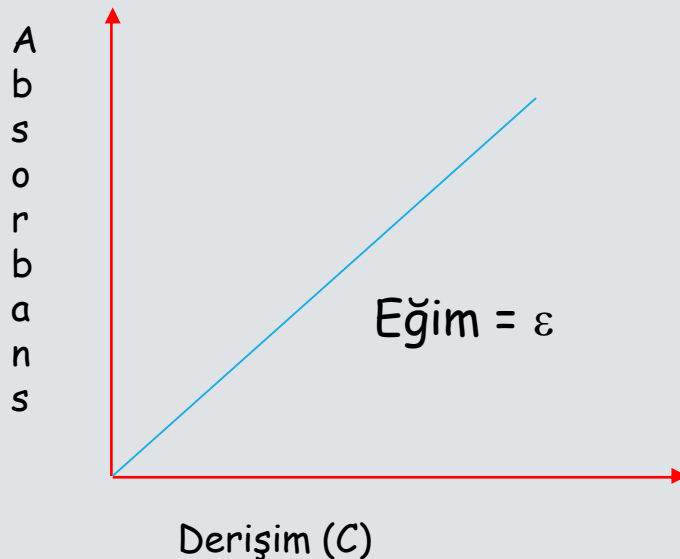
Absorbans: $A = -\log T = \log I_0 / I$

Beer Yasası: Monokromatik ışın için absorbans, ışık yolu, absorplayan türün derişimi ile orantılıdır.

a; absorptivite(L/g.cm), b; ışık yolu(cm), C; derişim(g/L) ise $A=abC$

C(mol/L), b(cm) ise $A=\epsilon bC$ dir.

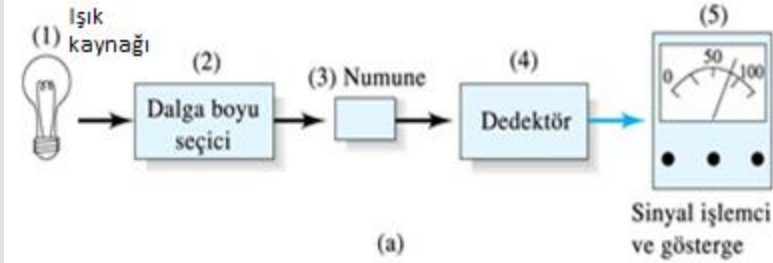
ϵ (L/mol.cm) ve molar absorptivite ve ya molar absorpsiyon katsayısı adını alır.



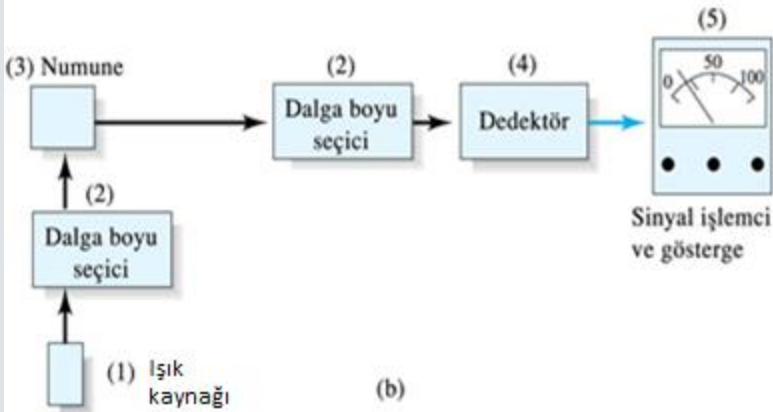
OPTİK CİHAZLARIN BİLEŞENLERİ

- Optik spektroskopik yöntemler, 6 olaya dayanır "
- (1) absorpsiyon,
- (2) floresans,
- (3) fosforesans,
- (4) saçılma,
- (5) emisyon
- (6) kemilüminesans
- Her olayı, ölçen cihaz yapısal olarak farklılık gösterirken, temel bileşenlerinin çoğu dikkate değer ölçüde benzerlik gösterirler.)
- Tipik bir spektroskopik cihaz başlıca beş bileşen içerir.
- (1) ışık enerjisi kararlı bir enerji kaynağı,
- (2) numunenin konduğu saydam bir hücre,
- (3) ölçümler için spektrumun belirli bölgesini ayıran bir düzenek,
- (4) ışınların enerjisini ölçülebilir bir sinyale (genellikle elektriksel) dönüştüren bir dedektör
- (5) sinyal işlemcisi ve kayıt sistemidir

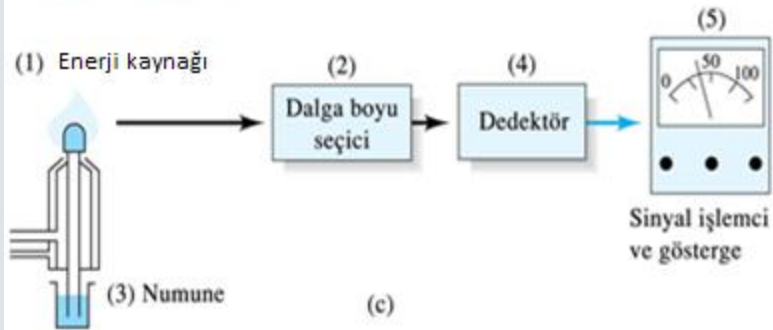
Optik Cihazların tasarımı



(a) Absorpsiyon ölçmeleri için tasarım. İstenen dalga boyunda ışın numuneden geçirilir; geçen ışın uygun bir dedektör-sinyal işleme-gösterge birimi ile ölçülür. Bazı cihazlarda dalga boyu seçici ile numune yer değiştirmiştir.



(b) Floresans ölçme tasarımı. Burada, uyarma ve emisyon dalga boyları için iki ayrı dalga boyu seçici gereklidir. Kaynaktan gelen ışın dalga boyu seçiciden geçirildikten sonra numune üzerine gönderilir ve yayılan ışın saçılan ışınların etkisini önlemek için genelde gelen ışına dik doğrultuda ölçülür.



(c) Emisyon spektroskopisi tasarımı. Burada, alev veya plazma gibi bir termal enerji kaynağı bir analit buharı oluşturur. Buharın yaydığı ışınlar dalga boyu seçiciden geçer ve dedektörde bir elektrik sinyaline dönüştürülür.

Çeşitli optik spektroskopi cihazlarının bileşenleri.

Işın 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.)

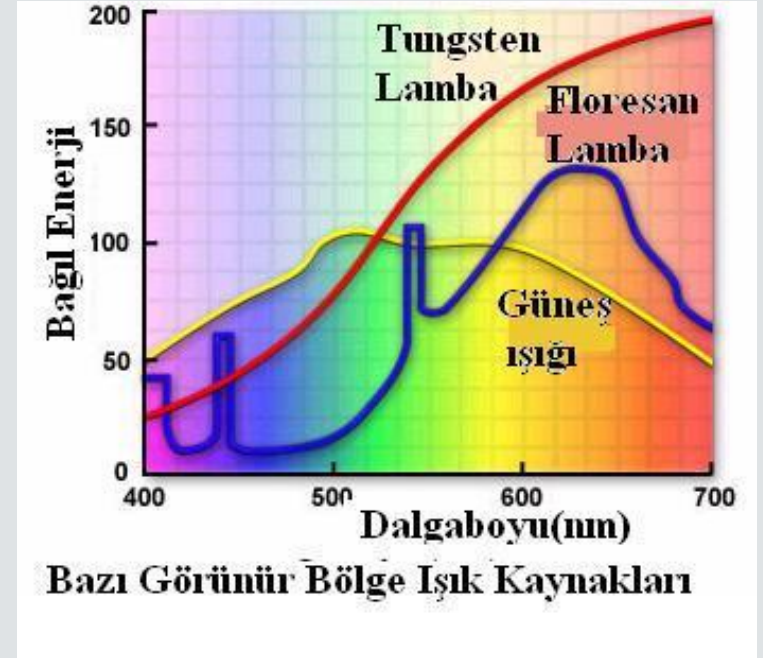
3- istenilen dalga boyunda ışın yayabilmeli
Bütün bu özellikler tek bir ışın kaynağında olmadığından amaca uygun olarak çeşitli ışık kaynakları kullanılır. Kaynaklar yaydıkları ışına göre "sürekli" ve "çizgi" olmak üzere 2 ye ayrılır.

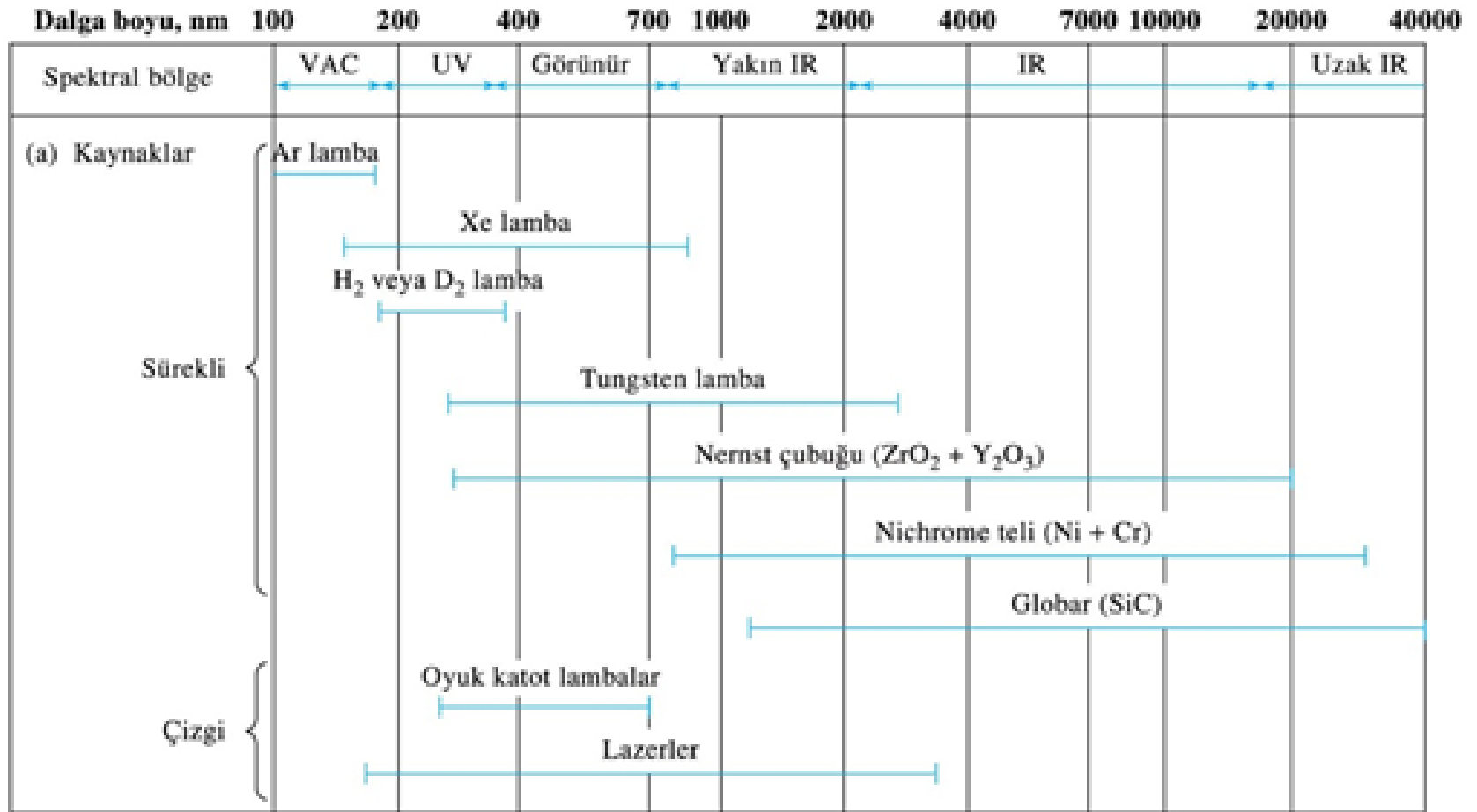
Sürekli spektrum kaynakları:

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

Çizgi Spektrum Kaynakları

Sadece belirli dalga boylarında ışın yayan kaynaklardır.





■ 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.

■ Dalga Boyu Seçiciler

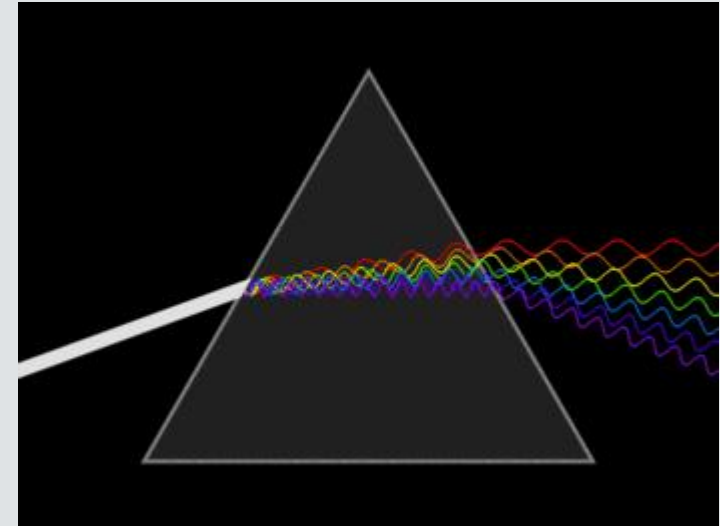
- Spektroskopik Analizlerin çoğunda, analit tarafından absorplanan veya yayılan bir ışın bandını diğer ışınlardan ayıracak bir sistem gerekir. Bu sistemler cihazın hem seçiciliğini hem de duyarlılığını büyük ölçüde artırır.
- Dalga boyu seçicisinden çıkan ışınların tek dalga boylu olması ideal olarak beklenir. Ancak hiçbir dalga boyu ayırıcısı bunu tam olarak yerine getiremez. Bir bant oluştururlar. Bandın inceliği cihazın performansını artırır. Dalga boyu seçiciler filtreler ve monokromatörler olarak iki başlıkta incelenir.

■ Filtreler:

- Filtreler, sürekli ışın veren bir kaynağın yaydığı ışıklardan belli bir ışıma bandındaki diğer dalga boylarını absorplayarak çalışır. Absorpsiyon filtrelerinde etkin bant genişliği 30-250 nm aralığındadır. Absorpsiyona duyarlı çalışan filtreler GB de kullanılır. Genelde renkli camdırlar. Bunun dışında girişim filtreleri, UV, GB ve IR bölgelerde kullanılır. Girişim filtreleri çok dar ışın bandı elde etmek için optik girişimden yararlanır. Filtreler basit sağlam ve ucuzdur.

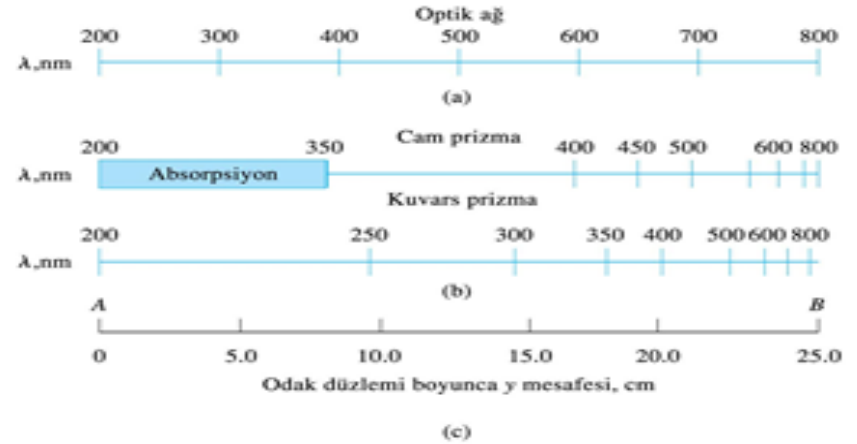
■ Monokromatörler

- 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.

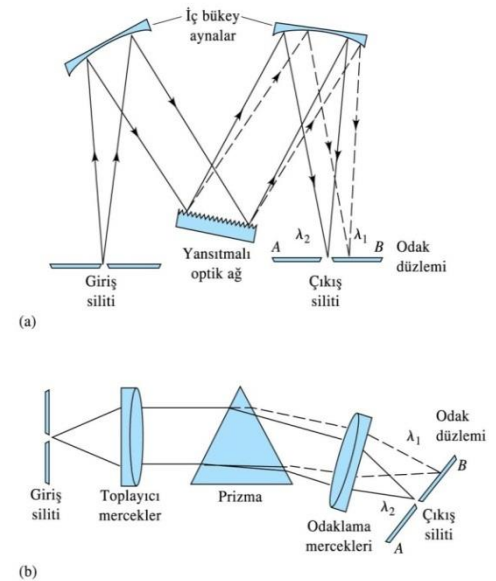


Dalga boyu, nm	100	200	400	700	1000	2000	4000	7000	10000	20000	40000
Spektral bölge	VAC	UV	Görünür	Yakın IR		IR					Uzak IR
(a) Hücre, pencere, mercek ve prizma malzemeleri			Lityum florür								
			Erimiş silis veya kuvars								
			Corex camı								
			Silikat cam								
				NaCl							
				KBr							
				TlBr veya TlI							
					ZnSe						
(b) Dalga boyu seçicileri	Florit prizma										
		Erimiş silis veya kuvars prizma									
			Cam prizma								
				NaCl prizma							
					KBr prizma						
Sürekli	3000 çizgi/mm		Optik ağı						50 çizgi/mm		
				Girişim kaması							
				Girişim filtreleri							
Kesikli			Cam filtreler								

Spektroskopi cihazları için (a) yapım malzemeleri ve (b) dalga boyu seçicileri.



Üç tip monokromatör için dispersiyon (c)'deki skalasında gösterilen A ve B noktaları Şekil 7-18'deki noktalara karşı gelmektedir.



ŞEKİL 7-18 İki tip monokromatör: (a) Çerney-Turner optik ağı monokromatör ve (b) Bunsen prizmalı monokromatör (her iki halde $\lambda_1 > \lambda_2$).

• Dedektörler:

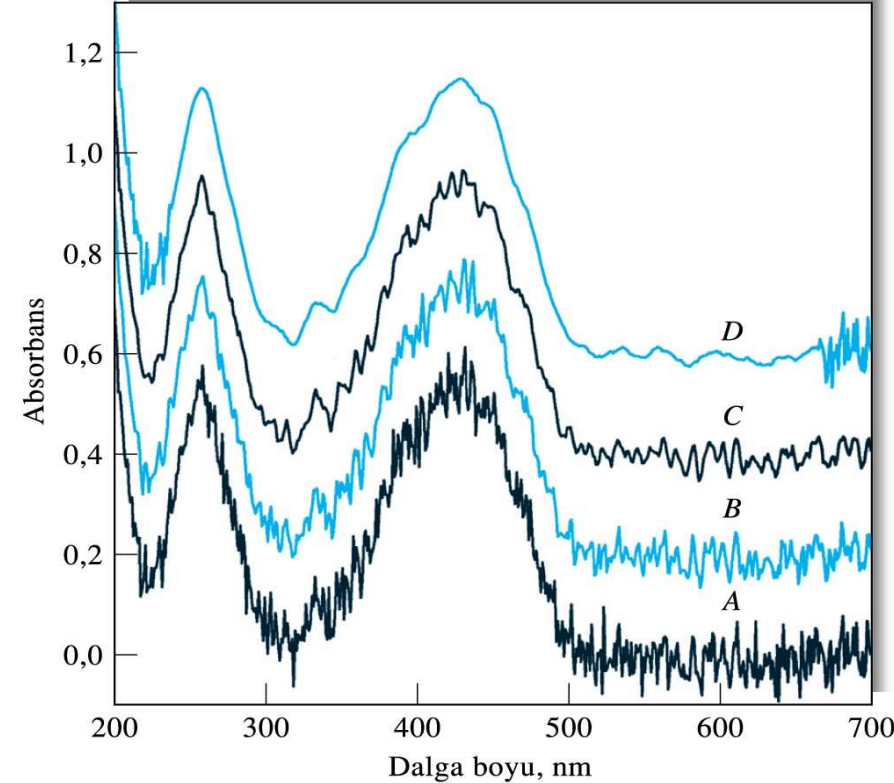
Dedektör genel anlamda herhangi bir fiziksel olgunun varlığını gösteren cihazlardır. Elektromanyetik veya radyoaktif ışınların varlığını gösteren fotoğraf filmleri; kütle farklarını gösteren terazi ibresi, termometrelerdeki civa seviyesi, bilinen dedektörlerdir. İnsan gözü de dedektördür. Göz GB ışınlarını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

İdeal bir dedektörün özellikleri

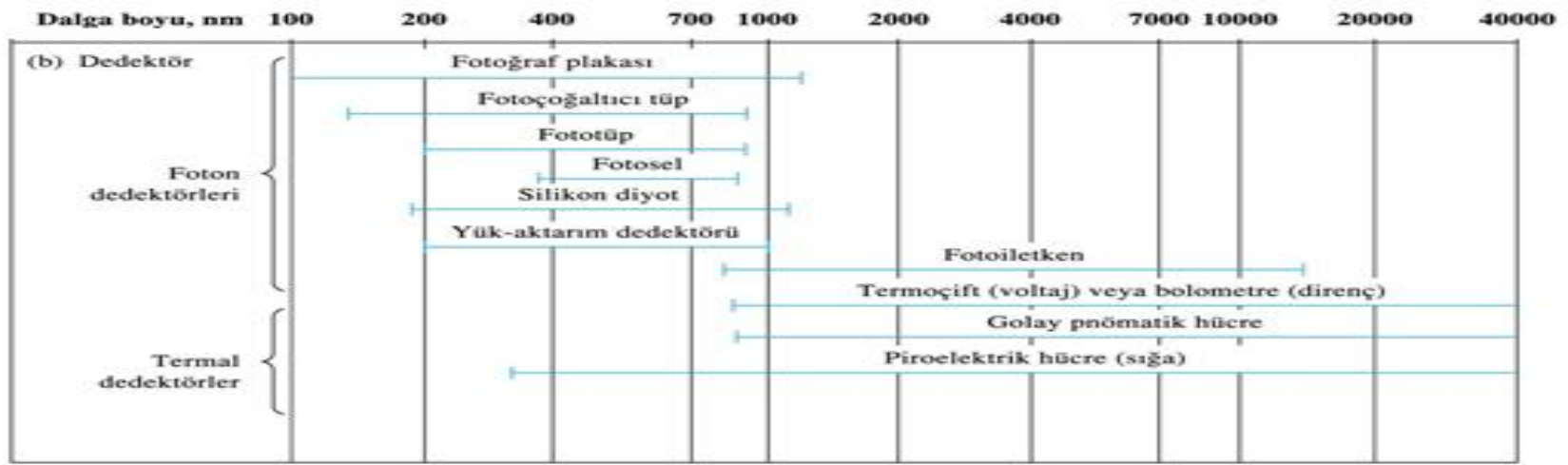
- Yüksek duyarlılığa sahip olmalı
- Sinyal/Gürültü (S/N) oranının yüksek olmalı
- Geniş dalga boyu aralığında sabit ve orantılı cevap vermeli
- Hızlı cevap vermeli
- Işın gelmediğinde çıkış sinyali 0 olmalı.

Gürültü: Analitik cihazlardan elde edilen sinyal, kontrolü mümkün olmayan pek çok değişkenin etkisiyle rastgele şekilde dalgalanır. Cihazın duyarlılığını azaltan bu dalgalanmalara gürültü adı verilir.

Prof.Dr. Mehmet Sayım KARACAN



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.



Spektroskopik cihazlar için dedektörler.

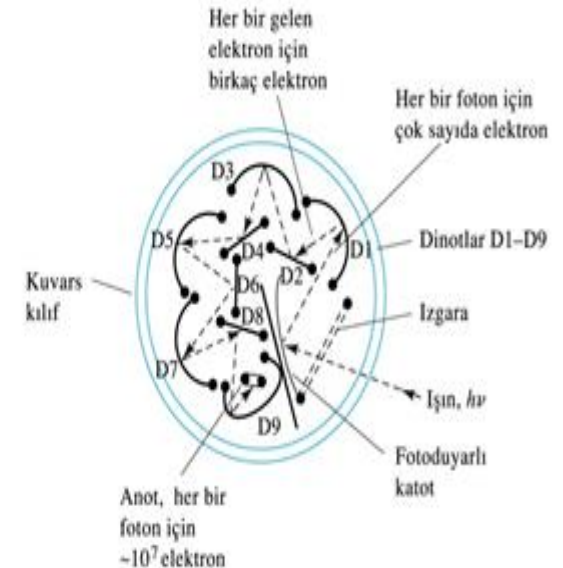
- Dedektörler fotonlara ve ısıya duyarlı olmak üzere iki türdür.
- Foton dedektörleri, ışın fotonlarının aktif bir yüzeye çarparak ya elektron koparması ya da yüzeydeki elektronları uyarak yüzeyi iletken hale getirmesi esasına dayanır. Yaygın olarak 6 tip foton dedektörü kullanılır.
- Fototüpler
- Fotoçoğaltıcılar
- Silisyumlu fotodiyotlar
- Fotovoltaik hücreler
- Fotoiletken hücreler
- Yük aktarım düzenekleri
- Isı dedektörleri ise, IR ışınları gibi düşük enerjili ışınların ölçümünde kullanılır. Isı dedektörleri, üzerine ışın düşme sıcaklığı yükselen siyah bir yüzeyden ve bu sıcaklık artışını elektrik sinyaline dönüştüren bir elektronik devreden oluşur.
- **Sinyal işlemciler ve Göstergeler**
- Sinyal işlemcisi dedektörden gelen elektrik sinyalini yükselten elektronik bir düzendir. Sinyali doğru akımdan alternatif akıma ya da alternatif akımdan doğru akıma çevirebilir. Sinyalde istenmeyen bileşenleri uzaklaştırabilir.

Foto çoğaltıcı tüp

Foto çoğaltıcı tüp en çok kullanılan dedektörlerdendir.

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.

The Photomultiplier Tube Movie



Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi

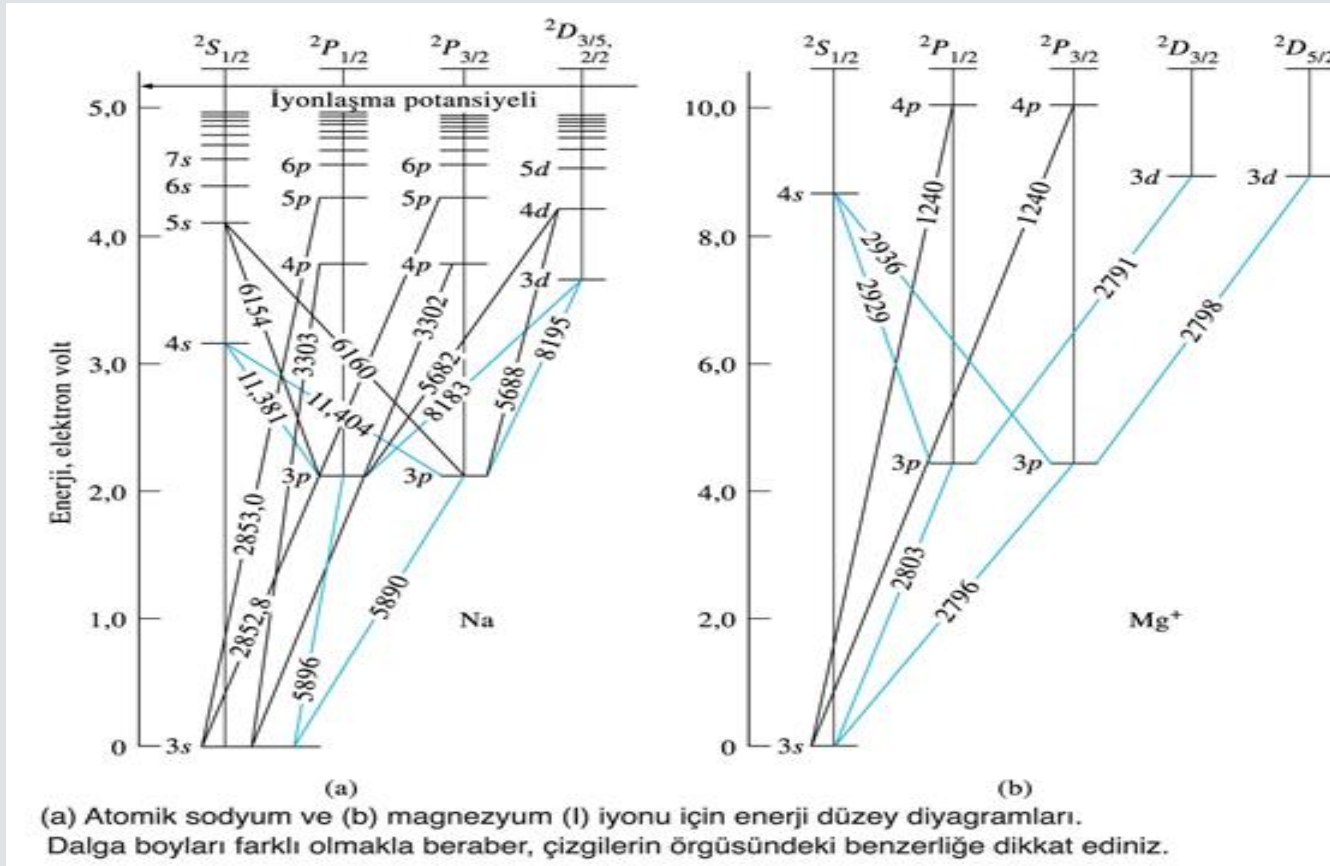
- **Çalışma İlkesi:** Atomik absorpsiyon spektroskopisinde metallerin çoğu ile az sayıda ametal analiz edilir. Atomik absorpsiyon spektroskopisinde numunedeki analit elementel hale dönüştürüldükten sonra buharlaştırılır ve kaynaktan gelen ışın demetine maruz bırakılır Aynı elementin ışın kaynağından gelen ışınları absorplar. Sulu Numune Bir alev içine yükseltgen gaz karışımı ile püskürtülür. Bu şekilde 70 kadar element(metal/yarı metal) analiz edilir. Ametallerin absorpsiyon hattı vakum UV bölgeye düştüğünden bu elementler bu metotla analiz edilemez. Metodun hassasiyeti yüksektir. Eser miktarda madde analizi yapılabilir.

Işığın absorplayan atomlarda temel seviyedeki elektronlar, kararsız uyarılmış enerji düzeylerine geçerler ve absorpsiyon miktarı, temel düzeydeki atom sayısına bağlıdır.

Enerji Düzeyi Diyagramı

- Bir elementin en dış elektronlarının enerji seviye diyagramları, atomik spektroskopinin çeşitli yöntemlerin süreçlerini açıklamada yararlıdır.

Tek değerlik elektronlu atomların enerji seviyeleri

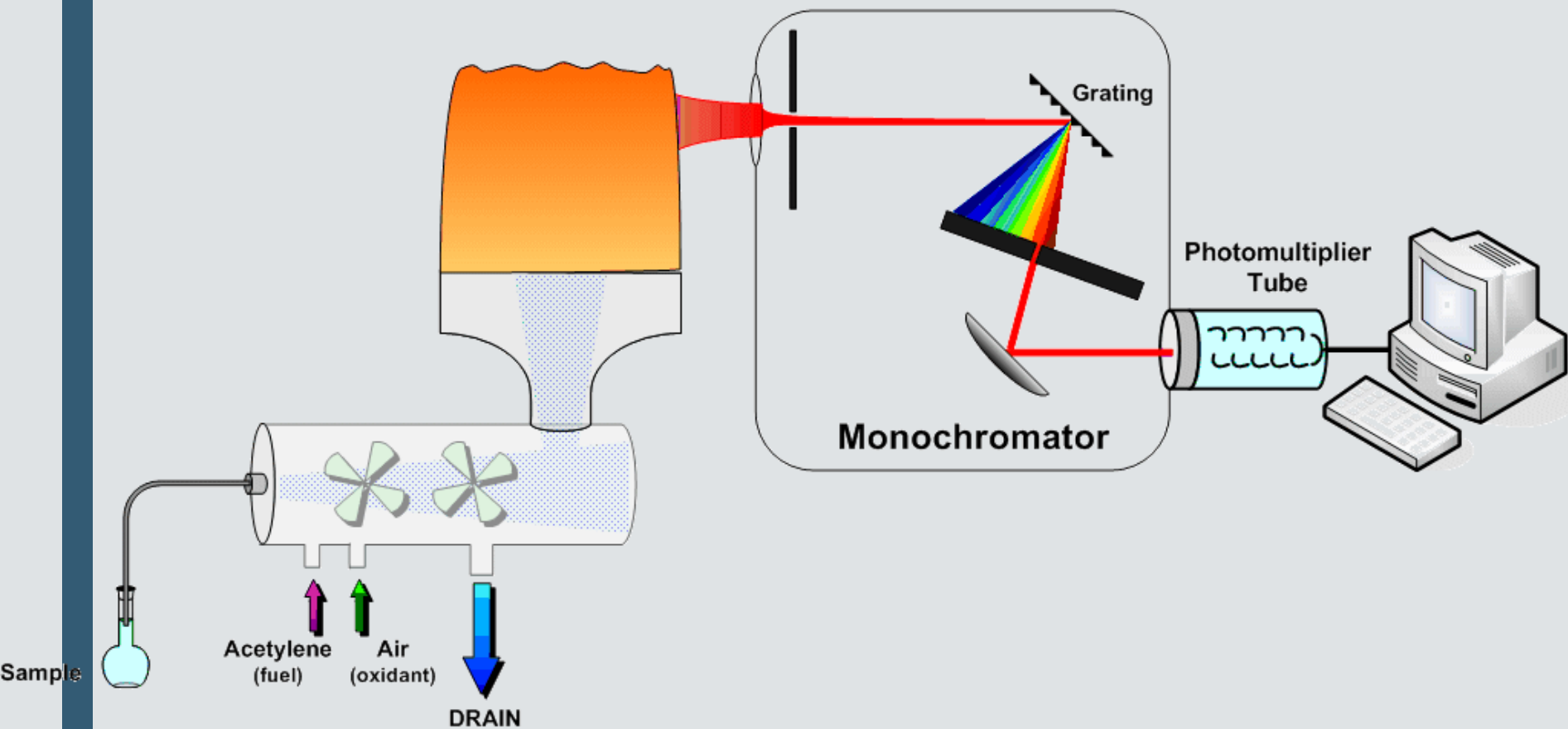


Atomik sodyum ve Magnezyum(I) için enerji seviye diyagramları

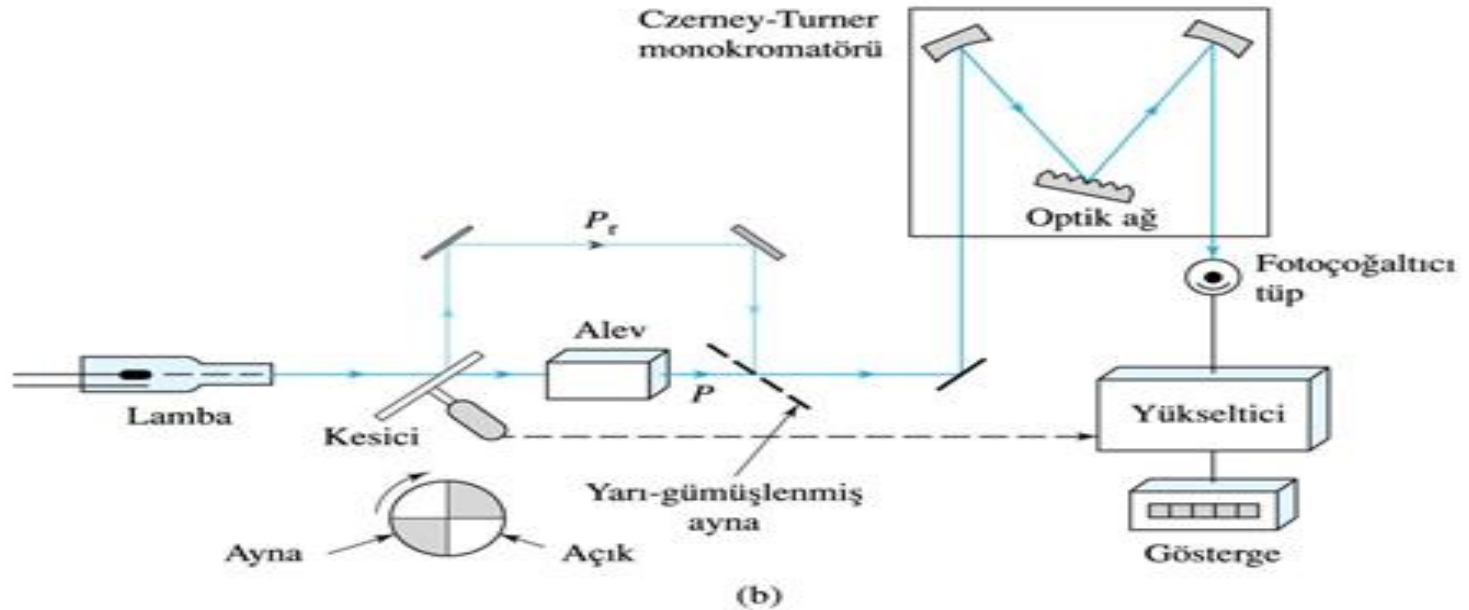
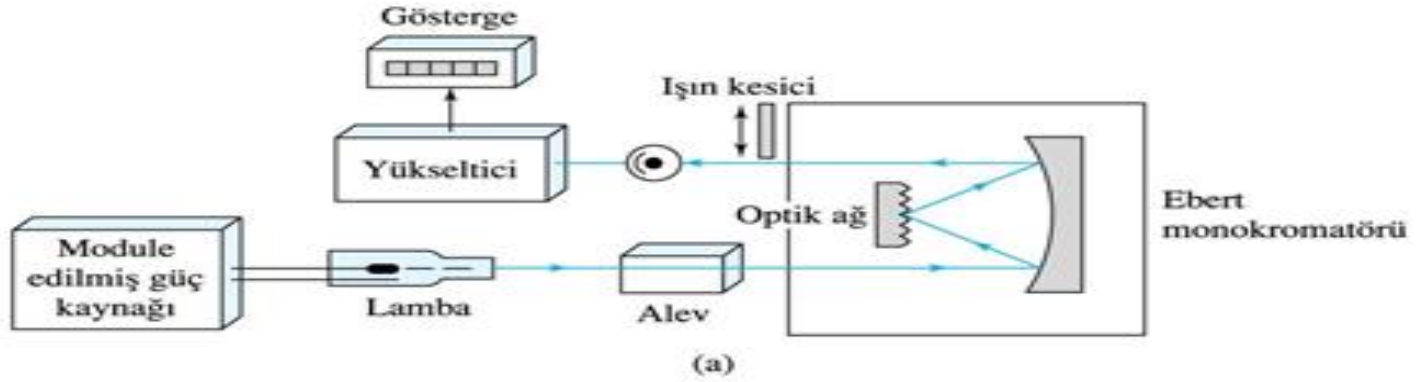
Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi



Atomic Emission Spectroscopy



Alevli Atomik Absorpsiyon spektrofotometresi



Tipik alev spektrometreleri: (a) Tek-ışın yollu tasarım ve (b) çift-ışın yollu tasarım.

Atomik absorpsiyon spektrofotometrelerinin ana bileşenleri, analitin absorplayacağı ışığı yayan ışık kaynağı, örnek çözeltisinin atomik buhar haline getirildiği atomlaştırıcı, çalışılan dalga boyunun diğer dalga boylarından ayrıldığı monokromatör ve ışık şiddetinin ölçüldüğü dedektördür.

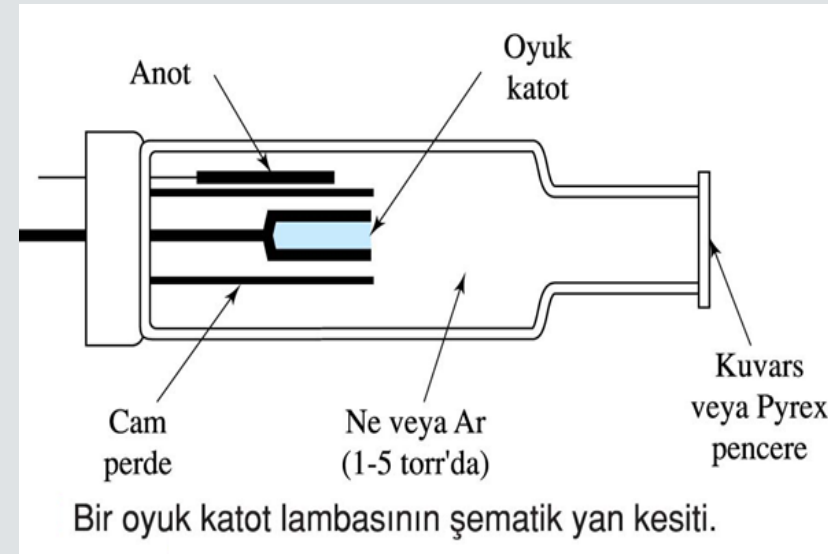
AAS de ışık kaynakları

AAS de ışık kaynaklarının görevi numunedeki atomların absorplayacağı dalga boyundaki ışınları yaymaktır. Dar çizgiler hem absorpsiyonda hem de emisyonunda tercih edilir. Çünkü dar çizgiler spektrumların örtüşmesinden kaynaklanan girişimi azaltır. Elementler çok dar dalga boyu aralığında ($\sim 0,002$ nm) absorpsiyon yaparlar. Bu nedenle absorpsiyon hattından daha dar emisyon hattı veren bir kaynak kullanılmalıdır. Hidrojen ve tungsten lambası gibi sürekli ışın kaynağı kullanılmasıyla ölçülen absorpsiyon çok küçük olur. Çünkü sürekli ışık kaynakları belli bir aralıkta her dalga boyunda ışın yayarlar. Ve bu ışınların çok azı dar absorpsiyon hatlı atom tarafından absorplanabilir.

•Oyuk Katot lambası

•Elektrotsuz boşalım lambası

AAS de en yaygın olarak kullanılan ışık kaynağı Oyuk katot lambasıdır. Düşük basınçta (birkaç mmHg) neon veya argon gibi bir asal gazla doldurulmuş silindir biçiminde lambalardır. Bunlarda kullanılan katot analiz elementinden yapılmıştır. Anot ise tungsten veya nikeldir. Anot ile katot arasına 100-400 v gerilim uygulandığında asal gaz iyonlaşır. Böylece ortamda iyonlar ve elektronlar oluşur. Bu iyonlar katoda çarparak yüzeydeki metal atomlarını koparır ve uyarırlar. Uyarılan atomlar, temel enerji seviyesine dönerken katot elementine özgü dalga boyunda ışımaya yaparlar.



AAS

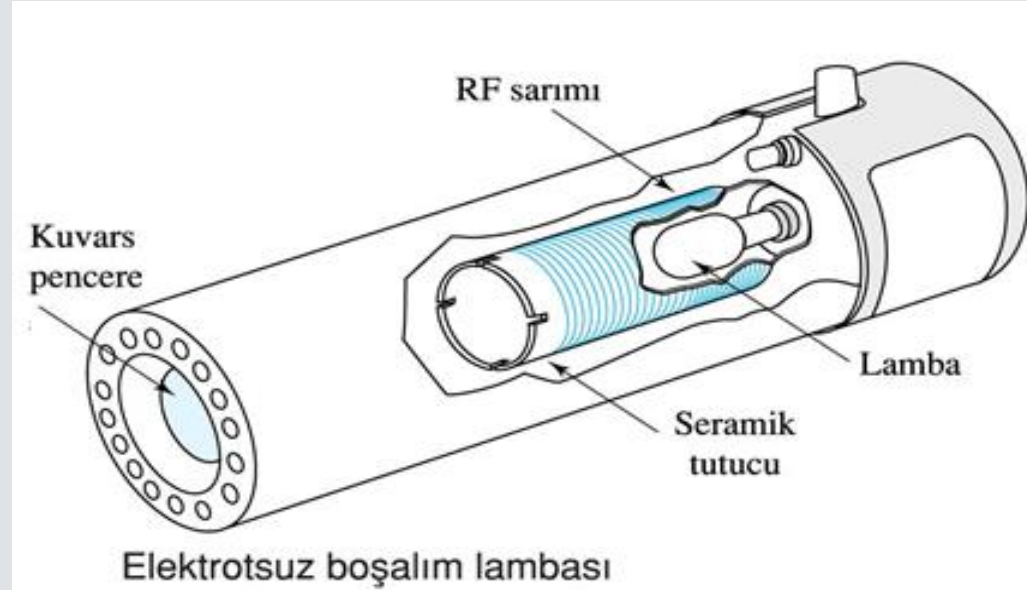
Atomic Absorption Spectroscopy



Hangi element analiz edilecekse o analite ait lamba takılır.

AAS nin dezavantajı her element için ayrı bir OKL gerektirmesidir. Birden fazla elementi aynı anda tayin edebilmek için incelenecek elementlerin alaşımlarını içeren lambalar tasarlanmıştır.. OKL ye uygulanan gerilim dolayısıyla yüksek akım daha şiddetli ışımaya yol açar. Bu avantaja karşın lambadan oluşan hatların Doppler genişlemesi artar.

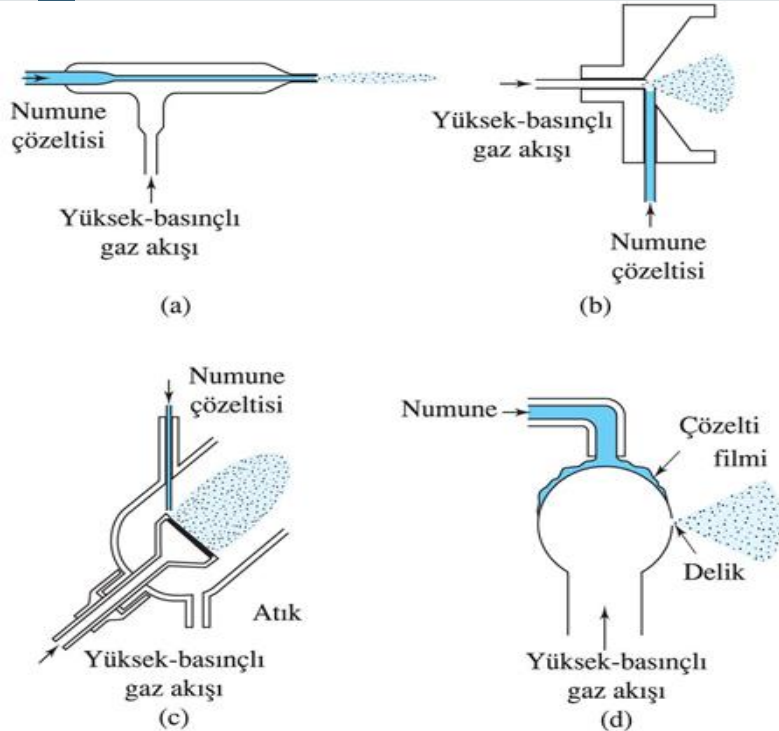
Elektrotsuz boşalım lambaları; OKL den daha büyük ışık şiddeti oluşturur. Bu lambalar elektrot içermez, analit elementini ve birkaç torr basınçta argon gibi inert gaz içeren kapalı kuvars bir tüptür. Radyo frekansı veya mikrodalga ışını ile lambanın içindeki atomlar uyarılır. Önce argon atomları iyonlaşır, bu iyonlar, analit atomlarına çarparak onları uyarır. Ancak bu tür lambaların performansı OKL ler kadar iyi değildir.



Numune Verme

Sudaki çözeltisi hazırlanan numune atomlaştırıcıya gaz akımı yardımıyla gönderilir.

Numune sisleştiriciler

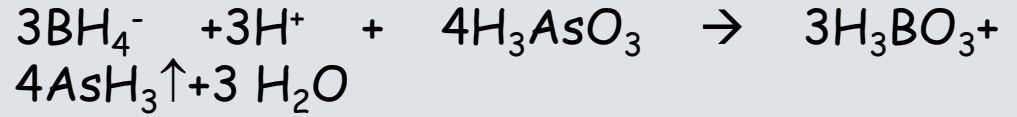


Pnömatik sisleştirici tipleri: (a) eş merkez borulu, (b) dik akışlı, (c) gözenekli disk, (d) Babington.

Prof.Dr. Mehmet Sayım KARACAN

Hidrür oluşturma

As, Sb, Sn, Se, Bi ve Pb gibi elementlerin hidrürlerini oluşturarak analiz etmek gözlenebilme sınırını 10 kattan daha çok azaltır. Bu element çözeltilerine asidik ortamda NaBH_4 ilavesiyle uçucu hidrürlerine dönüştürülür. Ve bu şekilde Atomlaştırıcıya gönderilir.



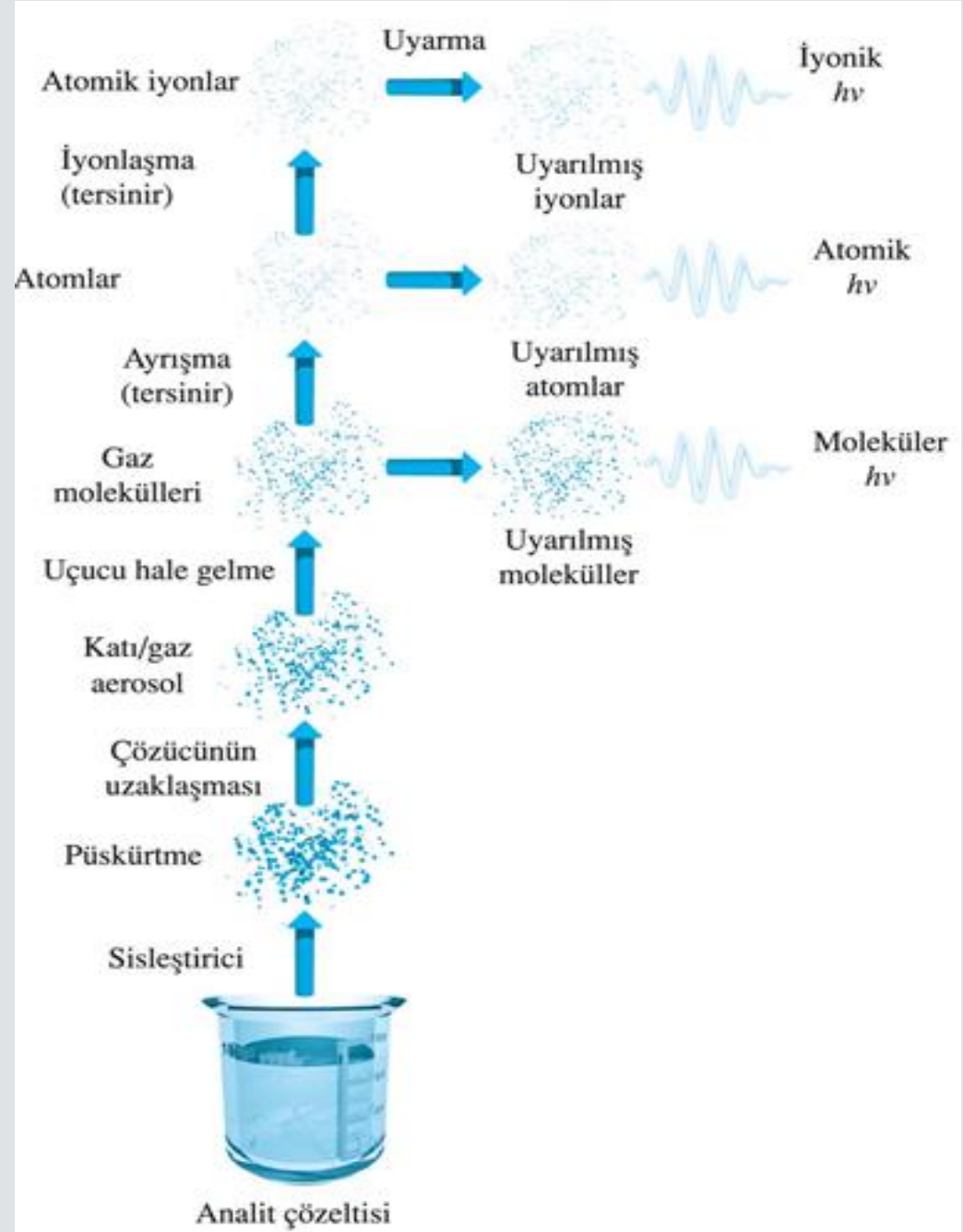
Soğuk buhar

Cıva oda sıcaklığında bile buharlaşabilen tek metal olduğundan atomlaşması için atomlaştırıcıya dışarıdan ısı enerjisi verilmesi gerekmez. Bu nedenle özellikle cıva analizi için soğuk buhar yöntemi olarak bilinen bir atomlaştırma yöntemi geliştirilmiştir. Cıva analizi yapılacak çözeltiye Sn^{+2} eklenerek metalik hale indirgenir. Cıva gaz akımıyla absorpsiyon hücreğine gönderilir.

- **Numune Atomlaştırma**

- Atomlaştırıcının görevi, örnekteki iyonlardan ve moleküllerden analit elementinin temel haldeki atom buharını oluşturmaktır. Bu amaçla alevle atomlaştırma veya elektrotermal atomlaştırma yöntemleri kullanılır.

- AAS metodunda temel haldeki atom sayısının fazla olması istenir, temel halde atomlaşmış analit ne kadar fazla olursa absorbanstaki fazla olur. AES metodunda ise uyarılmış halde atomlaşmış analitin fazla olması istenir, ki ölçülen emisyon bu uyarılmış atom veya iyonlardan oluşur.



Atomlaştırma sırasında oluşan süreçler.

Alevle Atomlaştırma

Alevlerin Özellikleri

Yakıt	Yükseltgen	Sıcaklık, °C	Maksimum Yanma Hızı, cm s ⁻¹
Doğal gaz	Hava	1700–1900	39–43
Doğal gaz	Oksijen	2700–2800	370–390
Hidrojen	Hava	2000–2100	300–440
Hidrojen	Oksijen	2550–2700	900–1400
Asetilen	Hava	2100–2400	158–266
Asetilen	Oksijen	3050–3150	1100–2480
Asetilen	Nitröz oksit	2600–2800	285

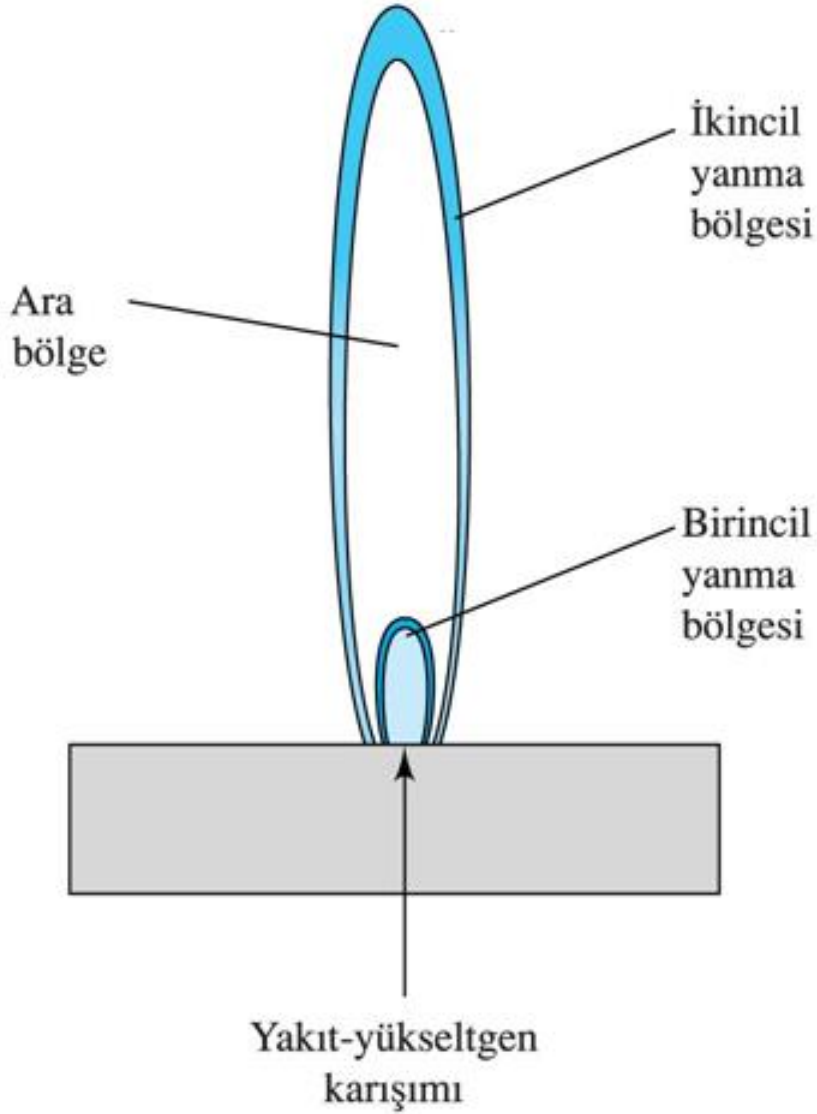
$$\frac{N^*}{N_0} = \frac{P^*}{P_0} e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}}$$

Bir atomlaştırıcıda uyarılmış ve uyarılmamış atomik taneciklerin sayıları arasındaki oran sıcaklığa bağlıdır. Bu oran Boltzman eşitliği ile verilir.

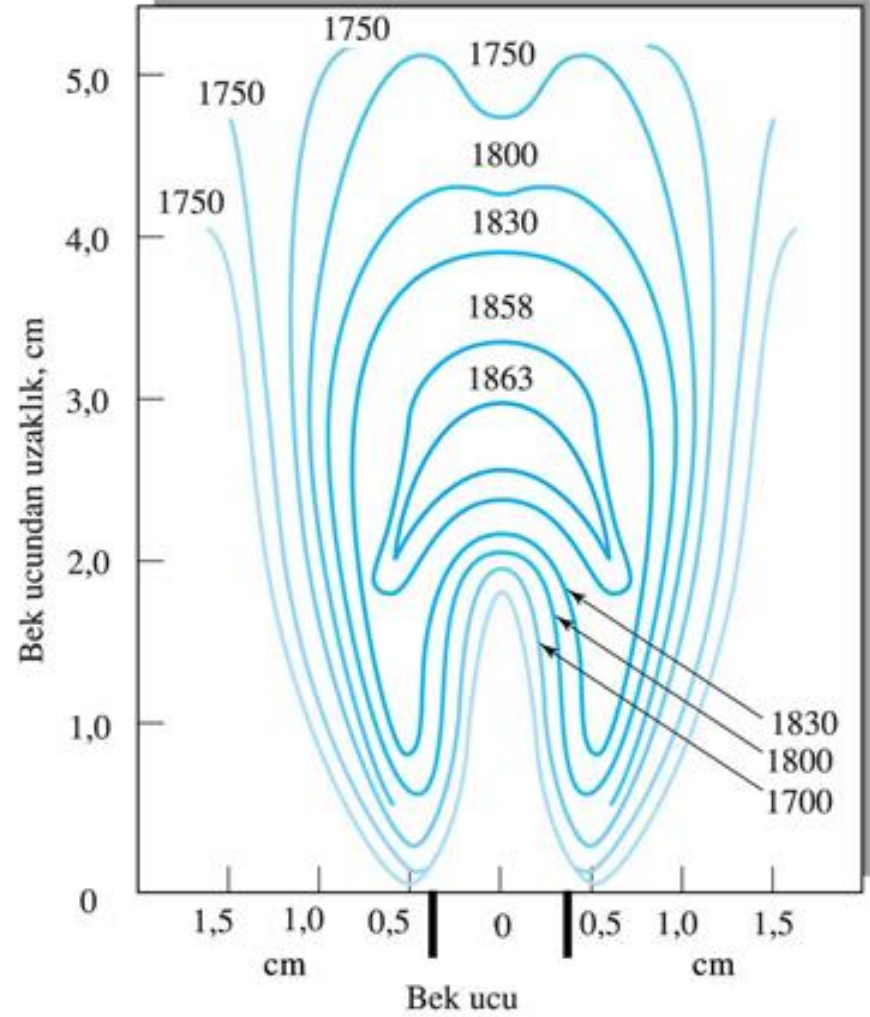
Burada

N^* uyarılmış haldeki atomların sayısı , k Boltzman sabiti($1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K),

N_0 temel haldeki atomların sayısı , T ; K olarak sıcaklık, P^* ve P_0 enerji seviyelerini gösteren istatistik faktörler. ΔE ; Uyarılmış hal ve temel hal arasındaki enerji farkı



Bir alevin bölgeleri.



Bir doğal gaz-hava alevinin sıcaklık profili (°C)

Elektrotermal atomlaştırıcı

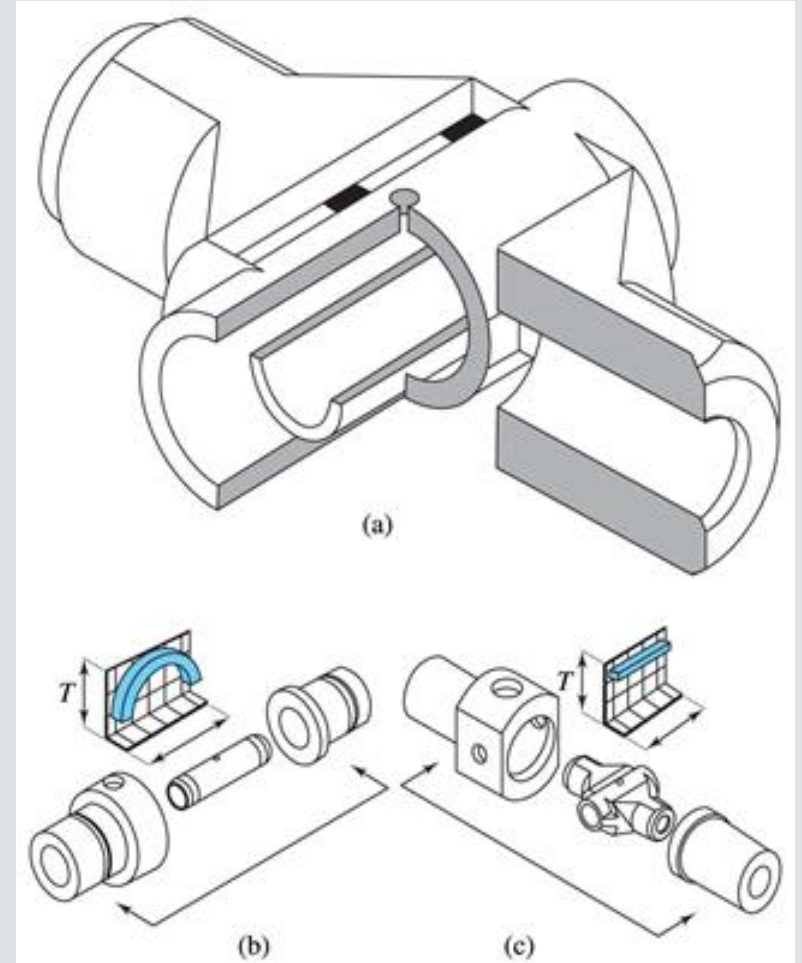
Elektrotermal atomlaştırıcı olarak yandaki grafit fırın adı verilen 2-3 cm uzunluğunda 1 cm iç çapındaki tüp kullanılır. Bu tüpün her iki yanına bağlanmış elektrik akımı ile ısıtma yapılır.

Burada numune çözeltisi(50 μ L) 20- 45 s 110 °C de kurutma yapılarak suyu uzaklaştırılır.

350-1200 °C, 20-45 s de ısıtılarak organik maddeler uzaklaştırılır.

2000-3000 °C, 3-10 s de ısıtılarak atomlaştırılır.

Elektrotermal atomlaştırıcılar düşük miktardaki numunelerde bile düşük gözlenebilme sınırlarına sahiptir. Bu yüzden Alevli Atomlaştırıcılara göre tercih edilir.



(a) Entegre L'vov platformu ile birlikte grafit fırının kesit görünümü. (b) Grafit fırının boyuna tasarımı. Boru boyunca, mavi ile gösterilen sıcaklık profiline dikkat ediniz. Boyuna tasarımda sıcaklık boru boyunca değişir ve merkezde maksimuma ulaşır. (c) Grafit fırının dikine tasarımı. Boru boyunca sıcaklık nispeten sabit kalır

Atomik Absorpsiyon spektroskopisinde girişimler

- Spektral girişim: AAS de ışık kaynağı olarak kullanılan lambanın yaydığı ışımın başka elementin absorplayacağı bir hatla çakışması durumunda ortaya çıkar. Farklı dalgaboyunda çalışmak veya diğer elementı ortamdıan ayırmak suretiyle giderilir.
- Kimyasal girişim: Numune ile standart çözeltilerin kimyasal çevrelerinin farklı olmasından kaynaklanır. Kimyasal çevreleri benzeştirerek, girişim yapan türü ayırarak veya maskeleyerek, Standart ekleme metodu kullanarak giderilebilir.
- Fiziksel girişim: Numune ile standartların viskozite, yüzey gerilimi, yoğunluk gibi fiziksel özelliklerinin farklı olmasından kaynaklanır. Standart ekleme ile veya ortamlar benzeştirilerek giderilir.
- İyonlaşma girişimi: Atomlaşma esnasında taneciklerin iyonlaşması istenmez. Ortama kolay iyonlaşan türler ilave edilerek ortamdaki elektron miktarı artırılarak iyonlar atomlara dönüştürülür. $\text{Na} \rightarrow \text{Na}^+ + e$
- Zemin girişimi: Atomlaştırıcıda bulunan molekül ya da iyonların analitin tayin edildiği dalga boyunda absorpsiyon yapmasıdır. Zeeman etkisi ile giderilir. Girişim yapan atomik emisyon çizgisinin manyetik alanaa yarılması sağlanır. Yarılan hattı sadece moleküller absorplar. İkisi birbirinden çıkartılarak analitin absorbanşı bulunur.

Analitik Uygulamalar

Atomik absorpsiyon spektroskopisi ile nicel analiz moleküllerin ışığı absorpsiyonunda olduğu gibi. Beer-Lambert yasasına dayanır yani ortama gelen ışım şiddetinin I_0 ortamdıan çıkan ışım şiddetine I oranının logaritması olarak tanımlanan absorbanş A ilgilenilen elementin derişimiyle doğru orantılıdır.

AAS özellikle eser miktarlardaki metallerin nicel analizleri için çok yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Tablo da bu yöntem ile tayin edilebilen elementler analizleri için seçilmesi gereken dalgaboyu değerleri ile birlikte verilmiştir. Beer-Lambert yasasında göre ölçülen absorbanş absorpsiyon hücresindeki atom derişimiyle doğru orantılıdır. Analizi yapılacak element için bilinen derişimde çözeltiler kullanılarak kalibrasyon grafiğı veya standart ekleme grafiğı oluşturulur ve örnek çözeltisindeki derişim saptılır.

Atomik absorpsiyon spektroskopisi yöntemi ile tayin edilebilen elementler ve dalgaboyu değerleri.

Li 670.8	Be 234.9												B 249.7			
Na 589.0	Mg 285.2												Al 309.3	Si 251.6		
K 766.5	Ca 422.7	Sc 391.2	Ti 364.3	V 318.4	Cr 357.9	Mn 279.5	Fe 248.3	Co 240.7	Ni 232.0	Cu 324.8	Zn 213.9	Go 287.4	Ge 265.2	As 193.7	Se 196.0	
Rb 780.0	Sr 460.7	Y 407.7	Zr 360.1	Nb 405.9	Mo 313.3		Ru 349.9	Rh 343.5	Pd 244.8	Ag 328.1	Cd 228.8	In 303.9	Sn 286.3	Sb 217.6	Te 214.3	
Cs 852.1	Bo 553.6	La 392.8	Hf 301.2	Ta 271.5	W 400.8	Re 16.0		Ir 264.0	Pt 265.9	Au 242.8	Hg 185.0	Tl 377.6	Pb 217.0	Bi 223.1		

Pr 495.1	Nd 463.4		Sm 429.7	Eu 459,4	Gd 368,4	Tb 432,6	Dy 421,2	Ho 410,3	Er 400,8	Tm 410,6
-------------	-------------	--	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------

U 351.4

ICP Atomik emisyon, Alevli AAS, Elektrotermal AAS, Alevli AES, ICP AES ve Alevli AFS yöntemlerinin gözlenebilme sınırı açısından karşılaştırılması

Seçilmiş Elementlerin Gözlenebilme Sınırları (ng/mL)^a

Ele- ment	AAS Alev	AAS Elektro- termal	AES Alev	AES ICP	AFS Alev
Al	30	0,1	5	0,2	5
As	200	0,5	—	2	15
Ca	1	0,25	0,1	0,0001	0,4
Cd	1	0,01	2000	0,07	0,1
Cr	4	0,03	5	0,08	0,6
Cu	2	0,05	10	0,04	0,2
Fe	6	0,25	50	0,09	0,3
Hg	500	5	—	—	5
Mg	0,2	0,002	5	0,003	0,3
Mn	2	0,01	—	0,01	1
Mo	5	0,5	100	0,2	8
Na	0,2	0,02	0,1	0,1	0,3
Ni	3	0,5	600	0,2	0,4
Pb	8	0,1	200	1	5
Sn	15	5	300	—	200
V	25	1	200	0,06	25
Zn	1	0,005	50000	0,1	0,1

Atomik Emisyon Spektroskopisi

Çalışma İlkesi: Isı enerjisiyle atomlaştırılan ve uyarılan analit atomlarının temel enerji seviyesine geçişlerinde yaydıkları ultraviyole ve görünür bölge" ışımalarının şiddetinin ölçülmesine dayanır.

Atomik emisyon spektroskopisi uyarmayı sağlayan enerji kaynağının türüne göre sınıflandırılır. Analiz örneğini atomlaştırmak ve uyarmak için alevin kullanıldığı yöntem *Alev emisyon spektroskopisi* adını alır. Atomlaşmanın ve uyarmanın elektriksel boşalım veya plazma gibi bir enerji kaynağı ile gerçekleştirildiği yöntem ise sadece *atomik emisyon spektroskopisi* veya *optik emisyon spektroskopisi* olarak adlandırılır.

Alev emisyon spektroskopisi yönteminde alevin görevi yukarıda da değinildiği gibi analizi yapılacak örnekteki elementi veya elementleri atomlaştırmak ve oluşan atomları uyarılmış enerji düzeylerine çıkarmaktır. Yöntemde analiz için seçilen dalgaboyu genellikle analiz edilecek elementin en şiddetli emisyon hattıdır.

Bir emisyon hattının şiddeti I ,

belirli bir uyarılmış enerji düzeyinde herhangi bir anda bulunan atom sayısı N^* atomun temel düzeye dönerken yaydığı ışımının enerjisi $h\nu$

söz konusu geçişin gerçekleşebilmesinin bir ölçüsü olan Einstein geçiş olasılığı A ile orantılıdır:

$$I = A N^* h\nu$$

Einstein geçiş olasılığı elektronun uyarılmış düzeydeki ömrünün tersi olup saniyedeki ortalama geçiş sayısı olarak düşünölebilir. Boltzmann eşitliğine göre uyarılmış düzeydeki atom sayısı N^*

$N^* = N_0 e^{-AE/kT}$ eşitliği ile verilir. Böylece emisyon hattının şiddeti için

• $I = A h \nu N_0 e^{-AE/kT}$

eşitliği elde edilir. Çeşitli elementlerin analizinde kullanılan şiddeti en yüksek emisyon hatlarının dalgaboyları Tablo da verilmektedir .

Ratio of N_e/N_0 for several elements at various temperatures

Element	λ (nm)	E (eV)	g	2000 K	3000 K	4000 K
Na	589	2.1	2	1.0×10^{-5}	6.0×10^{-4}	4.5×10^{-3}
Ca	423	2.93	3	1.2×10^{-7}	3.6×10^{-5}	6.1×10^{-4}
Cu	325	3.82	2	4.8×10^{-10}	7.3×10^{-7}	3.1×10^{-5}
Zn	214	5.79	3	7.3×10^{-15}	5.7×10^{-10}	1.5×10^{-7}

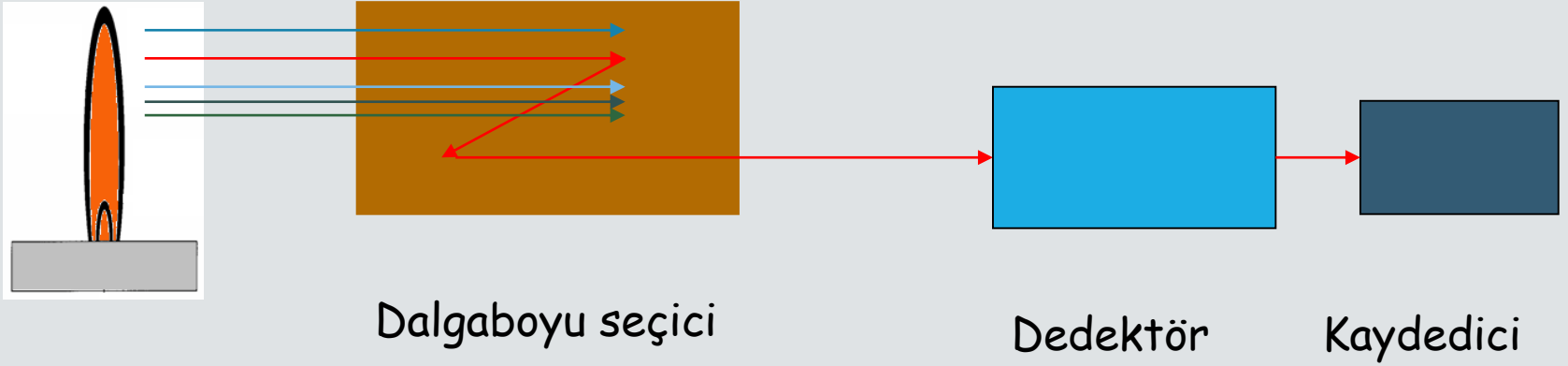
Tablo . Alev emisyon spektroskopisi yöntemi ile analiz edilebilen elementler ve analizde kullanılan dalgaboyu değerleri.

Element	Dalgaboyu. nm	Element	Dalgaboyu. nm
Al	396.2	Mg	285.2
Sb	259.8	Mn	403.1
As	235.0	Hg	253.7
Be	234.9	Mo	390.3
Bi	223.1	Ni	341.5
Ca	422.7	Pd	363.5
Cd	326.1	Rh	369.2
Co	345.4	Se	196.0
Cr	425.4	Si	251.6
Cu	327.4	Ag	328.1
Ga	417.2	Sr	460.7
Ge	265.2	Te	238.3
Au	267.6	Tl	377.6
In	451.1	Sn	284.0
Fe	372.0	V	437.9
Pb	405.8	Zn	213.9

Alev Emisyon Spektrometreleri

Alev emisyon spektroskopisi yönteminin uygulandığı durumda ışık kaynağı kullanılmaz ve alev ile monokromatör arasına mekanik bir ışık bölücü yerleştirilir. Burada ışık bölücünün kullanılma nedeni atomik absorpsiyon spektrofotometrelerindeki dedektörün sadece alternatif akım sinyaline cevap verecek şekilde yapılmış olmasıdır. Sadece alev emisyon spektroskopisi yönteminin uygulanabileceği şekilde üretilen cihazlarda ise dedektör doğru akım sinyaline cevap verecek şekilde yapıldığı için ışık bölücüye gerek yoktur. Bu tür spektrofotometrelere *alev fotometresi* adı verilir.

Alev emisyon spektrofotometrelerinde dalgaboyu ayırıcısı olarak genellikle monokromatörler kullanılmakla birlikte alkali ve toprak alkali elementlerin analizleri için geliştirilen alev fotometrelerinde filtre kullanmak yeterlidir. Kullanılan dedektörler ise, atomik absorpsiyon spektrofotometrelerinde olduğu gibi, fotoçoğaltıcı tüplerdir. Atomlaşma ve uyarılmanın gerçekleştiği alevin oluşturulması için kullanılan yakıcılar ve bu yakıcılarda kullanılan gazlar yine atomik absorpsiyon spektrofotometrelerindeki aynısıdır. Yukarıdaki eşitlikten görüldüğü gibi, alev sıcaklığının artması ile uyarılmış düzeydeki atom sayısı ve buna bağlı olarak da eşitliğe göre yayılan ışımanın şiddeti artar. Fakat sıcaklığı çok yüksek alevlerin kullanılması durumunda analiz elementinin iyonlaşması yöntemin duyarlılığını azaltır. Bu nedenle, uyarılma enerjileri küçük olan IA grubu elementlerinin analizinde düşük sıcaklığa sahip alevler, daha büyük uyarılma enerjilerine sahip elementler için ise, N_2O/C_2H_2 gibi yüksek sıcaklıkların elde edilebildiği alevler kullanılır.



Alev

Alev Emisyon spektrometresinin temel bileşenleri

Alev emisyon spektroskopisinde karşılaşılan girişimler atomlaştırıcı olarak alevin kullanıldığı atomik absorpsiyon spektroskopisi yönteminde karşılaşılan girişimlerin aynısıdır. Fakat atomik absorpsiyon spektroskopisinde pek karşılaşılmayan spektral girişimler tüm emisyon yöntemlerinde olduğu gibi, alev emisyon spektroskopisinde de çok önemlidir. Ayrıca alev sıcaklığındaki dalgalanmalar, uyarılmış düzeydeki atom sayısını önemli ölçüde etkilediğinden duyarlılığın değişmesine neden olan bir etkidir. Bunun önüne geçilebilmesi için, iç standart yöntemi kullanılır. Bu yöntemde analiz elementini içeren örneğe ve standart çözeltilere bilinen derişimde başka bir element eklenir. Eklenen bu elemente iç standart adı verilir. Analiz elementinin emisyon hattı şiddeti ile birlikte, eklenen iç standardın da emisyon hattı şiddeti ölçülür ve kalibrasyon doğrusu grafiğinde, y-eksenine bu şiddetlerin oranı yerleştirilir. Alevde oluşabilecek dalgalanmaların, analiz elementi ile birlikte iç standart olarak eklenen elementi aynı oranda etkileyeceği varsayılır.

Analiz örneğinin atomlaştırılması ve uyarılması için alev dışındaki düzeneklerin kullanıldığı cihazlarda, alev yerine elektrotların veya plazmanın yerleştirilmesinden başka bir değişiklik yoktur. Analiz edilecek örneğin atomlaştırılması ve uyarılması için yaygın olarak kullanılan yöntem, iki elektrot arasına elektrik boşalımı uygulamaktır. Bu yöntemde örnek elektrotlardan birisinin içine konulur ve örnek içermeyen bir karşıt elektrotla bu elektrotun arasına elektrik boşalımı uygulanır. Elektrot malzemesi olarak genellikle grafit kullanılır. Bunun nedeni grafitin yüksek iletkenliği ve spektral girişimlere neden olmayışındır. Pek yaygın olmamakla birlikte bazı uygulamalarda grafit yerine bakır elektrotlar da kullanılmaktadır.

Tablo .	Alev emisyon spektroskopisi yöntemi ile elde edilebilen gözlenebilme sınırları, µg/L		
Element	Gözlenebilme Sınırı	Element	Gözlenebilme Sınırı
Ag	20	Fe	50
Al	10	Hg	-
As	50 000	K	3
Au	500	Li	0,03
B	30 000	Mg	5
Ba	1	Mn	5
Be	40 000	Mo	100
Bi	40 000	Na	0,1
Ca	0.1	Ni	30
Cd	2000	Pb	200
Co	50	Si	5000
Cr	5	V	10
Cu	LO	Zn	50 000

Elektriksel atomlaşma iyonlaşma ve uyarma proseslerinde ark veya kıvılcım boşalımları kullanılır ve en çok uygulama alanı bulan doğru akım (dc) arkıdır.

50 V luk bir doğru akım gerilimi örnek elektrodu ile karşıt elektrot arasında 1 - 25 amper değerinde bir elektrik akımı boşalımının oluşmasına neden olur. Bu sırada elektrotlar arasında ulaşılan sıcaklık 4000 - 7000°C arasındadır. Elde edilen bu sıcaklık alevde ulaşılabilen sıcaklık değerlerinin üstündedir. Örnekte bulunan tüm elementlerin uyarılabilmesi için örneğin tamamı buharlaşınca kadar boşalım uygulanır. Doğru akım arkının kullanıldığı uygulamalarda şiddetli emisyon hatları elde edilir, fakat yöntemde karşılaşılan önemli bir sorun, havadaki azot ile elektrot malzemesi karbonun oluşturduğu gaz halindeki siyanojen. $(CN)_2$ dir. 360 - 420 nm arasında şiddetli ışık emisyonu yapan siyanojen birçok elementin karakteristik emisyon hatlarını örterek bunların gözlenmelerini engeller. Bunun önüne geçilebilmesi için elektrot uçları argon gazı atmosferinde tutularak siyanojen oluşumu engellenir.

Analiz edilecek örneğin atomlaştırılması ve oluşan atomların uyarılması amacıyla kullanılan elektriksel boşalım türlerinden birisi de kıvılcım dir. Kıvılcım kaynağı yüksek akım yoğunluğunda. 50 Hz lik frekansa sahip kondansatör boşalımı ile oluşturulur. Akım şiddetinin ve uygulanan gerilimin çok yüksek olması nedeniyle 30000 - 40000°C arasında sıcaklıklara ulaşılabilir. Bu sıcaklıkta örnekteki elementlerin birçoğu iyonlaştığı için kıvılcım kaynağının kullanıldığı cihazlarla elde edilen spektrumlar hemen hemen tamamen iyonik hatlardan oluşur. Uyarılma enerjileri çok yüksek olan fosfor kükürt karbon gibi elementlerin analizleri kıvılcım kaynağı kullanılarak yapılabilir. Tekrarlanabilirliği çok yüksek sonuçların elde edildiği kıvılcım kaynağının duyarlılığı "ark"a oranla daha düşüktür.

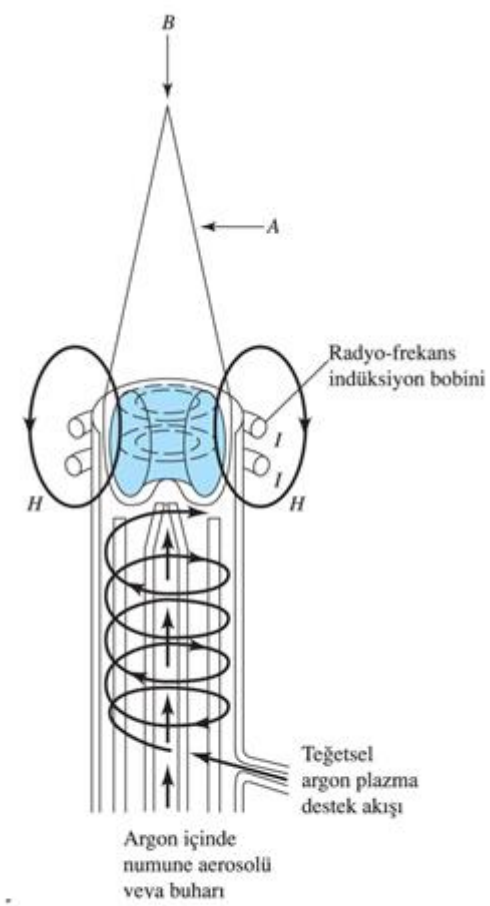
Atomik emisyon spektroskopisinde elektrik boşalımına dayanan atomlaştırma ve uyarma kaynakları son yıllarda yerini plazmalara bırakmıştır. En çok kullanılan plazma türü ICP, İndüklenmiş Eşleşmiş Plazma (Inductively Coupled Plasma) dır.

Plazma katyon ve elektron (bu ikisinin net toplam elektrik yükü 0 olmalıdır) içeren elektriksel olarak iletken olan gaz halindeki iyon akımı olarak tanımlanabilir.

Kolay iyonlaştırılabilmesi ve inert olması nedeniyle ICP tekniğindeki plazma argon gazı ile oluşturulur. Çok çeşitli yöntemlerle plazma oluşturmak mümkün olmakla beraber bu yöntemde elektromanyetik olarak argon gazının indüksiyon sarımlarında bir radyo frekans (rf) jeneratörü ile etkileştirilmesiyle elde edilir.

Şekilde görüldüğü gibi örnek çözeltisi argon gazı ile birlikte silindirik bir kuvartz tüp içinden plazmaya pompalanır. Çapı bu silindirik tüpten biraz daha büyük olan ikinci bir kuvartz silindirin içinden ise plazmayı oluşturacak argon gazı geçer. Dış silindirin uç kısmına değişik sayıda indüksiyon sarımı sarılır ve bu sarımlar bir radyo frekans jeneratörüne bağlanır. Dıştaki silindirin ucunda radyo frekans jeneratöründen gelen ve indüksiyon sarımlarından geçen akım nedeniyle bir elektromanyetik alan oluşur. Radyo frekans jeneratörünün frekansı 3 - 75 MHz arasında değişmekle beraber ticari ICP-atom emisyon spektrometrelerinde frekans 27 MHz lik sabit bir değerde tutulur.

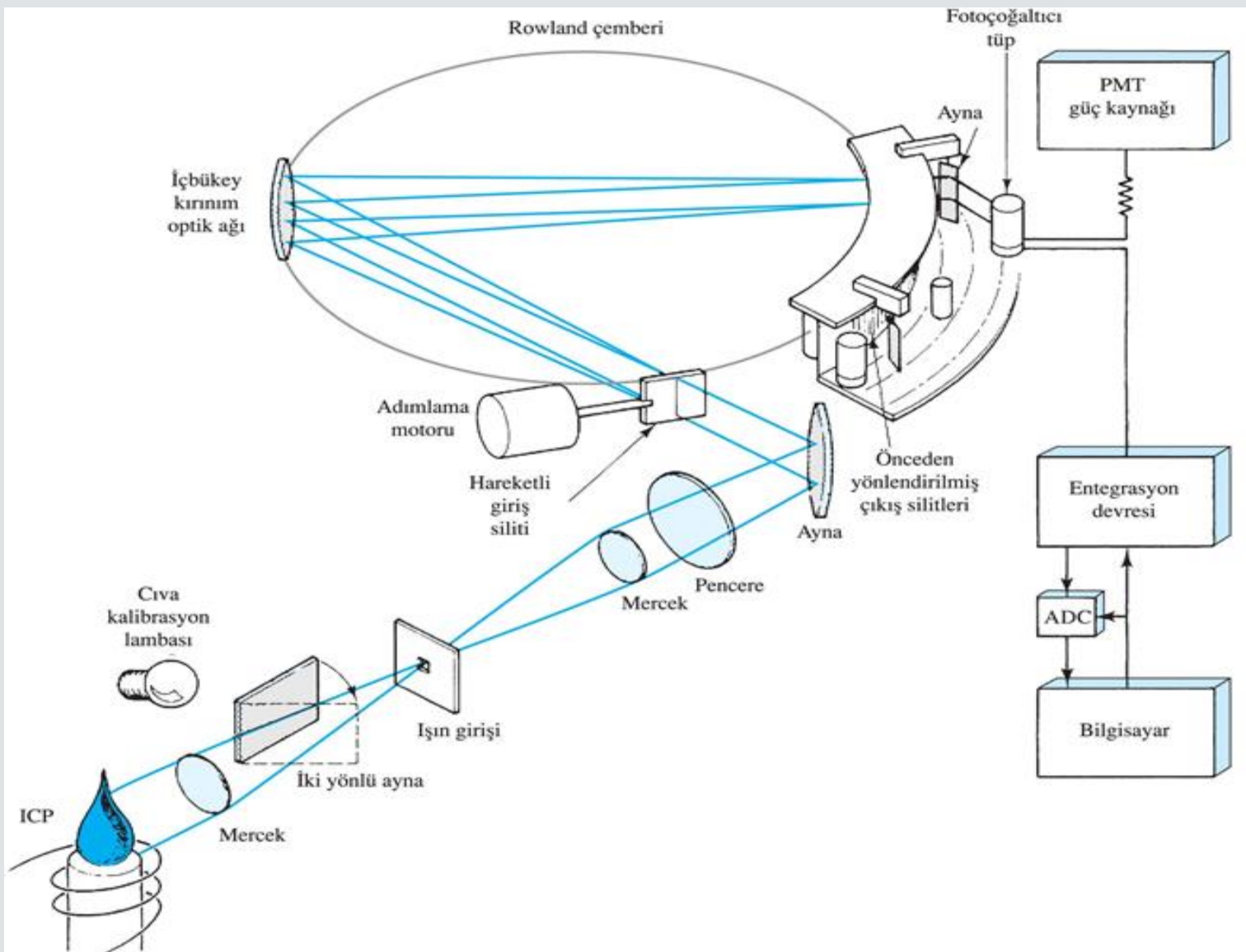
Argon gazı akımında ilk elektronların oluşturulması bir elektron kaynağı (Tesla boşalımı) ile sağlanır ve elektronlar indüksiyon sarımının oluşturduğu manyetik alanda hızlanarak argon atomlarıyla çarpışırlar ve argon iyonları ile daha fazla sayıda elektronun oluşmasını sağlarlar. Bu prosesin sürekli olarak tekrarlanmasıyla ortamdaki argon iyonu ve elektron sayısının artması sonucu oluşan plazma manyetik alandan enerji absorplayarak 6000 - 10000 K arasında değişen bir sıcaklığa ulaşır. Plazmanın manyetik alandan enerji absorplaması elektrik transformatörlerinde birincil sarımdan ikincil sarıma enerji aktarımına benzer bir prosestir. Bu plazmanın içine giren örnek çözeltisi atomlaşır ve uyarılır.



Tipik bir ICP kaynağı. A yönü plazma hamlacına yandan; B yönü ise, eksen yönünde bakışı göstermektedir.

İndüklenmiş Eşleşmiş Plazma

ICP-OES



Doğrudan-okunmalı ICP emisyon spektrometre. Buradaki polikromatör Paschen-Runge tasarımıdır. Bu tasarım içbükey bir optik ağı kullanır ve Rowland çemberinin kenarlarında odaklanan bir spektrum oluşturur. Her bir spektrum çizgisi ayrı bir çıkış siliti tarafından diğer çizgilerden izole edilir ve her çizgi bir fotoçoğaltıcı tüpte kendi kanalında, optik sinyal iken elektrik sinyaline dönüşür. Sistemin görüş geometrisinin yanal olmasına dikkat ediniz. PMT =

Prof. Dr. Mehmet Sayım KARACAN

Atomik emisyon spektroskopisi yönteminde kullanılan cihazın en önemli bileşeni dalgaboyu ayırıcılarıdır. Dalgaboyu ayırıcı olarak kullanılan monokromatörlerin çıkışında birçok çıkış aralığı bulunur. Bu çıkış aralıklarının her birinin arkasına ölçülecek dalgaboyundaki ışıma cevap veren fotoçogaltıcı tüpler yerleştirilir. Bazı cihazlarda ise, fotoçogaltıcı tüpler yerine fotoğraf plakaları veya fotoğraf filmleri kullanılır. Fotoçogaltıcı tüplerin veya başka bir tür foton sayıcı dedektörün kullanılması durumunda cihaza spektrometre fotoğraf plakası veya fotoğraf filminin kullanıldığı durumda ise cihaza spektrograf adı verilir. Ticari spektrometrelerde monokromatörlerin 90 civarında çıkış aralığı bulunur. Birçok analiz için 20 - 35 çıkış aralığının kullanılması yeterlidir ve bu aralıkların arkasına, "kanal" adı verilen dedektörler yerleştirilir. Aynı anda birden fazla elementin emisyon çizgilerini ayırmak için süpürme taramalı, manyetik süpürücülü ve polikromatörler kullanılır.

ICP-Atomik emisyon spektroskopisinde girişimler

Plazmalı atomlaştırıcılarda kimyasal girişimler ve matriks etkisi diğer atomlaştırıcılara göre oldukça düşüktür. Ancak düşük analit derişimlerinde elektronlarla argon katyonlarının birleşmesinden zemin emisyonu düzeltme gerektirecek kadar büyüktür. Bir de çoğu elementin emisyon spektrumları birden fazla çizgi içerdiğinden bunların çakışmamasına dikkat edilmelidir.

Analitik Uygulamalar

Atomik emisyon spektroskopisinde nitel analiz, elde edilen spektrumdaki şiddetli hatların dalgaboyu değerlerinin, elementlerin bilinen ve karakteristik emisyon dalgaboyu değerleri ile karşılaştırılmasıyla yapılır. Bu amaçla korelasyon tablolarından yararlanılır veya varlığından şüphelenilen elementlerin spektrumları kaydedilir ve örnekten elde edilen spektrumla karşılaştırılır. Hatların en az üçünün dalgaboyu değerlerinin uyuşması ile şüphelenilen elementin varlığı kanıtlanır.

Atomik emisyon spektroskopisi daha çok elementlerin nicel analizinde kullanılır. Tablo da, çeşitli elementler için doğru akım arkı, kıvılcım ve ICP-emisyon spektroskopisi yöntemleri ile elde edilebilen gözlenebilme sınırları verilmiştir. Atomik emisyon spektroskopisinde duyarlık, uyarılmış enerji düzeyinde oluşturulan atom sayısına bağlıdır ve spektral engellemelerin dışında kalan tüm engelleme türleri temel düzeydeki atom sayısını etkiler.

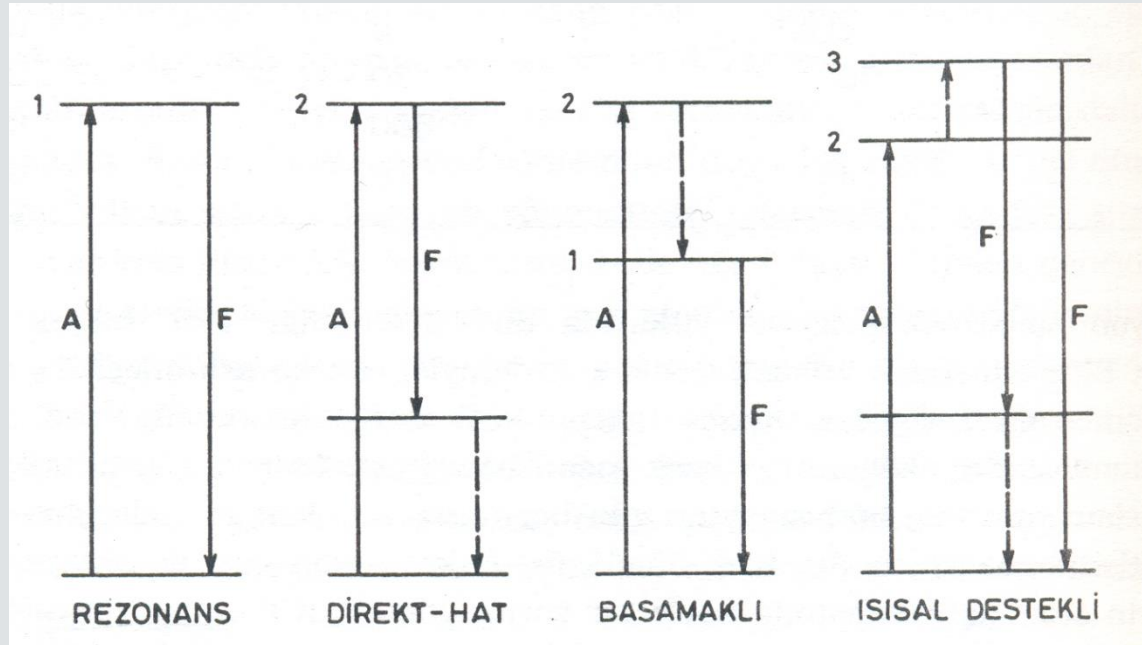
Tablo . Çeşitli elementler için doğru akım arkı, kıvılcım ve ICP- emisyon spektroskopisi yöntemlerinde elde edilebilen gözlenebilme sınırları µg/L .

Element	Doğru Akım Arkı	Kıvılcım	ICP
Ag	0.6	20	4
Al	50	50	0.08
As	100	5000	2
Au	50	100	40
Ba	5	20	0.01
Be	0.6	0.2	0.003
Bi	30	100	50
Ca	10	50	0.000 1
Cd	20	1000	0.2
Ce	20	300	0.4
Co	100	50	3
Cr	10	50	0.8
Fe	10	500	0.09
Hg	70	1000	10
Mg	7	50	0.003
Mn	3	10	0.02
Na	5	100	0.02
Ni	20	50	0.1
Pb	5	100	1
Sb	70	2000	200
Si	100	200	10
Sn	50	300	3
Sr	0.03	2	0.03
V	20	20	0.06
Zn	10	500	0.01
Zr	4	10	0.06

- ICP - emisyon spektroskopisi ise birçok üstünlüğü olan bir yöntemdir. Elde edilebilen yüksek sıcaklık nedeniyle, çok kararlı bileşikler bile plazma sıcaklığında atomlarına ayrışırlar. Ayrıca alevin kullanıldığı absorpsiyon ve emisyon spektroskopisi yöntemlerinde, oksijenin yüksek kısmi basıncı nedeniyle toprak alkali elementleri nadir toprak elementleri ve bor, silisyum gibi bozunmayan oksit ve hidroksit radikaller oluşturan elementlerin analizinde duyarlık düşüktür. Fakat argon gazı ile oluşturulan plazmada bu elementlerin atomlaştırılmasında böyle bir sorun yoktur. ICP-emisyon spektroskopisi yönteminin diğer bir üstünlüğü plazmadaki yüksek elektron yoğunluğudur. Plazmadaki yüksek elektron yoğunluğu analit atomlarının iyonlaşmasını büyük ölçüde engeller. Ayrıca ark, kıvılcım, ve alevli kaynakların aksine plazmada sıcaklığın atomlaşma bölgesinin her yerinde aynıdır.
- Atomik absorpsiyon yönteminde spektrofotometrenin optimum koşullara ayarlanmasından sonra örnekte bulunan tek bir elementin analizi yapılabilir. Atomik emisyon yöntemi ile ise aynı anda, analizi mümkün olan tüm elementlerin birbirinin yanında nitel ve nicel tayinleri yapılabilir. Çok kanallı ve ardışık (sequential) spektrofotometrelerle çok sayıda elementin , 70 e yakın elementin aynı zamanda tayini yapılabilmektedir. Bu cihazlar 70 kadar elementin emisyon çizgi şiddetlerini aynı anda ölçecek şekilde tasarlanmıştır. Çok elementin aynı anda tayininde uyarma süresi daha fazladır.

Atomik Floresans Spektroskopisi

- **Çalışma İlkesi:** Atomların uyarılması kesikli veya sürekli bir ışık kaynağından yayılan ışımının absorplanması ile gerçekleşiyorsa uyarılmış singlet enerji düzeyine çıkan atomların temel enerji düzeyine dönerken yaydıkları ışımının ölçülmesi ilkesine dayanan yöntem *atomik floresans spektroskopisi (AFS)* adı verilir. Atomik floresansın dört önemli türü Şekilde görülmektedir.



Yayılan ışımının absorplanan ışımaya ile aynı dalgaboyunda olduğu floresans türüne *rezonans floresans* denir ve atomik floresans spektroskopisi yönteminde nicel analiz için genellikle bu floresans türü kullanılır.

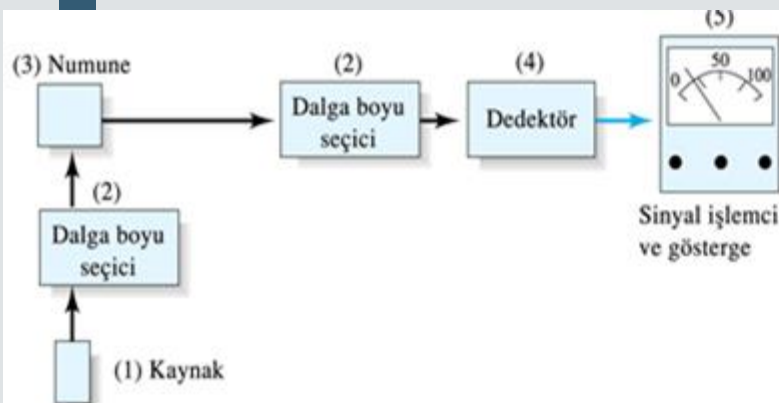
Direkt hat floresansı; uyarılmış enerji düzeyindeki atomun ışımaya yaparak ilk uyarıldığı enerji düzeyinden daha yüksek enerjili bir düzeye dönmesi sonucunda oluşur. Bu durumda yayılan floresans ışımalarının dalgaboyu absorplanan ışımının dalgaboyundan daha büyüktür. Floresansın bu türüne Stokes floresansı adı verilir. Atomun temel düzeye dönüşü, başka bir fotonun yayılması veya ışımsız bir prosesle gerçekleşir.

Basamaklı floresans olarak adlandırılan üçüncü floresans türünde uyarılmış enerji düzeyindeki atomun, ışımsız yoldan daha düşük bir enerji düzeyine geçişi ve bu düzeyden temel düzeye dönerken yaydığı floresans ışımaları söz konusudur. Basamaklı floresans da bir Stokes floresansı türüdür. çünkü yayılan ışımaya absorplanan ışımdan daha büyük dalgaboyundadır.

Bazı durumlarda uyarılmış enerji düzeyine çıkarılan atom, yüksek enerjili taneciklerle yaptığı çarpışmalarla, daha yüksek enerjili bir uyarılmış düzeye çıkabilir. Floresans ışımaları atomun ya bu uyarılmış düzeyden temel düzeye, ya da temel düzeyin üstünde bir enerji düzeyine dönmesi sırasında yayılır. Her iki durumda da yayılan ışımaya *ısısal destekli floresans* adı verilir. Yayılan ışımının dalgaboyu, atomun döndüğü enerji düzeyine bağlı olarak absorplanan ışımının dalgaboyundan büyük veya küçük olabilir. Yayılan ışımının, absorplanan ışımdan daha küçük dalgaboyunda olması, anti-Stokes floresans türüdür.

- Floresansın gerçekleşebilmesi için, elementin ışık kaynağından enerji absorplaması gerekir. Sonuç olarak, floresans ışıması şiddeti, F , atomlaştırıcı hücre içindeki atomların absorpladığı toplam güç P , ile doğru orantılıdır. Absorpsiyonun gerçekleşmesinden sonra, uyarılmış enerji düzeyine çıkan atomların tümü floresans ışıması yapmaz, bunların bir kısmı ışımasız yollarla temel enerji düzeyine dönerler. Floresans güç verimi γ , atomların uyarılmış enerji düzeyinden temel enerji düzeyine geçişlerinde yayılan floresans ışıması gücünün (watt), absorplanan ışıma gücüne oranı olarak tanımlanır. Floresans güç verimi, kuantum verimi olarak ta adlandırılır. Böylece floresans ışıması şiddeti için.
- $F \propto YP$

■ Atomik Floresans Spektrofotometresi



Floresans ölçme tasarımı. Burada, uyarma ve emisyon dalga boyları için iki ayrı dalga boyu seçici gereklidir. Kaynaktan gelen ışın dalga boyu seçiciden geçirildikten sonra numune üzerine gönderilir ve yayılan ışın saçılan ışınların etkisini önlemek için genelde gelen ışına dik doğrultuda ölçülür.

Bir atomik floresans spektrometresinin temel bileşenleri yukarıdaki Şekilde görülmektedir. Bu yöntemde, yayılan floresans ışımalarının şiddeti uyarılmayı sağlayan ışık kaynağına dik bir açıda ölçülür. Bunun nedeni, yayılan rezonans floresans ışımalarının ışık kaynağının ışması ile aynı dalgaboyunda oluşudur. Floresans sinyalinin ısısal olarak oluşan emisyon hatlarından ayrılmasını sağlamak için, ışık örneğe bir ışık bölücü yardımı ile belirli bir frekansta gönderilir ve dedektör bu frekansta cevap verecek şekilde ayarlanır.

Atomik floresans spektroskopisinde hem sürekli, hem de hat spektrumu yayan ışık kaynakları kullanılabilir. Yöntemin duyarlılığı, ışık kaynağının şiddeti ile doğru orantılı olduğundan, yüksek şiddete sahip ışık kaynakları kullanılır. En çok kullanılan sürekli ışık kaynağı, *kсенon ark lambası* dır. Hat spektrumu veren ışık kaynağı olarak da, oyuk katot lambaları, elektrotsuz boşalım lambaları ve lazerler en çok tercih edilenlerdir.

Atomik floresans spektroskopisinde kullanılan alev veya grafit fırının görevi, analiz örneğindeki elementleri atomlaştırmak ve oluşan atomları ışık kaynağından yayılan ışımayı absorplayabilmeleri için ışık yolunda tutmaktır. Atomların ısısal uyarılmaları, floresans yönteminde istenmeyen bir proses olduğu için, alev veya grafit fırının sıcaklığı, atomlaşmayı sağlayacak değerden daha fazla olmamalıdır.

Hat spektrumu veren lambaların ışık kaynağı olarak kullanıldığı uygulamalarda, aletin monokromatörünün ayırma gücünün çok büyük olması gereksizdir. Sürekli ışık kaynağının kullanılması durumunda, monokromatör, büyük ayırma gücüne sahip olmalıdır. Yöntemde dedektör olarak, fotoçoğaltıcı tüpler veya silisyum katı hal dedektörleri kullanılır. Katı hal dedektörlerinin duyarlılığı oldukça düşüktür.

• Analitik Uygulamalar

Atomik floresans spektroskopisi ile elde edilebilen gözlenebilme sınırları, AAS ve AES yöntemleri ile ulaşılabilen değerlerle karşılaştırmalı olarak görülmektedir. Bu tablonun incelenmesi ile atomik floresans spektroskopisi yönteminin bazı elementler için atomik absorpsiyon ve atomik emisyon spektroskopisi yöntemleri ile rekabet edebilecek duyarlılıkta olduğu anlaşılabılır. Ayrıca bu yöntemin önemli bir üstünlüğü ışık kaynağının şiddetinin arttırılması ile duyarlığın arttırılabilmesidir. Sürekli ışık kaynakları ile yapılan analizlerde örnekte bulunan elementlerin tayinleri birbirinin yanında ve aynı anda yapılabilir. Yani bu yöntem de atomik emisyon spektroskopisi yöntemi gibi, çok elementli analizin gerçekleştirilebildiği bir yöntemdir.

Çeşitli elementler için GFAAS, ICP AES ve AFS yöntemleri ile elde edilebilen gözlenebilme sınırları, $\mu\text{g/L}$.

Element	GFAAS	ICP AES	AFS
Ag	0.005	4	0.1
Al	0.01	0.08	5
As	0.2	2	100
Au	0.1	40	50
B	15	4	
Ba	0.04	0.01	
Be	0.03	0.003	
Bi	0.1	50	50
Ca	0.05	0.0001	0.001
Cd	0.003	0.2	0.01
Co	0.02	3	5
Cr	0.01	0.8	-
Cu	0.02	3	1
Fe	0.02	0.09	8
Hg	2	10	
K	0.002		
Li	0.2		
Mg	0.004	0.003	1
Mn	0.01	0.02	2
Mo	0.02	3	
Na	0.01	0.02	
Ni	0.2	0.1	3
Pb	0.05	1	10
Si	0.1	10	
V	0.2	0.06	
Zn	0.001	0.01	0.02

Atomik Kütle Spektroskopisi

Çalışma ilkesi: Bir atomik kütle spektrometrik analiz aşağıdaki basamakları kapsar:

- (1) atomlaşma,
- (2) Basamak 1 'de oluşan atomların büyük bir kısmının, iyon akımlarına dönüşümü (genellikle tek yüklü pozitif iyonlar)
- (3) Basamak 2 'de oluşan iyonların kütle/yük oranlarına (m/z) göre ayrılması (burada m , atomik kütle birimi olarak iyonun kütlesi, z ise yüküdür)
- (4) her tip iyonun sayılarının sayılması veya uygun bir dedektörle numunenin çarpışmasından oluşan iyonların ürettiği iyon akımının ölçülmesi.

Basamak 2 'de oluşan iyonların çoğu tek yüklü olduğu için, genellikle m/z iyonun kütlesine eşittir. Basamak 1 ve 2, atomik optik spektroskopiyi aynı teknikleri kapsar. Basamak 3 ve 4 kütle spektrometri ile gerçekleştirilir.

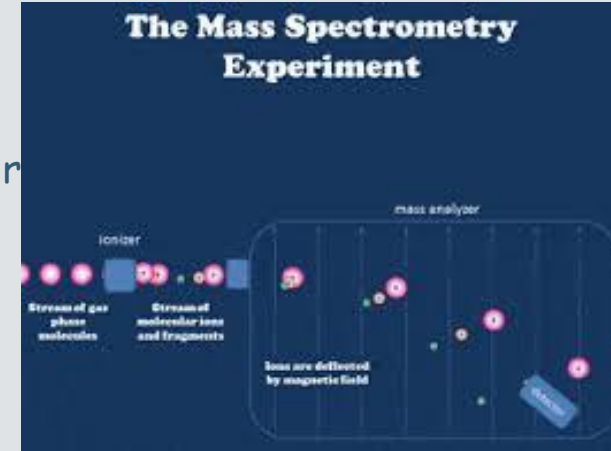
Atomik kütle spektrometri, madde içindeki elementlerin ne olduklarını saptamakta ve derişimlerini tayin etmekte yaygın olarak kullanılan bir araçtır. Periyodik çizelgede yer alan elementlerin hemen hemen tümü kütle spektrometri ile tayin edilebilir.

Atomik kütle spektrometri, atomik optik spektrometrik yöntemlere göre daha fazla sayıda üstünlük sunar:

- (1) gözlenebilme sınırları, birçok element için optik yöntemlere göre daha iyidir,
- (2) genellikle tayin edilen elemente özgü önemli ölçüde basit spektrumlar elde edilir ve bunların yorumları kolayca yapılır
- (3) atomların izotop oranları ölçülebilir.

Sakıncaları ise şöyle sıralanabilir:

- 1-cihazı optik atomik cihazlara göre iki veya üç kat daha pahalıdır
- 2- cihazdaki kayma saatte %5 'ten, % 10'a kadar yüksek değerlerde olabilir ve bazı girişim etkileri konusudur.



Kütle Spektrometride Atom Kütleleri

Kütle spektrometreleri izotopların kütleleri arasında fark gözetirken, diğer cihazlar genellikle bunu yapmaz.

Atom ve molekül kütlelerinin birimleri genellikle atomik kütle birimi (akb) veya dalton (Da)dur.

Bunlar $^{12}_6\text{C}$ izotopunu referans kabul eden bağlı bir ölçeğe dayalıdır. $^{12}_6\text{C}$ izotopunun kütlesi kesinlikle

12 akb olarak belirtilir. Yani 1 akb veya Da nötral $^{12}_6\text{C}$ atomunun kütlesinin 1/12 'si olarak tanımlanır.

$$1\text{akb}=1\text{Da} = \frac{1}{12} \left[\frac{12(g^{12}\text{C} / \text{mol})}{6,0221 \cdot 10^{23} \text{atom}^{12}\text{C} / \text{mol}} \right] = 1,66054 \cdot 10^{-24} \text{ g/atom } ^{12}_6\text{C}$$

^{35}Cl izotopunun kütlesi C izotopunun kütlesi ile karşılaştırıldığında 2,91407 kat büyük olduğu görülür.

$$^{35}_{17}\text{Cl}=12 \cdot 2,91407= 34,9688 \text{ Da}= 34,9688 \text{ akb}$$

$$^{12}\text{C}^1\text{H}_4 \text{ için } m=12,000 \times 1 + 1,007825 \times 4 = 16,031 \text{ Da}$$

$$^{13}\text{C}^1\text{H}_4 \text{ için } m=13,00335 \times 1 + 1,007825 \times 4 = 17,035 \text{ Da}$$

$$^{12}\text{C}^1\text{H}_3^2\text{H}_1 \text{ için } m=12,000 \times 1 + 1,007825 \times 3 + 2,0140 \times 1 = 17,037 \text{ Da}$$

Kütle spektrometride kütleler, virgülden sonra 3 ya da 4 basamaklı olarak verilir.

Doğadaki bir elementin kütlesi veya ortalama atom kütlesi

$$A = A_1 \cdot p_1 + A_2 \cdot p_2 + A_3 \cdot p_3 + \dots + A_n \cdot p_n = \sum_{i=1}^n A_i \cdot p_i$$

A_i ; elementin izotoplarının kütleleri, p_i ; izotopların doğadaki bolluk kesirleridir.

Bir bileşiğin ortalama kütlesi o bileşiği oluşturan atomların, ortalama kütlesidir.

Yani CH_4 için molekül kütlesi: $12,01115 + 4 \times 1,00797 = 16,0434$ Da olur.

Kütle/Yük Oranı

Bu bölümde kullanılacak diğer bir terim de bir atomik ya da moleküler iyonun *kütle/yük* oranıdır. Bu terim bir iyonun atom veya molekül kütlesini (m) iyonun taşıdığı yük sayısına (z) bölmekle elde edilir.

Yani $^{12}\text{C}^1\text{H}_4^+$ için, $m/z = 16,035/1 = 16,035$;

$^{13}\text{C}^1\text{H}_4^{+2}$ için, $m/z = 17,035/2 = 8,518$ olur.

Kütle spektrometride, çoğu iyon bir yüklü olduğundan, m/z oranı genellikle m olarak kısaltılır. Bu kısaltma, gerçek anlamıyla doğru değildir, fakat kütle spektrometri literatüründe geniş bir şekilde kullanılır.

KÜTLE SPEKTROMETRELERİ

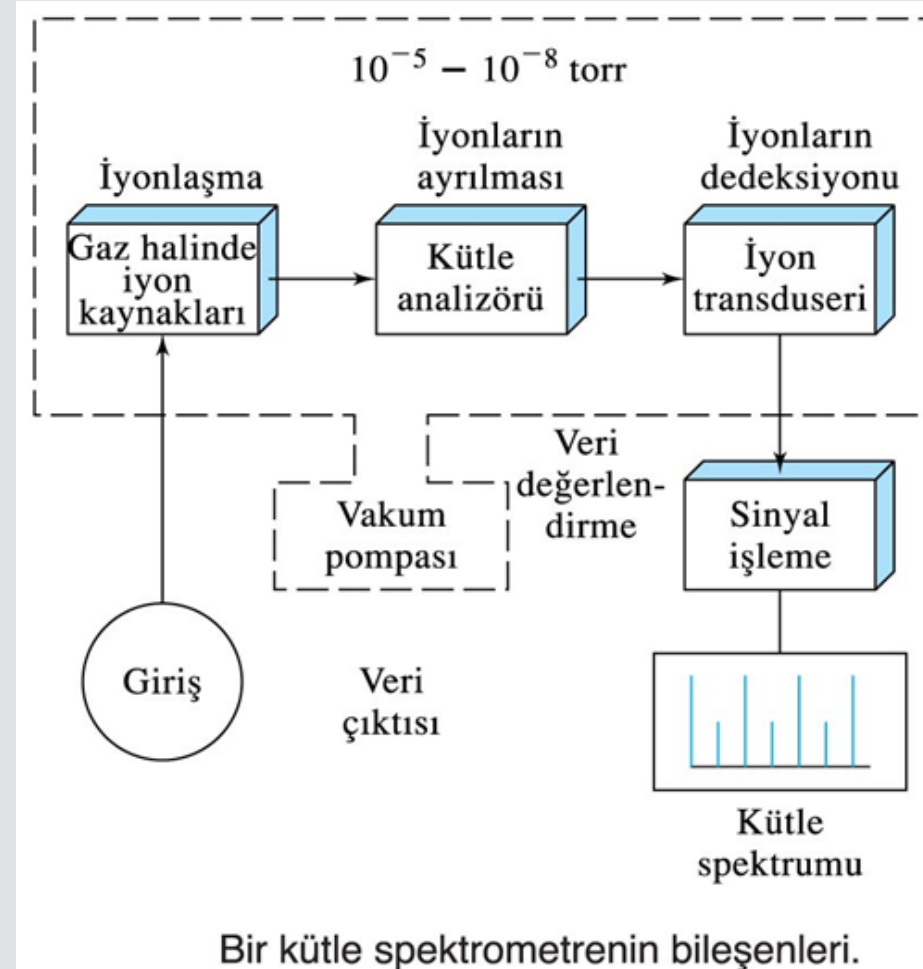
Kütle spektrometre, iyonlaşma bölgesinde elde edilen hareketli iyonlar, elektrikle yüklü plakalara doğru çekilerek hızlandırılır. Ve kütle ayırıcısına gönderilir ve kütle ayırıcısında kütle/yük (m/z) oranlarına göre hızlıca ayrılır. İyonların çoğu tek yüklü olduğundan, oran basitçe iyonun kütlesine eşittir. Çeşitli tipte kütle spektrometreler kullanılmaktadır. Bunlar, *kuadropol kütle spektrometre*, *uçuşzamanlı kütle spektrometre* ve *çift-odaklamalı kütle spektrometredir*.

Atomik Kütle Spektrometri Tipleri

İsimi	Kısaltma	Atomik İyon Kaynakları	Tipik Kütle Analizörü
İndüktif eşleşmiş plazma	ICPMS	Yüksek-sıcaklık argon plazma	Kuadropol
Doğru akım plazma	DCPMS	Yüksek-sıcaklık argon plazma	Kuadropol
Mikrodalga-uyarımli plazma	MIPMS	Yüksek-sıcaklık argon plazma	Kuadropol
Kıvılcım kaynağı	SSMS	Radyo-frekans elektrik kıvılcımı	Çift-odaklamalı
Termal iyonlaşma	TIMS	Elektriksel olarak ısıtılan plazma	Çift-odaklamalı
Akkor boşalımli	GDMS	Akkor-boşalımli plazma	Çift-odaklamalı
Lazer mikroprobu	LMMS	Odaklanmış lazer ışını	Uçuş-zamanlı
İkincil iyon	SIMS	Hızlandırılmış iyon bombardımanı	Çift-odaklamalı

Giriş sisteminin amacı, numune bileşenlerinin, elektron, foton, iyon veya molekül bombardımanı ile, gaz fazındaki iyonlara dönüştüğü iyon kaynağına, mikro miktarda numune göndermektir. Alternatif olarak, iyonlaşma termal veya elektriksel enerjiyle sağlanabilir.

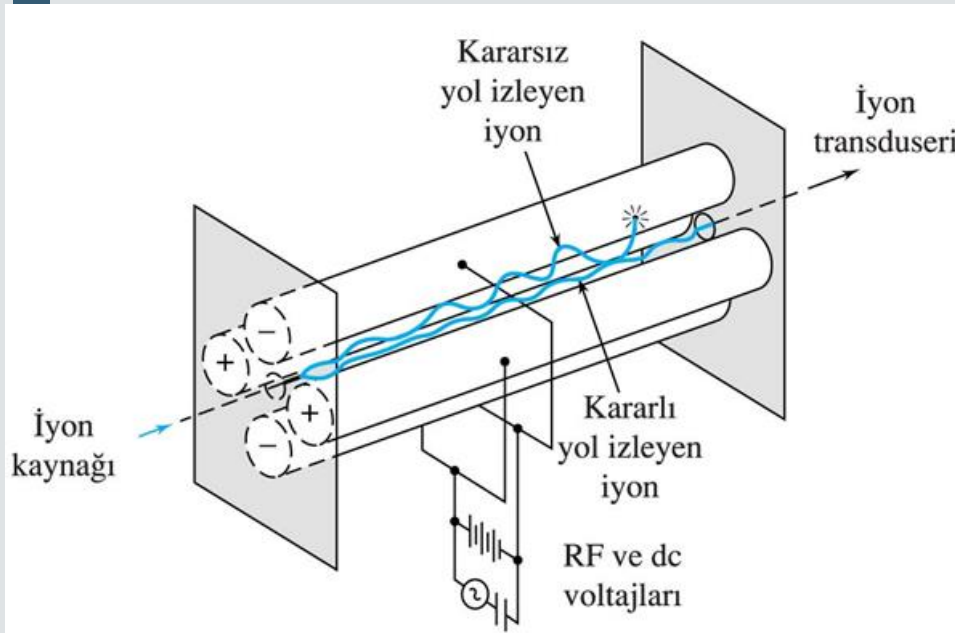
Prof. Dr. Mehmet Sayım KARACAN



İyon kaynağının çıktısı, daha sonra kütle analizörüne gitmek üzere hızlandırılan pozitif (daha yaygın) ya da negatif bir gaz fazında iyon akımıdır.

Kütle analizörünün işlevi, bir optik spektrometredeki monokromatörün aynıdır. Birincide dağılım analit iyonlarının kütle/yük oranına, diğesinde ise fotonların dalga boyuna bağlıdır.

Bir optik spektrometre gibi, kütle spektrometre de, iyon demetlerini daha sonra işleme sokulacak bir bilgi sayarın hafızasına yüklenecek ve görüntülenecek veya çeşitli şekillerde kaydedilecek elektrik sinyallerine dönüştüren bir dedektör içerir. Optik spektrometreye benzemeyen tarafı ise, sinyal işlemci ve okuma düzeneği dışında, tüm bileşenleri düşük basınçta tutacak bir vakum sistemine gerek duymasıdır.



Bir kuadropol kütle spektrometre.

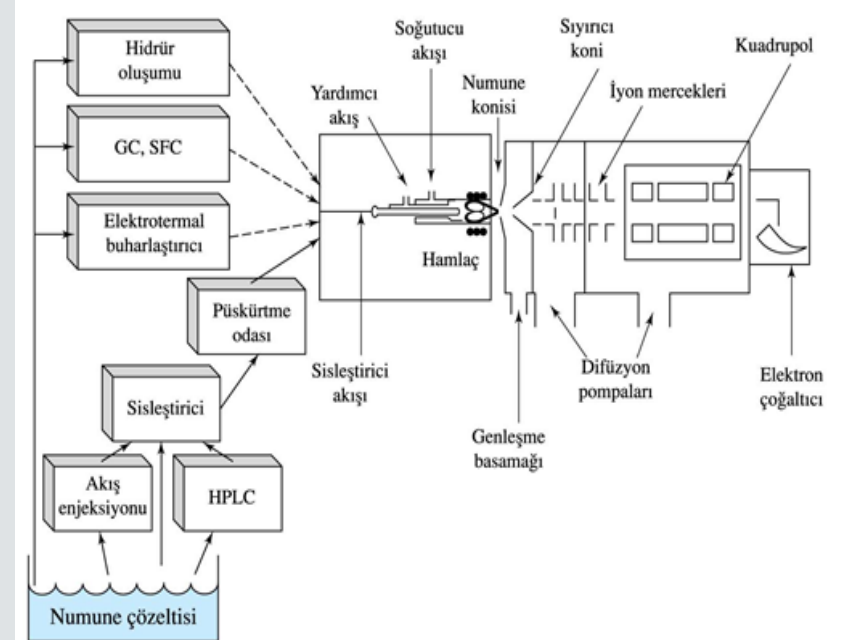
Bir kuadropol kütle analizörü içinde optik ağın aynı anda elektromanyetik ışının spektrumunu dağıttığı optik bir spektrometreden çok, optik değişebilir bant filtreli bir fotometreye benzer. Kuadropolu kütle filtresi olarak adlandırmak daha doğrudur. Bir kuadropolde - uçlar Dc kaynağın pozitif ucuna , + uçlar da kaynağın negatif ucuna bağlanarak gerilim uygulanır. Hızlandırıcıdan gelen iyonlar bu dört silindirin ortasındaki boşluktan karşıdaki dedektöre ulaşır. Farklı potansiyel oranları uygulanarak farklı m/z oranındaki iyonlar dedektöre ulaşarak ayrılmış olur.

İNDÜKTİF EŞLEŞMİŞ PLAZMA KÜTLE SPEKTROMETRİ

1980'lerin başından beri ICPMS, birçok element için düşük gözlenebilme sınırları, yüksek seçiciliği, iyi doğruluk ve kesinliğiyle en önemli tekniklerden biri olarak gelişmektedir. Bu uygulamalarda bir ICP hamlacı atomlaştırıcı ve iyonlaştırıcı olarak iş görür. Çözeltiler için, numune klasik ya da ultrasonik bir sisletirici ile verilir. Katılar için diğer bir numune verme tekniği uygulanır. Bu bir kıvılcım, lazer veya elektrik boşalımı olabilir. Cihazın ticari tiplerinde tüm bu teknikler 1983'ten beri kullanılmaktadır. Bu cihazlarda pozitif metal iyonları klasik bir ICP hamlacında üretilir. Diferansiyel bir pompa yardımıyla, bir kuadropol kütle spektrometreye iletilir. Bu şekilde elde edilen spektrumlar, var olan bütün elementler için bir dizi izotop pikinden oluşur. Bu spektrumlar numunede bulunan elementlerin kalitatif ve kantitatif tayinlerinde kullanılır.

Miktar tayini, analit için iyon sayımının bir iç standart için iyon sayımına oranı ile derişim arasında çizilen bir kalibrasyon eğrisi aracılığıyla yapılır. Analizler izotop seyreltme tekniğiyle de yapılabilir.

Son zamanlarda katı numunenin doğrudan analizi için lazer aşındırma sistemi geliştirilmektedir. Böyle cihazlarda lazer demetleri, katı numunenin birkaç mikrometre alana odaklanarak 10^{12} W/m^2 güç yoğunluğu elde edilir. Yüksek ışık şiddeti bir çok maddeyi buharlaştırarak Argon tarafından buharın atomlaşma, iyonlaşmanın olduğu ICP hamlacına taşınmasıyla oluşan plazma kütle spektrometreye iletilir. Bu şekilde çözünmesi güç olan jeolojik örneklerin kantitatif analizi yapılır.



Bir ICPMS sisteminin şematik görünüşü. Kesikli çizgiler gaz fazındaki numunelerin kesiksiz çizgiler ise, sıvı numunelerin sisteme girişini göstermektedir. HPLC = Yüksek performanslı sıvı kromatografi. SFC = süperkritik akışkan kromatografi

Atomik Kütle spektroskopisinde Girişimler

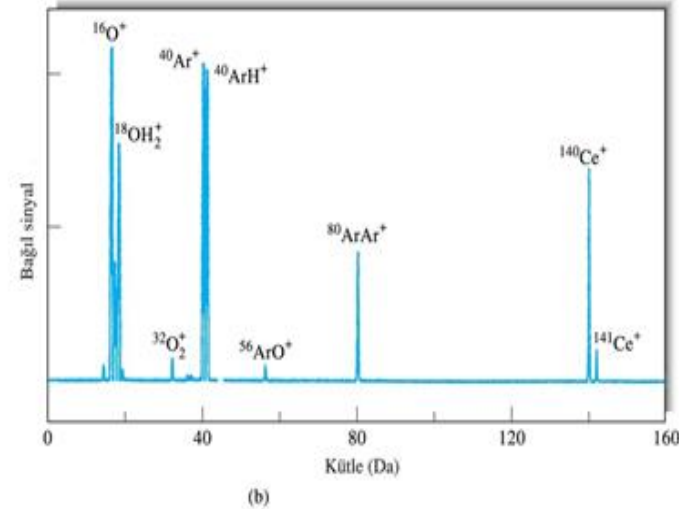
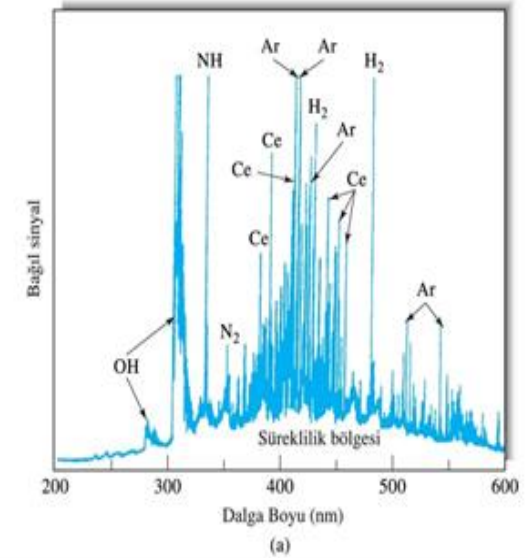
Bir kütle ayırıcısının ayırıcılığı $R = m/\Delta m$ ile verilir. Burada m komşu iki pikin kütlelerinin ortalaması, Δm ise

Piklerin kütleleri arasındaki farktır.

Yandaki şekilde üstte 100 ppm seryum içeren çözeltinin optik emisyon spektrumunda çok sayıda emisyon piki gözlenirken, aşağıdaki şekilde 10 ppm seryum çözeltisinin kütle spektrumunda Ce izotoplarının pikleri ayrılmış olarak görülmektedir.

Plazmalı atomik kütle spektroskopisinde plazmadaki iyonik türle (Ar^+) analit iyonu aynı m/z oranına sahipse spektral girişim gözlenir.

ICPMS de bozucu madde derişimleri 500-1000 $\mu\text{g}/\text{ml}$ den fazla ise matriks etkisi gözlenir. Bu etki genelde analit sinyalini zayıflatacak şekilde ortaya çıkar. Bu etki daha seyreltik çözeltiler kullanılarak, numune verme şekli değiştirilerek ya da ayırma ile giderilir.



(a) 100 ppm seryum'un optik ICP spektrumu ile (b) 10 ppm seryum'un kütle ICP spektrumunun kıyaslanması.

Analitik Uygulamaları

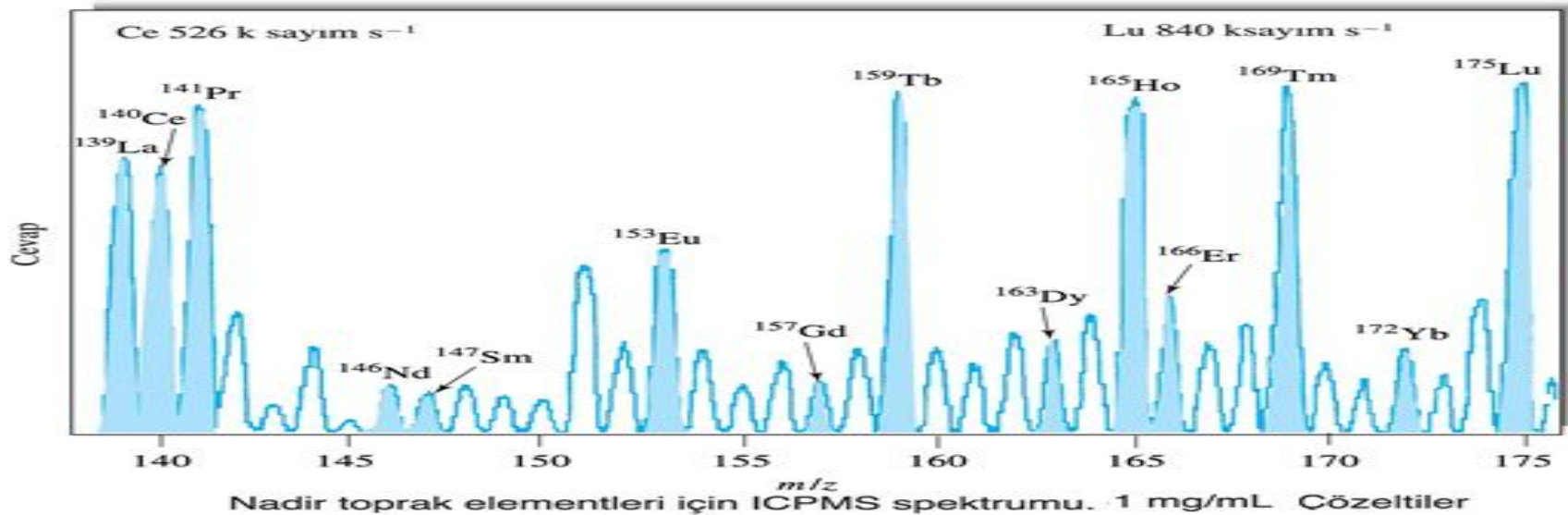
ICPMS numunelerde bir ya da daha fazla elementin, kalitatif, yarı-kantitatif ve kantitatif tayinlerinde kullanılır .

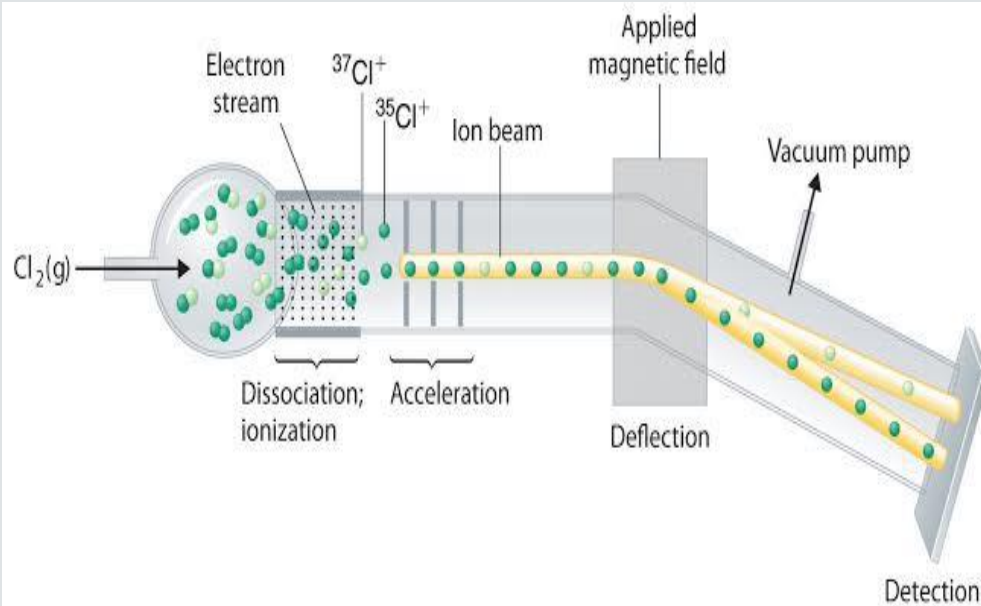
Kalitatif ve Yarı-Kantitatif Uygulamalar

ICPMS çoklu element analizlerine kolayca uyarlanabildiği için, çeşitli tipte doğal ya da sentetik karmaşık malzemelerin yarı-kantitatif analizine ve hızlı karakterizasyonuna olanak sağlar. Genel olarak gözlenebilme sınırları optik emisyon ICP'den daha iyi, elektrotermal atomik absorpsiyon spektroskopisi ile yarışabilir niteliktedir.

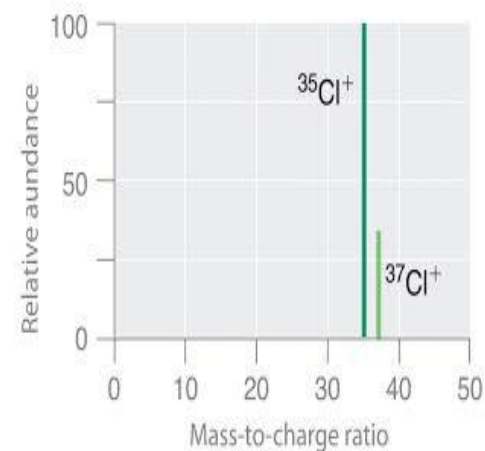
Genellikle atomik kütle spektrumları, optik emisyon spektrumlarından daha basittir ve değerlendirilmesi daha kolaydır. Bu özellik, nadir toprak elementleri ve demir gibi karmaşık emisyon spektrumu veren ağır elementler için önemlidir. Şekil bu avantajı göstermektedir. Bu spektral basitlik aşağıdaki Şekil de görülmektedir. Burada, atom kütleleri 139-175 aralığında olan 14 nadir toprak elementinin bir karışımının atomik kütle spektrumu yer almaktadır. Böyle bir karışımın optik emisyon spektrumu o kadar karmaşıktır ki, değerlendirilmesi, sıkıcı, zaman alıcı ve belki de olanaksızdır.

Şekildeki gibi bir karışımın içindeki bir veya daha fazla bileşenin yarı-kantitatif analizi, pikin iyon akımını veya aranan elementin bilinen bir derişimde çözeltisi için pik şiddetini ölçerek yapılır. İyon akımının, derişimle orantılı olduğu varsayılarak, analit derişimi hesaplanır. Bu kaba fakat basit yöntemle hesaplanan derişimler genellikle $\pm\%$ 100 bağıl bir doğruluğa sahiptir.





(a) Mass spectrometer



(b) Mass spectrum

Kantitatif Analizler

ICPMS'de en çok kullanılan kantitatif yöntem, kalibrasyon eğrisi hazırlamak üzere, bir dizi kalibrasyon standardı kullanmaktır. Eğer numunedeki toplam çözünmüş katı derişimi 2000 $\mu\text{g/mL}$ nin altında ise, yani yeterince seyreltikse basit sulu standartlar genellikle uygundur. Matriks elementlerinin daha yüksek derişimlerinde numunedeki matriks elementlerinin, standartta da yer almasına dikkat edilir. Cihazdan gelen kararsızlıkları ve matriks etkisini karşılamak üzere standartlara ve numunelere bir iç standart eklenir. İç standart, numunede bulunmayan ve analite yakın bir atomik kütle ve iyonlaşma potansiyeline sahip bir elementtir. Genellikle kullanılan iki iç standart indiyum ve rodyumdur. Her ikisi Ge elementlerin kütle aralığının ortalarında yer alırlar (115, 113 ve 103) ve doğal numunelerde nadiren bulunurlar. Genellikle, numune ve iç standartlar için iyon akımı, iyon sayımı veya şiddet oranlarının LogLog eğrileri derişimin birkaç ondalık mertebesi aralığında doğrusaldır. Şekil birçok nadir toprak elementi tayini için kalibrasyon eğrilerini göstermektedir. Derişimin dört ondalık mertebesi boyunca pik sayımı ile derişim arasında doğrusal bir ilişki gözlenmektedir.

Standart referans bir su numunesine ait eser element sonuçları görölmektedir. Derişimler ppb düzeyindedir. Analiz 15 dakika içinde tamamlanmıştır. Elementlerin çoğu için sonuçlar, standart numune verilerine uyum sağlamaktadır.

Pek çok kesin kantitatif analizde *izotop seyreltme yöntemi* uygulanabilir. Bu tekniğin temeli, bir elementin iki izotopundan biriyle zenginleştirilmiş, bir standart çözelti'nin belirli miktarının katkı olarak ortama ilave edilmesiyle bu iki izotopun sinyal şiddetlerinin oranındaki derişimin ölçülmesine dayanır. Analit derişimi, ilave edilen katkı miktarı ve sinyal oranındaki derişimler arasında ilişki kuran ilkeler ve matematiksel bağıntılar, yardımıyla analiz sonuçları verilmiştir. İzotop seyreltme yönteminin avantajları, doğruluğun geliştirilmesi ve çok sayıda çeşitli kimyasal ve fiziksel girişimlerden etkilenmemesidir. Başlıca sınırlayıcı yönü ise, bu tür analizi tamamlamak için gerekli olan zamandır.

İzotop Oran Ölçümleri

İzotop oranlarının ölçümü, fen bilimleri ve tıpta ciddi öneme sahiptir. Örneğin arkeolog ve jeologlar, tarihi eserlerin ve çeşitli birikimlerin yaşlarını belirlemek için bu tür verileri kullanırlar. Kimyacılar ve tıpçılar izotopik bakımdan zenginleştirilmiş maddeleri çeşitli türden çalışmalarda izleyici olarak kullanırlar. Bu çalışmalar izotop oranı ölçümlerine dayanır. Tarihsel olarak izotop oran ölçümleri, bir ya da daha fazla elektriksel olarak ısıtılmış tel üzerinde numunelerin ayrıştırıldığı, atomlaştırıldığı ve iyonlaştırıldığı termal atomlaştırma ve iyonlaştırmaya dayalı olmuştur. Bu şekilde oluşturulan iyonlar daha sonra izotopik oranların ölçüldüğü çift odaklamalı bir kütle spektrometreye taşınırlar. Bu ölçümler zaman alıcı olmakla birlikte % 0,01 düzeyinde bağıl standart sapmaya sahip olacak kadar kesindir. Şimdi izotop oranları sıklıkla ölçümlerin 5 ya da 10 dakikada tamamlanabildiği ICPMS ile tayin edilmektedir. Ancak, bu durumda sonuçların kesinliği 10 ila 100 defa azalmaktadır, çoğu amaçlar için bu düzeyde bir tekrarlanabilirlik pekala yeterli olmaktadır. .

Standart bir su numunesinde ICPMS ile elde edilmiş eser element değerleri

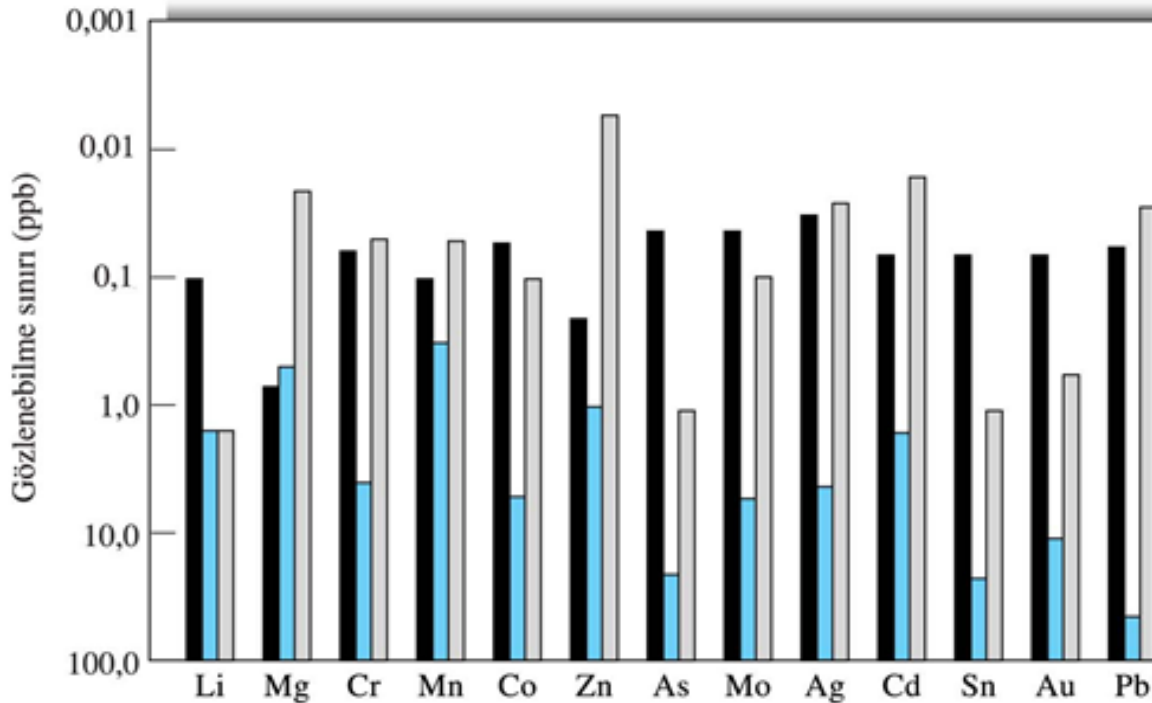
Element	İyon	NBS ^a	Orta lama	BSS (%) ^b	%Hata
Berilyum	⁹ Be ⁺	19	21	20	
Vanadyum	⁵¹ V ⁺	54	52	6	
Krom	⁵² Cr ⁺	17	18	12	
Mangan	⁵⁵ Mn ⁺	32	34	5	
Kobalt	⁵⁹ Co ⁺	19	21	7	
Çinko	⁶⁶ Zn ⁺	69	57	11	
Arsenik	⁷⁵ As ⁺	77	76	5	
Stronsiyum	⁸⁸ Sr ⁺	243	297	7	
Molibden	⁹⁸ Mo ⁺	97	134	9	
Gümüş	¹⁰⁷ Ag ⁺	2,8	3,5	16	
Kadmiyum	¹¹⁴ Cd ⁺	10	13	22	
Baryum	¹³⁸ Ba ⁺	47	74	17	
Kurşun	²⁰⁸ Pb ⁺	27	31	8	

^aMilyarda kısım (ppb) olarak değişim

^b10 tayinle elde edilmiştir (BSS: Bağıl Standart Sapma)

Gözlenebilme Sınırları

ICPMS'in en cazip yönlerinden biri, kütle spektrometrik belirlemenin optik belirlemeye göre daha düşük gözlenebilme sınırları sağlamasıdır. Bu sınırlar, birçok durumlarda elektrotermal atomik absorpsiyonla aynı, bazen da daha düşüktür. ICPMS işlemi, kuşkusuz hız ve çoklu element analizleri gibi avantajlar da sağlar. Şekil , indüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektroskopisi (ICP-OES) ve elektrotermal atomik absorpsiyon spektroskopisi (ETAAS) yöntemlerinin gözlenebilme sınırları ile, bazı elementler için ICPMS ile gözlenebilme sınırları kıyaslamaktadır. Bu veriler periyodik sistemde çoğu diğer elementler için de tipiktir. Genellikle kütle spektrometrik belirlemede, tayin aralığı 0,02-0,7 ppb, bazı elementler için 0,02-0,1 ppb'dir.



Bazı seçilmiş elementler için gözlenebilme sınırları: ICPMS (siyah çubuklar), ICP-OES: ICP optik emisyon spektrometri (mavi çubuklar) ve ETAAS: elektrotermal atomik absorpsiyon spektrometri (gri çubuklar). Dikey eksen logaritmik ölçekte ppb (veya $\mu\text{g/L}$) birimiyle verilmiştir. ETAAS gözlenebilme sınırları normalde kütle birimleriyle (pg) verildiğinden burada 20 μL numune hacmi varsayımıyla derişime çevrilmiştir

MOLEKÜLER KÜTLE SPEKTROSKOPİSİ

Çalışma ilkesi: Moleküler kütle spektrometrik analizi aşağıdaki basamakları kapsar:

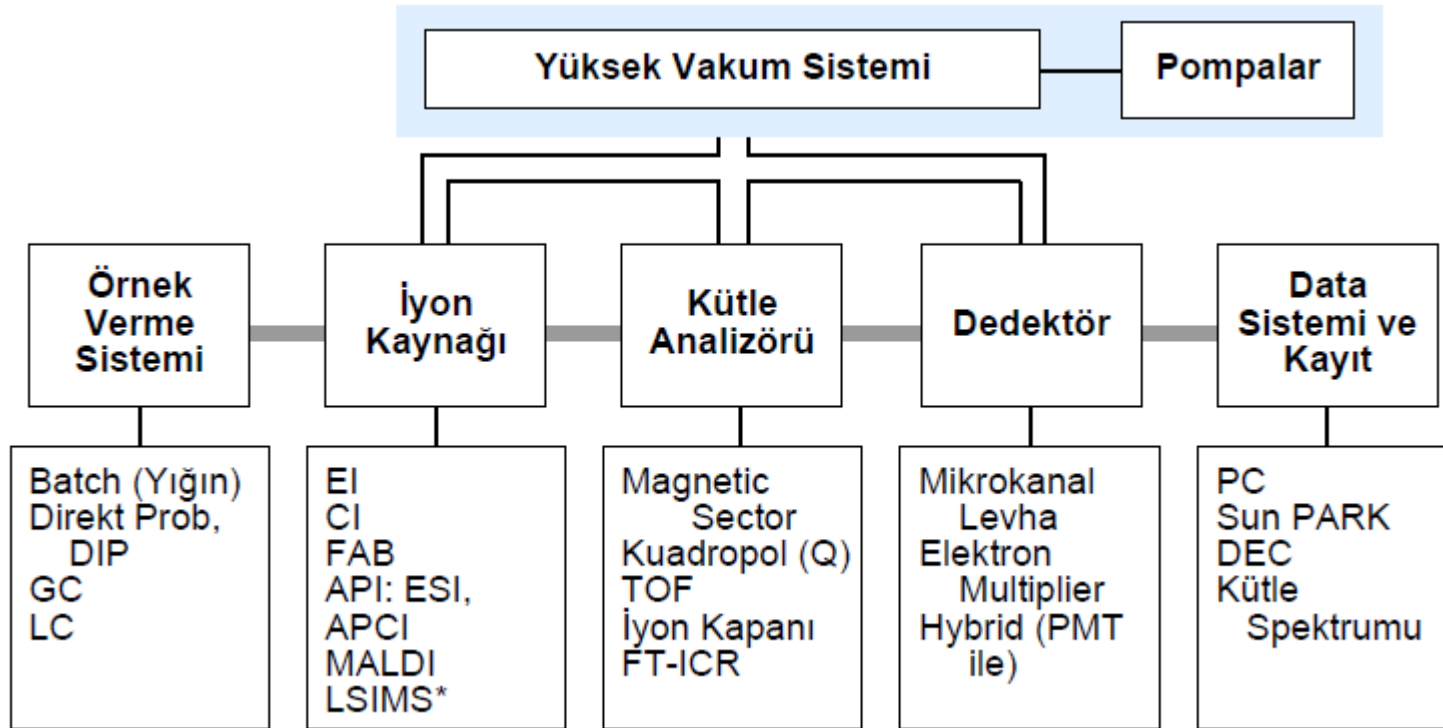
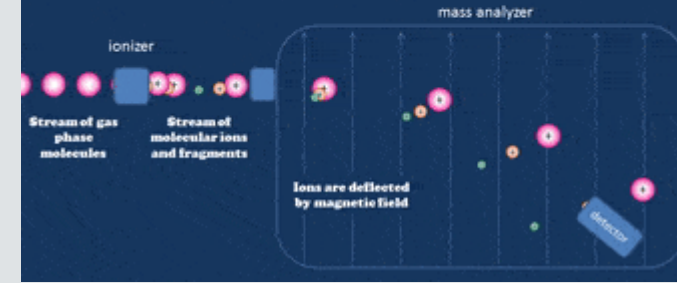
- (1) Moleküler türlerden elektron koparılarak iyonlaştırılması (genellikle tek yüklü pozitif iyonlar)
- (2) Basamak 1'de oluşan iyonların kütle/yük oranlarına (m/z) göre ayrılması (burada m , atomik kütle birimi olarak iyonun kütlesi, z ise yüküdür)
- (3) her tip iyonun sayılarının sayılması veya uygun bir dedektörle numunenin çarpışmasından oluşan iyonların ürettiği iyon akımının ölçülmesi

■

- Moleküler kütle spektroskopisi ile saf bileşiklerin teşhisi (molekül kütlesi, mol kütlesi) yapı tayini ve nicel analiz amacıyla kullanılır. Ayrıca gaz kromatografisi, sıvı kromatografisi gibi yöntemlerle birleştirilerek (GC/MS; LC/MS) hem ayırmanın hem de tayinin bir arada yapıldığı ileri yöntemleri oluştururlar.
- Moleküler kütle spektroskopisi yapı tayininde kullanıldığında, Spektral veriler, bazı bakımlardan, infrared ve NMR spektrumlarından daha kolay tanımlanır; çünkü veriler, bir örneğin, parçalanma ürünlerinin kütlesi cinsinden ifade edilir. Ayrıca verilerden analitin molekül ağırlığı da doğru olarak saptanabilir.

Moleküler Kütle spektrometresi

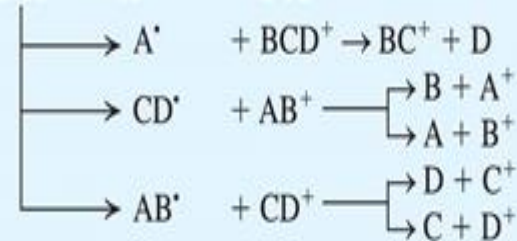
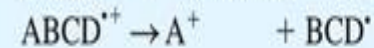
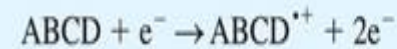
The Mass Spectrometry Experiment



Bir Elektron-İmpakt Kaynağındaki Bazı Tipik Reaksiyonlar

Moleküler iyon oluşumu

Parçalanma

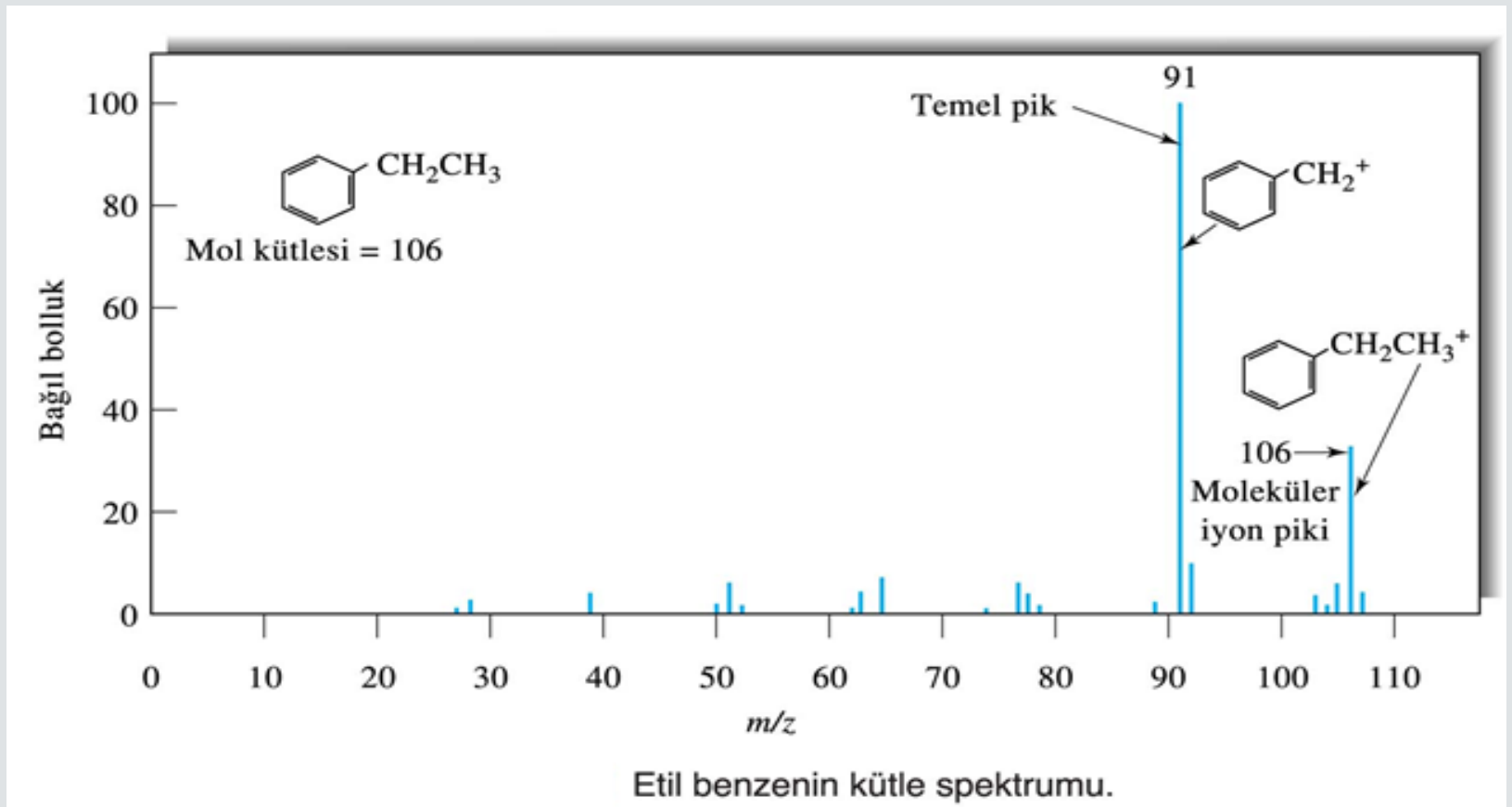


Parçalanmadan sonra yeniden düzenlenme



Parçalanmadan sonra çarpışma

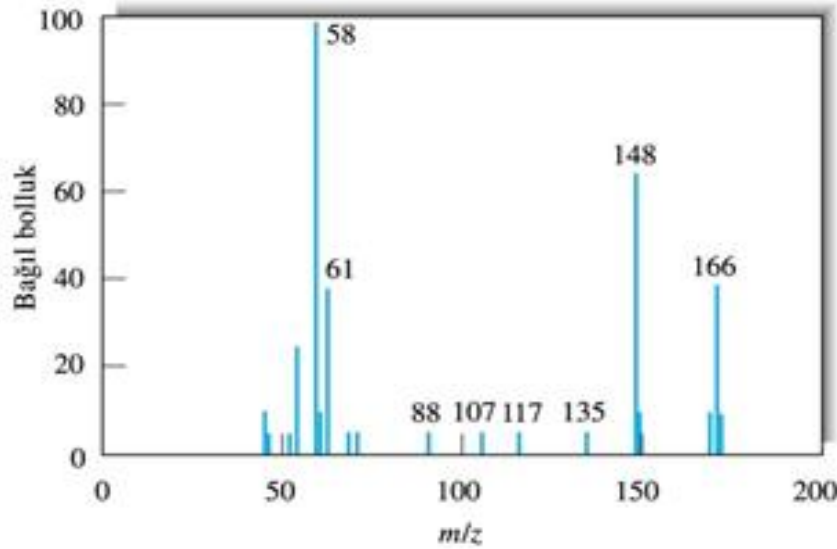
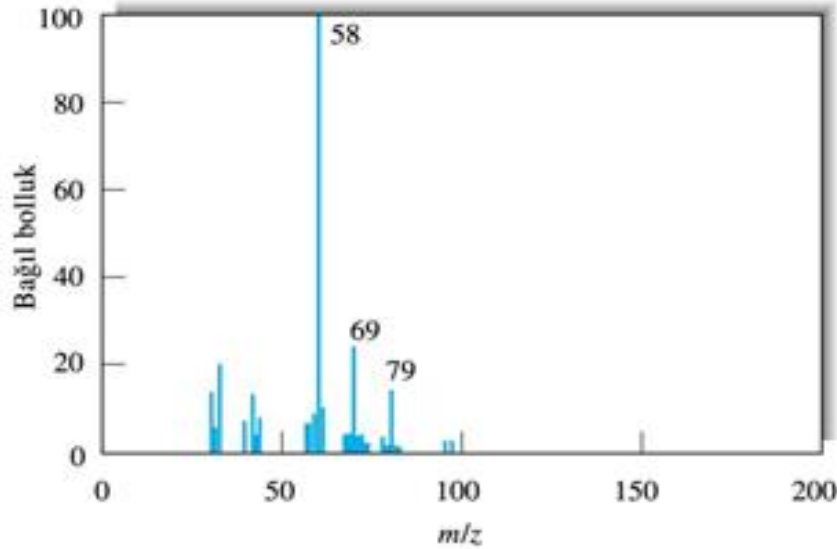




Etil benzen'in kütle spektrumu

$C_6H_5CH_2CH_3 + e^- \rightarrow C_6H_5CH_2CH_3^{\cdot+} + 2e^-$ Buradaki iyon moleküler iyondur. Mol kütle si etil benzenle aynıdır. Elektron çarpması sonucunda oluşan pozitif yüklü iyonlar kütle spektrometrede m/z ye göre ayrılarak dedektöre gönderilir ve bu spektrum elde edilir.

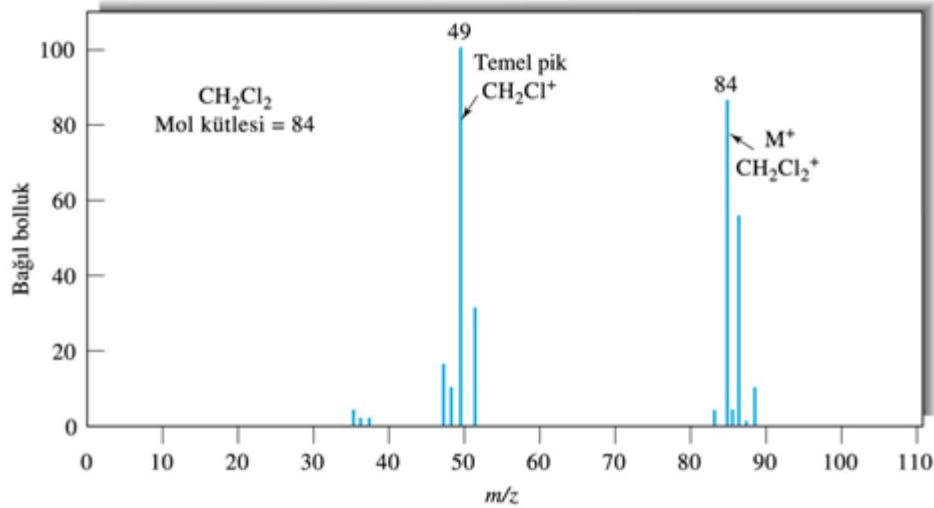
En büyük pik temel pik olarak adlandırılır. En büyük pikin şiddeti 100 olarak kabul edilir diğer pikler buna göre oranlanarak verilir.



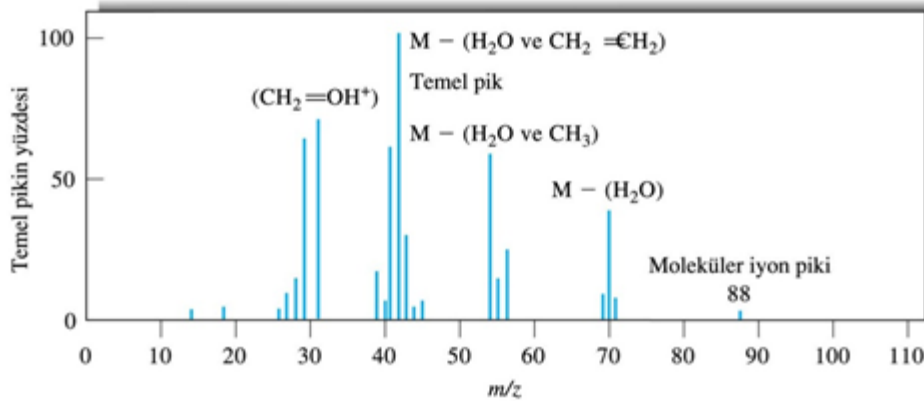
Biyolojik açıdan önemli bir organik bileşiğin, (a) elektron-impakt iyonlaştırma ve (b) kimyasal iyonlaştırma ile elde edilmiş kütle spektrumları

Elde edilen spektrumdaki pik sayısı iyonlaştırma gücü ile alakalıdır.

Yüksek enerjili elektronlar buhar halindeki moleküle çarpıp elektron koparırken bir taraftan da ortamdaki molekülleri parçalarlar.(a) Buhar haline getirilmiş moleküllerin başka bir gazın (metan vb) iyonlaştırılmış katyonlarının çarpmasıyla molekülden elektron kopması sağlanır. Bu esnada molekülün parçalanma ihtimali de vardır (b).

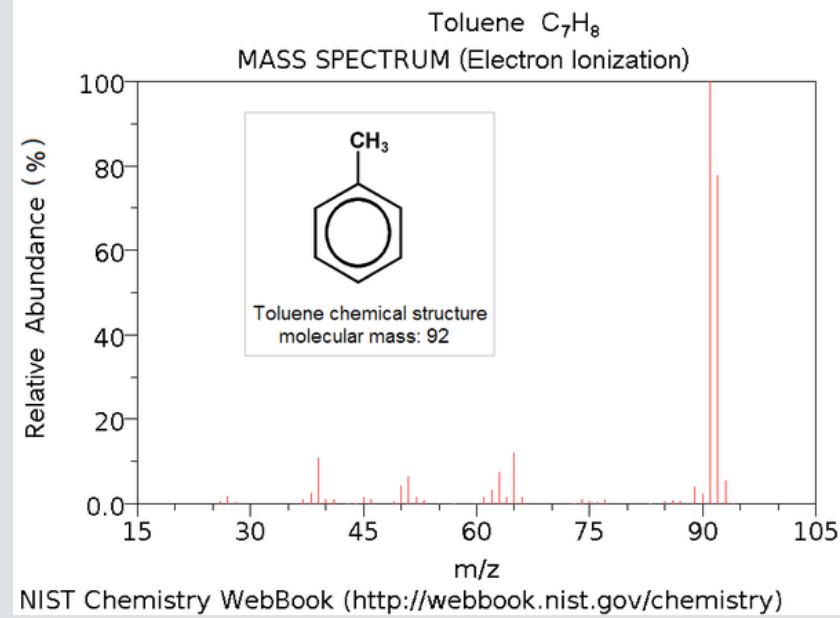


(a)

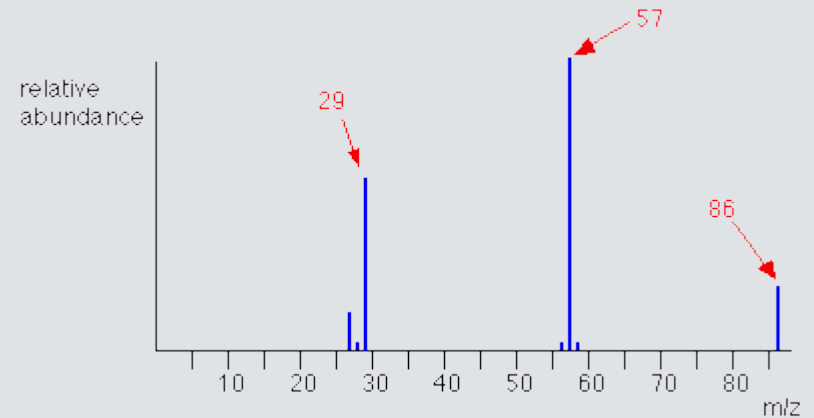


(b)

(a) Metilen klorürün ve (b) 1-pentanol'ün elektron-impakt kütle spektrumları.



simplified mass spectrum of pentan-3-one - $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3$



Ultraviyole (morötesi) / Görünür Bölge Moleküler Absorpsiyon spektroskopisi

Çalışma ilkesi: Moleküler absorpsiyon spektroskopisi 160-780 nm dalga boyları arasındaki ışığın b ışın yoluna sahip bir hücredeki çözeltinin geçirgenliğinin (T) veya absorbansının (A) ölçümüne dayanır. Bu absorpsiyon daha çok moleküllerdeki bağ elektronlarının uyarılmasından kaynaklanır, bunun sonucu olarak moleküler absorpsiyon spektroskopisi bir moleküldeki fonksiyonel grupların tanımlanmasında ve aynı zamanda fonksiyonel grupları taşıyan bileşiklerin nicel tayininde kullanılır. UV/GB spektroskopisi çok sayıda organik ve inorganik bileşiğin analizinde kullanılmaktadır.

UV/GB bölgesindeki geçişler:

- π , σ ve n orbitalleri arasındaki geçişler (organik moleküllerde)
- d ve f orbitalleri arasındaki geçişler (koordinasyon komplekslerinde)
- Yük aktarım geçişleri (hem organik moleküller ve hem de komplekslerde)

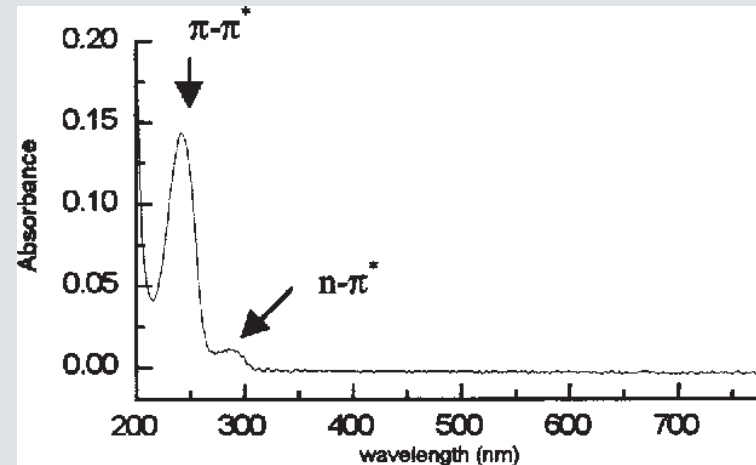
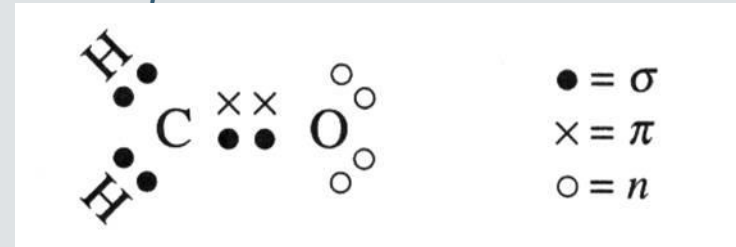
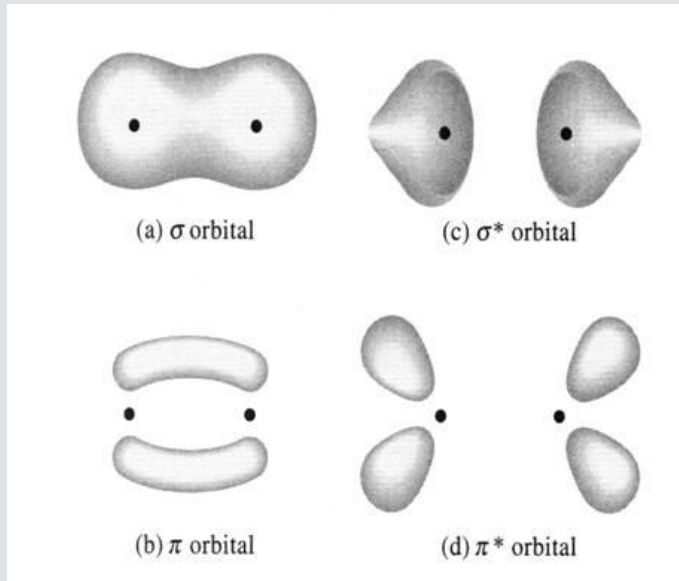
π , σ ve n orbitalleri arasındaki geçişler

Organik bileşiklerde 185 nm den daha düşük dalga boylu ışınları absorplayan geçişleri incelemek zordur, çünkü vakum UV bölgesine düşer.

Bir organik molekülde absorpsiyona neden olan elektronlar şunlardır;

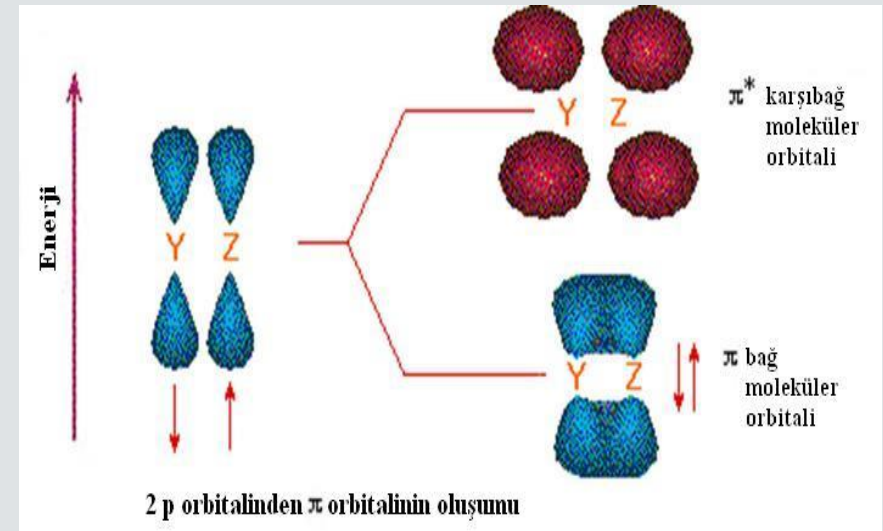
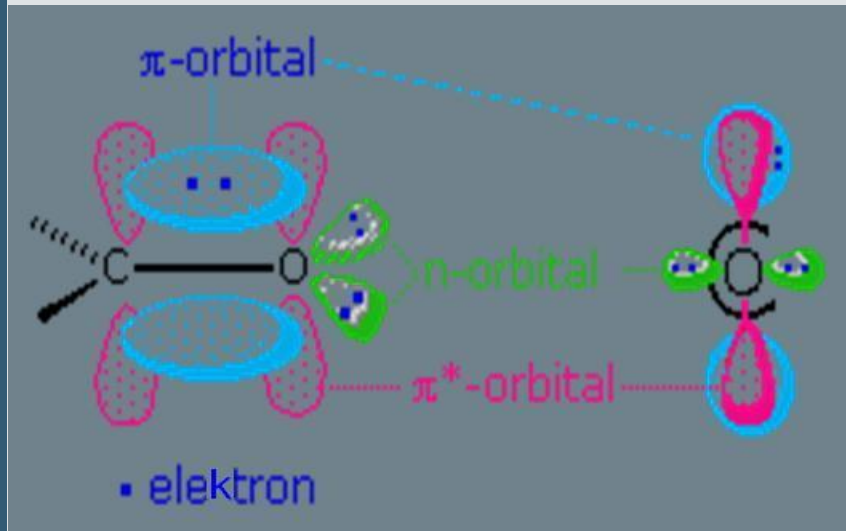
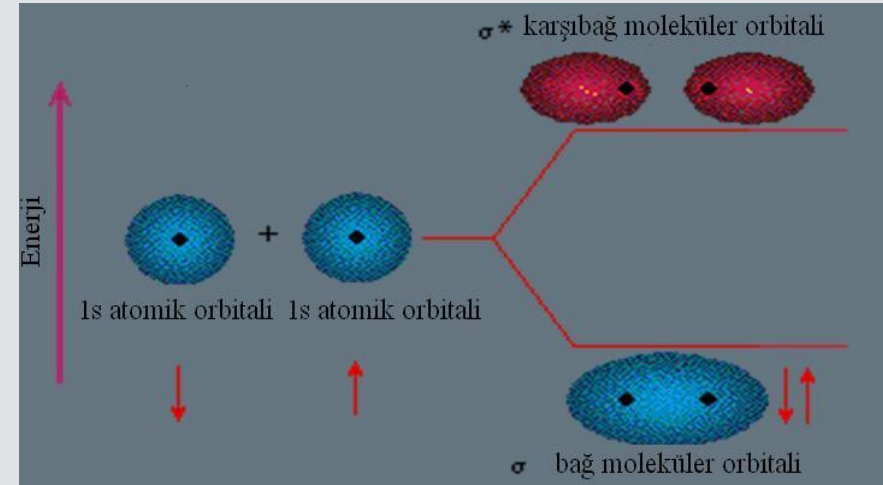
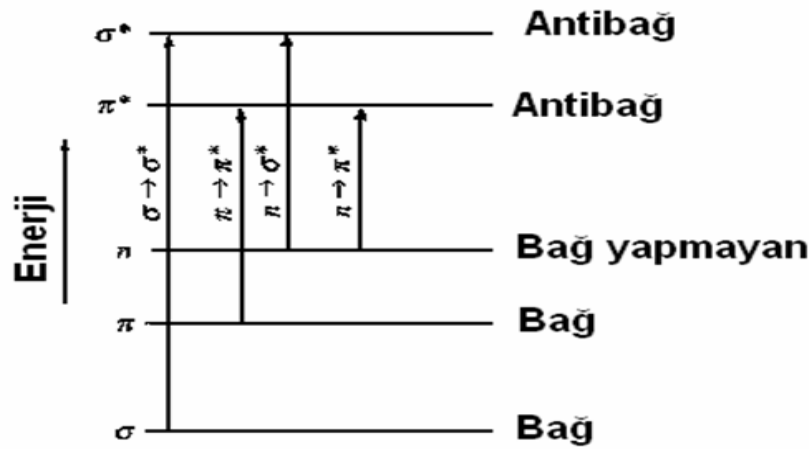
- bağ elektronları (π ve σ bağ orbitallerindeki elektronlar)
- Oksijen, kükürt, azot, halojenler gibi atomların çevresinde bulunan ortaklanmamış elektron çiftleri (n bağ yapmayan orbitaldeki elektronlar)

- İki atom orbitalinin doğrusal bileşimi ile (Linear Combination of Atomic Orbitals) iki tane molekül orbitali meydana gelir; AO lerinden daha düşük enerjili bağ molekül orbitali ve daha yüksek enerjili antibağ (veya karşı bağ) molekül orbitali.
- Orbital Türleri şunlardır ;
 - sigma (σ) orbitalleri ; AO lerinin "uç uca" örtüşmesi, diğer bir deyişle tek lop örtüşmesi ile oluşur. Şekil de gösterildiği gibi, bir sigma orbitalinin yük yoğunluğu bağ eksenini çevresinde simetriktir. Organik moleküllerde daha çok s-s, p-p veya s-p orbitalleri arasında meydana gelir.*
 - Pi (π) orbitalleri, iki tane p AO lerinin "yan yana" örtüşmesi ile oluşurlar. İki lop örtüşmesi ile meydana gelirler. Bu orbitaller bağ eksenini doğrultusunda düğüm düzlemine sahiptir. Yük yoğunlukları bağ ekseninin altında ve üstünde bulunur.*
 - Bağ yapmayan orbitaller (n) . s orbitali p orbitalinin iki lobu ile örtüşürse toplam örtüşme sıfır olur.*

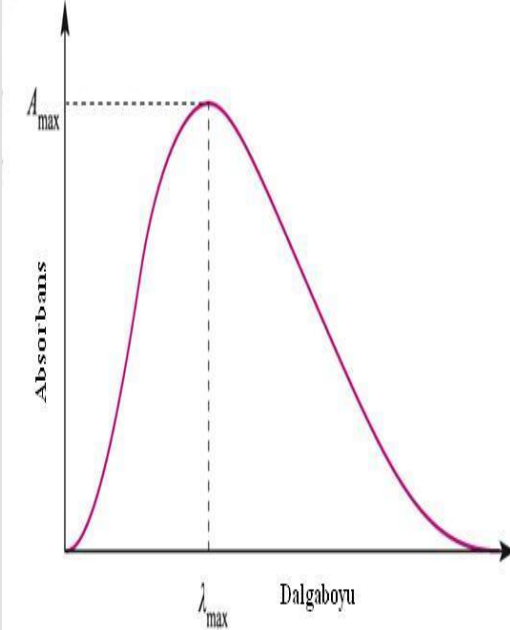


Çoğu kez, bağ yapmayan orbitalin enerji seviyesi, bağ ve antibağ (karşıbağ) orbitallerinin enerji düzeylerinin arasında yer alır. Şekilde gösterildiği gibi, organik moleküllerde dört tür elektronik geçiş olasıdır:

$\sigma \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \pi^*$, ve $\pi \rightarrow \pi^*$.



$\sigma \rightarrow \sigma^*$ Geçişleri: Bir molekülde σ bağ orbitalindeki bir elektron, Vakum UV bölgesindeki bir ışını absorplayarak antibağ orbitaline uyarılır, bu durumda $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişi meydana gelmiş olur. Diğer elektronik geçişlere kıyasla $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişleri için gereken enerji oldukça yüksektir. Örneğin, sadece C-H bağları içeren ve dolayısıyla sadece $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişleri gösterebilen metan (CH_4)'ın 124 nm'de bir absorpsiyon maksimumu vardır. Etan (C_2H_6)'in absorpsiyon piki ise 135 nm'de görülür, bu geçiş C-C bağ elektronlarından kaynaklanır, C-C bağının kuvveti C-H bağınınkinden daha az olduğundan, bunun uyarılması daha az enerji ister.



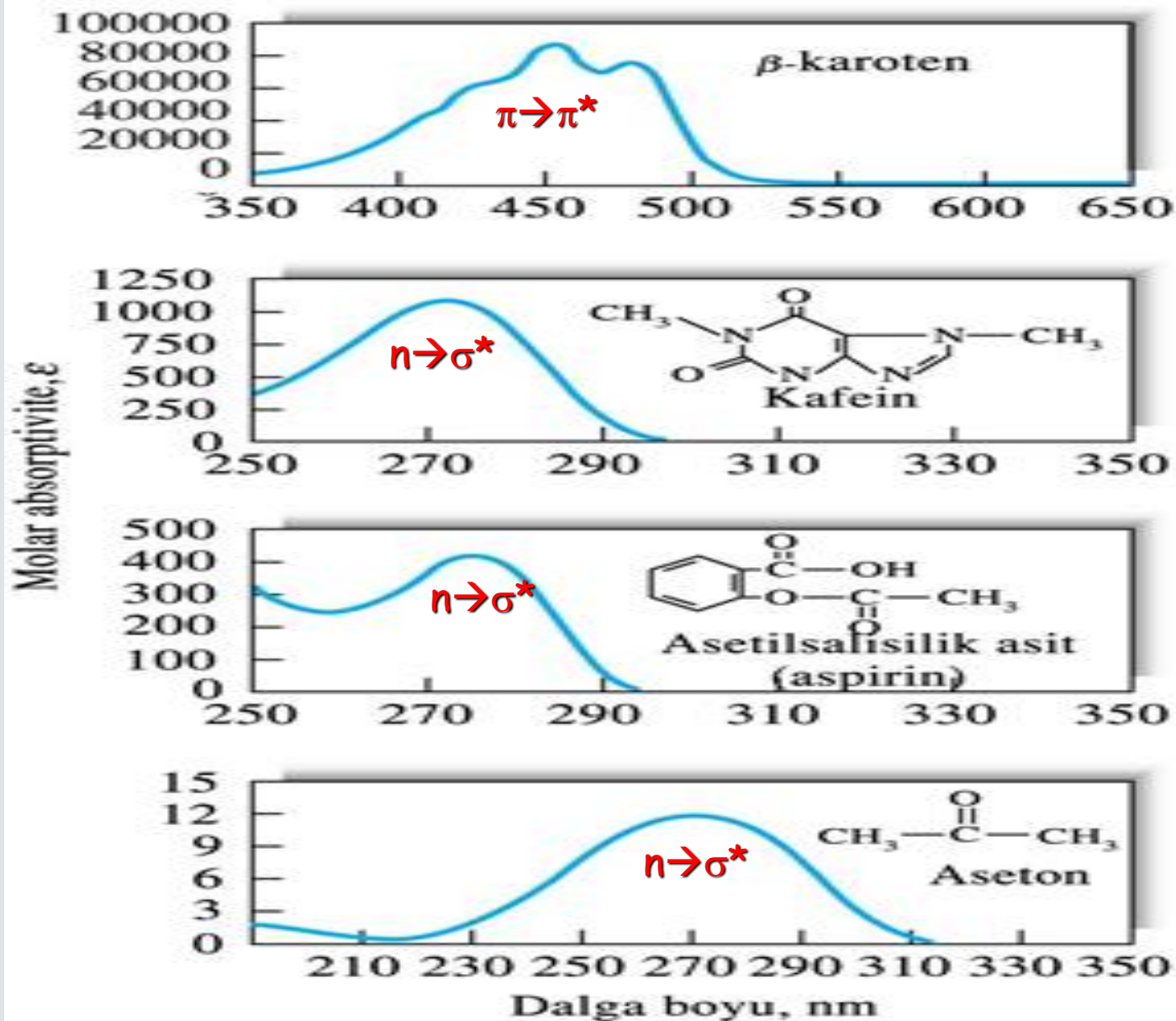
$n \rightarrow \sigma^*$ Geçişleri: Bu geçişler ortaklanmamış elektron çiftleri içeren bileşiklerde (bağ yapmayan orbitalde bulunan elektronlar) gözlenir. Genelde bu geçişler $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişlerinden daha az enerji gerektirir ve absorpsiyon piklerinin çoğu 150-250 nm aralığındaki bölgede yer alır. Çizelgede, bazı tipik $n \rightarrow \sigma^*$ geçişlerine ait absorpsiyon verileri görülmektedir. Bu tip absorpsiyona özgü molar absorptivite düşük veya orta şiddetlidir ve çoğunlukla $100\text{-}3000 \text{ L.cm}^{-1}\text{.mol}^{-1}$ aralığında yer alır.

$n \rightarrow \sigma^*$ geçişlerine ait absorpsiyon maksimumları, su ve etanol gibi polar çözücüler varlığında daha düşük dalga boylarına kayma eğilimindedir. ultraviyole bölgede yer alan $n \rightarrow \sigma^*$ pikleri veren organik fonksiyonel grupların sayısı nispeten azdır.

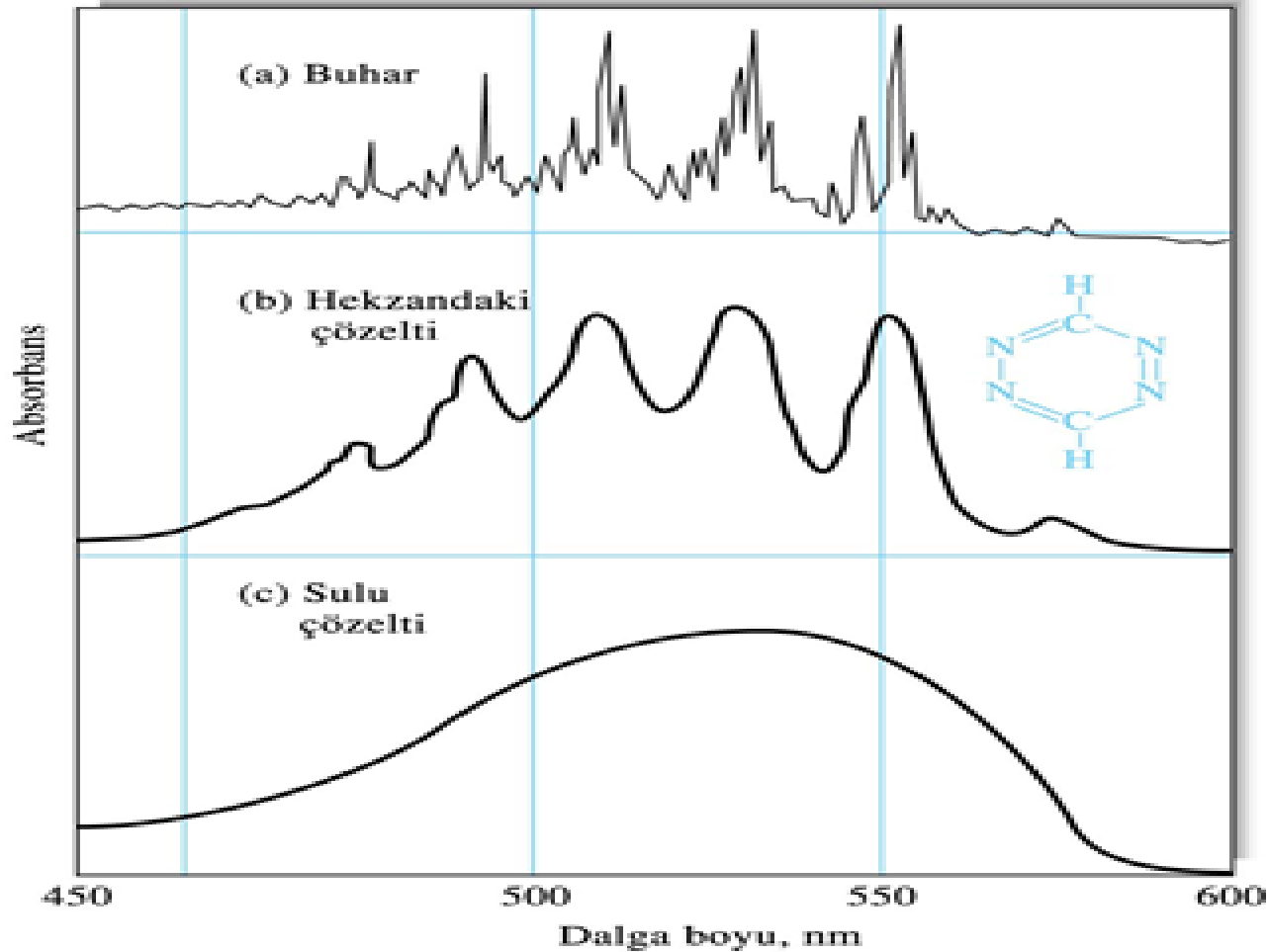
Ortaklanmamış Elektronlu Heteroatomları İçeren Organik Bileşiklerin Absorpsiyonu

Bileşik	$\lambda_{\text{maks}}, \text{nm}$	ϵ_{maks}
CH_3OH	167	1480
$(\text{CH}_3)_2\text{O}$	184	2520
CH_3Cl	173	200
CH_3I	258	365
$(\text{CH}_3)_2\text{S}$	229	140
CH_3NH_2	215	600
$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	227	900

- $n \rightarrow \pi^*$, ve $\pi \rightarrow \pi^*$ Geçişleri 200-700 nm arasındaki spektral bölgede absorpsiyon yaptıklarından UV/GB spektroskopisinde en çok karşılaşılan geçişlerdir. Bu geçişlerin her ikisi de, π^* orbitallerini içerdiğinden doymamış fonksiyonel grup içeren organik bileşiklerde gözlenir. Diğer bir deyişle, bu doymamış absorplayıcı merkezler **kromofor** olarak adlandırılır.
- $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerinin molar absorptiviteleri çoğu kez düşük olup, genellikle 10-100 L.cm⁻¹.mol⁻¹ aralığında yer alırlar; buna karşılık $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine ait değerler normal olarak 1000-10000 arasına rastlar.
- Bu iki absorpsiyon tipi arasındaki diğer bir karakteristik fark, çözücünün, piklerin dalga boyu üzerindeki etkisidir. $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine ilişkin pikler, genellikle çözücünün artan polarlığıyla daha düşük dalga boylarına kayar (*hipsokromik veya maviye kayma*). Her zaman olmasa bile çoğu kez $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri için karşıt eğilim (*bathokromik veya kırmızıya kayma*) geçerlidir.
- Hipsokromik kayma bağ yapmamış elektron çiftinin solvasyon etkisiyle n bağ yapmayan orbitalin enerji seviyesinin düşmesinden kaynaklanır. Bu çeşit etkilerin en şiddetlisi (300 nm veya daha fazla maviye kayma), su ya da alkol gibi polar hidrolitik çözücülerde, çözücü protonlarıyla bağ yapmamış elektron çifti arasındaki hidrojen bağı oluşumu ile ortaya çıkar. Bu durumda n orbitallerinin enerjisi, yaklaşık olarak hidrojen bağına enerjisi kadar düşer ve yaklaşık olarak hidrojen bağına enerjisine karşılık gelen bir maviye kayma görülür.



Tipik organik bileşikler için absorpsiyon



1,2,4,5-Tetrazinin görünür absorpsiyon spektrumu. (a) Elektronik, titreşim ve dönme geçişlerinin görüldüğü gaz fazında alınan spektrum. (b) Elektronik geçişlerin gözlemlendiği, fakat titreşim ve dönme yapısının kaybolduğu polar olmayan bir çözücünde alınan spektrum. (c) Moleküller arası kuvvetli etkileşim nedeniyle, tek bir geniş absorpsiyon bandı verecek şekilde elektronik piklerin bir araya gelmesi sonucu oluşan spektrum

Molekül orbital yaklaşımında, π elektronlarının delokalizasyonu konjugasyonla artar. Böylece π^* orbitallerinin enerjisi düşerek daha az antibağ karakterine sahip olur. Çizelgede görüldüğü gibi organik moleküllerdeki çoklu kromofor absorpsiyonlarının yaklaşık olarak toplanabilir olduğu görülmektedir; burada ön koşul söz konusu kromoforların birbirinden birden fazla tek bağ ile ayrılmış olmasıdır.

Kromoforların konjugasyonları spektral özellikler üzerinde daha büyük etkilere sahiptir. Örneğin, 1,3-bütadien, $\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CH}_2$, konjüge olmamış "dien" lere karşılık gelen piklere göre 20 nm daha uzun dalga boyuna kayan kuvvetli bir absorpsiyon bandı gösterir. Eğer üç adet çift bağ konjüge durumda ise gözlenen bathokromik etki daha büyüktür.

Bazı Bilinen Kromoforların Absorpsiyon Karakteristikleri

Kromofor	Numune	Çözücü	λ_{maks} (nm)	ϵ_{maks}	Geçiş Tipi
Alken	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{CH}=\text{CH}_2$	<i>n</i> -Heptan	177	13000	$\pi \rightarrow \pi^*$
Alkin	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$	<i>n</i> -Heptan	178	10000	$\pi \rightarrow \pi^*$
			196	2000	—
			225	160	—
Karbonil	CH_3CCH_3 $\parallel$ O	<i>n</i> -Hekzan	186	1000	$n \rightarrow \sigma^*$
			280	16	$n \rightarrow \pi^*$
	CH_3CH $\parallel$ O	<i>n</i> -Hekzan	180	büyük	$n \rightarrow \sigma^*$
			293	12	$n \rightarrow \pi^*$
Karboksil	CH_3COOH	Etanol	204	41	$n \rightarrow \pi^*$
Amido	CH_3CNH_2 $\parallel$ O	Su	214	60	$n \rightarrow \pi^*$
Azo	$\text{CH}_3\text{N}=\text{NCH}_3$	Etanol	339	5	$n \rightarrow \pi^*$
Nitro	CH_3NO_2	İzooktan	280	22	$n \rightarrow \pi^*$
Nitroso	$\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}$	Etil eter	300	100	—
			665	20	$n \rightarrow \pi^*$
Nitrat	$\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}_2$	Dioksan	270	12	$n \rightarrow \pi^*$

Aldehit, keton ve karboksilik asitlerdeki çifte bağlı oksijen ile olefinik bir çifte bağ arasındaki konjugasyon, benzeri bir davranışa yol açar. Konjüge sistemlerde absorpsiyon bantlarının dalga boyları, çifte bağlı atomlara bağlı grupların cinslerine duyarlıdır. Bu tür süstitüsyonların absorpsiyon maksimumları üzerindeki etkilerini tahmin etmek için çeşitli ampirik kurallar geliştirilmiş ve bunların yapısal tayinlerde yararlı oldukları kanıtlanmıştır.

d ve f elektronları içeren kompleksler

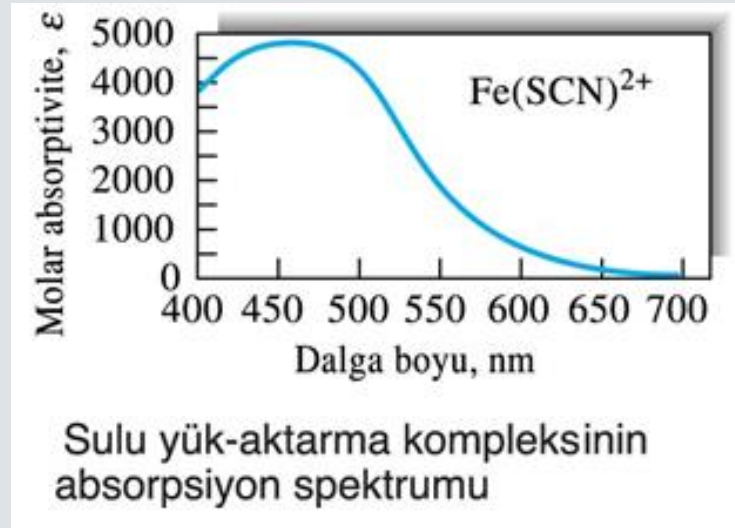
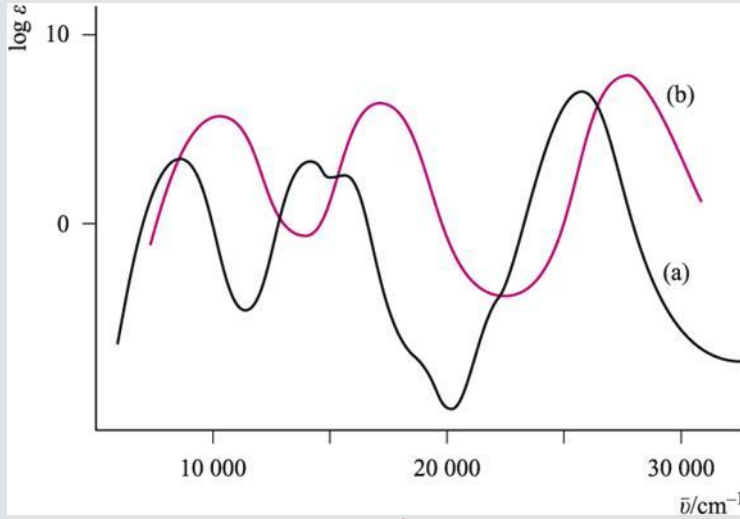
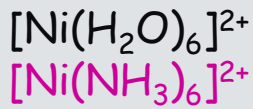
Çoğu geçiş metali iyonları, spektrumun UV veya GB de absorpsiyon gösterirler, geçiş metalllerinin spektral özellikleri, 3d ve 4d orbitallerinin çeşitli enerji seviyeleri arasındaki elektronik geçişlerden kaynaklanır. Lantanit ve aktinit serileri için absorpsiyon bandları 4f ve 5f elektronlarının elektronik geçişlerinden kaynaklanır.

İlk iki geçiş metalleri serisindeki 18 elementin iyon ve kompleksleri, bu elementlerin tüm yükseltgenme basamaklarında olmasa bile birinde görünür ışığı absorplama eğilimindedirler. Ancak, lantanit ve aktinit elementlerinin tersine, bunlarda absorpsiyon bantları genellikle geniştir ve kimyasal çevre faktörlerinden kuvvetle etkilenir. Örneğin, su ile kompleks yapan bakır(II) iyonu soluk mavi rengine karşılık, amonyak ile kompleks yapan bakır(II) iyonu koyu mavi renktedir.

Geçiş metal iyonlarının renklerini ve bu renkler üzerinde kimyasal çevrenin etkisini açıklamak için iki kuram geliştirilmiştir. Bu iki kuramdan daha basit olanı, "kristal alan kuramı" olup, kalitatif anlamda yeterlidir. Bir kompleks oluşumunda çeşitli enerji düzeylerine ayrılan d orbitalleri arasındaki geçişler, GB de absorpsiyon verir. Bu geçişler komplekslerin çeşitli renklerde oluşlarını açıklar.

Çoğu lantanit ve aktinit elementinin iyonları, ultraviyole ve görünür bölgede absorpsiyon yapar. Birçok inorganik ve organik absorpsiyon yapan maddenin davranışından belirgin biçimde farklı olarak, bunların spektrumları dar, iyi tanımlanmış ve karakteristik absorpsiyon piklerinden oluşur ve bu pikler, metal iyonuna bağlanmış ligandın tipinden az etkilenir.

Lantanit serisi elementlerinin absorpsiyonlarından sorumlu olan geçişler 4f elektronların çeşitli enerji düzeylerine ilişkin görünürken, aktinit serilerinde ışınla etkileşim halinde olan elektronlar 5f elektronlarıdır. Bu orbitaller, daha yüksek baş kuantum sayılarındaki orbitallerdeki elektronlar tarafından perdelenir. Bunun sonucu olarak bantlar dar olur ve bunlar çözücünün veya dış elektronlarla bağlı türlerin doğasından pek fazla etkilenmezler.

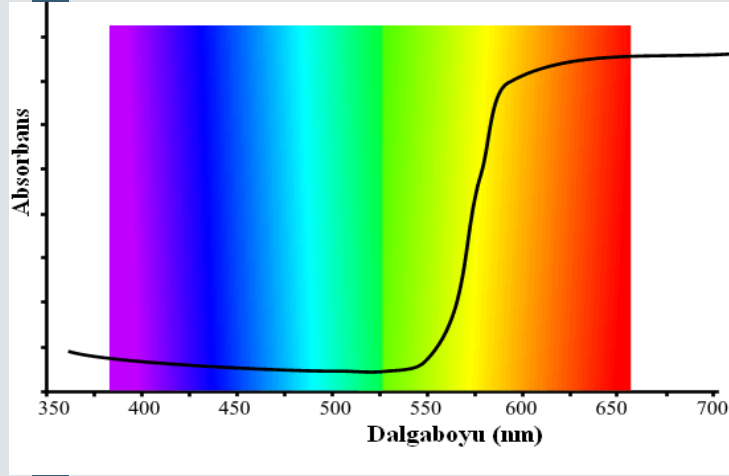


Yük aktarım geçişleri

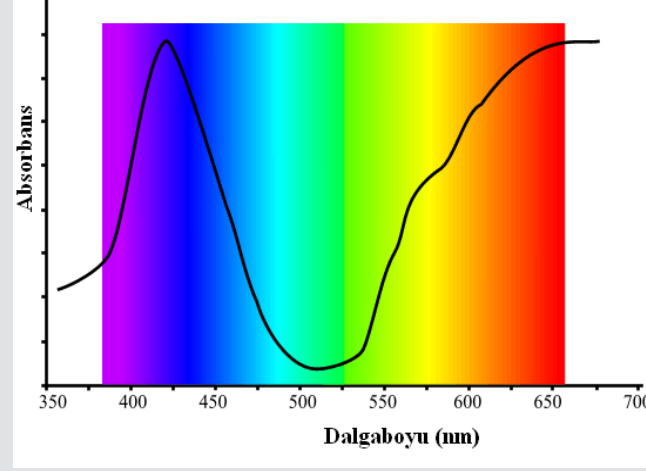
Analitik amaçlar doğrultusunda yük-aktarım absorpsiyonu gösteren türler özel bir öneme sahiptir. Çünkü bunların molar absorptiviteyi çok yüksektir ($\epsilon_{\text{maks}} > 10000$). Bir inorganik kompleks, yük-aktarım absorpsiyonu gösterir. Bu tür komplekslerin bilinen örnekleri; demir(III)'ün tiyosiyanat ve fenolatları, demir(II)'in o-fenantrolinle verdiği kompleks, moleküler iyodun iyodür kompleksi (I_3^-) ve prusya mavisi ($\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$) dir. Bir kompleksin yük aktarım absorpsiyonu olabilmesi için bileşenlerinden birinin elektron verici diğerinin ise elektron alıcı olması gerekir. Bu durumda ışın absorpsiyonu elektron vericiden elektron alıcının orbitaline geçişine ilişkindir.

Organik bileşikler pek çok ilginç yük-aktarım kompleksi oluştururlar. Buna bir örnek, görünür alanda kuvvetli absorpsiyon gösteren kinhidron (yani 1:1 kinon ve hidrokinnondan oluşan kompleks)dur. Diğer bazı örnekler iyodun aminler, aromatik bileşikler ve sülfürler ile verdiği komplekslerdir.

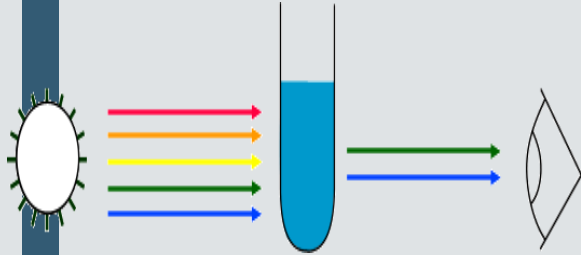
Çözeltilerin renkleri



CuSO_4 çözeltisi (mavi)



NiSO_4 çözeltisi (yeşil)

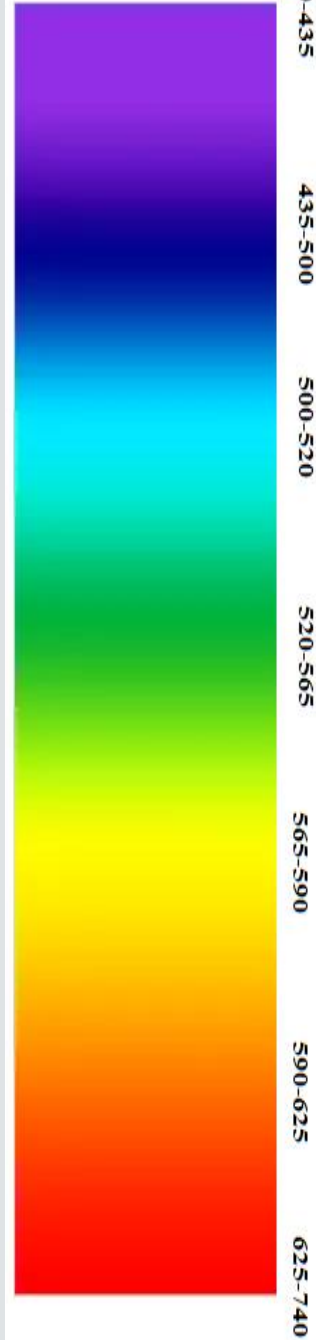
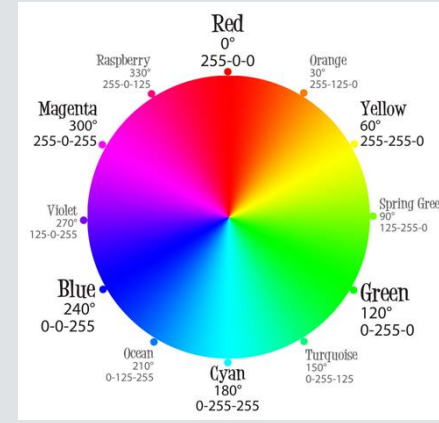
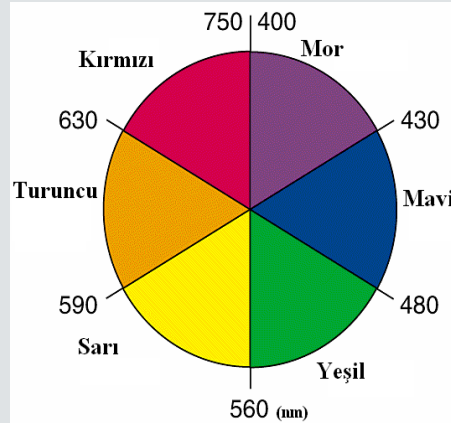


Kırmızı ışık soğurulursa
kompleks yeşil görünür

Çözeltiler absorpladıkları
renklerin tamamlayıcı
renklerinde görünürler

Mor ışık soğurulursa
kompleks sarı görünür

Prof. Dr. Mehmet Sayım KARACAN



Wavelength Absorbed (nm)	Color Observed	Color Absorbed
400-435	Yellow- Green	Violet
435-480	Yellow	Blue
480-490	Orange	Green-Blue
490-500	Red	Blue-Green
500-560	Purple	Green
560-580	Violet	Yellow- Green
580-595	Blue	Yellow
595-605	Green-Blue	Orange
605-700	Blue-Green	Red

Color absorbed	Color observed
Violet	YellowGreen
Blue Violet	Yellow
Blue	Orange
BlueGreen	Red
Green	Purple
YellowGreen	Violet
Yellow	Blue Violet
Orange	Blue
Red	Bluegreen

ÖRNEK**Heksanda Benzen Tayini**

(a) Saf heksan, 200 nm'nin üzerinde ihmal edilebilir derecede morötesi absorpsiyonuna sahiptir. 25,8 mg benzenin (C_6H_6 FK = 78,11) heksanda çözülmesi ve 250,0 mL'ye seyreltilmesiyle hazırlanan bir çözelti, 256 nm'de bir absorpsiyon piki veriyor ve 1,000 cm'lik hücrede 0,266 absorpsansa sahiptir. Benzenin bu dalga boyundaki molar absorplama katsayısını bulunuz.

Çözüm Benzenin derişimi;

$$[C_6H_6] = \frac{(0,0258 \text{ g}) / (78,11 \text{ g/mol})}{0,2500 \text{ L}} = 1,32_1 \times 10^{-3} \text{ M}$$

Beer yasasından molar absorplama katsayısını bulabiliriz:

$$\text{Molar absorplama katsayısı} = \varepsilon = \frac{A}{bc} = \frac{(0,266)}{(1,00 \text{ cm})(1,32_1 \times 10^{-3} \text{ M})} = 201,3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

(b) 5,000 cm'lik ışık yoluna sahip bir küvette, benzen ile kirlenmiş bir heksan çözütü, 256 nm dalga boyunda 0,070 absorpsan değeri vermektedir. Benzenin derişimini mg/L cinsinden hesaplayınız.

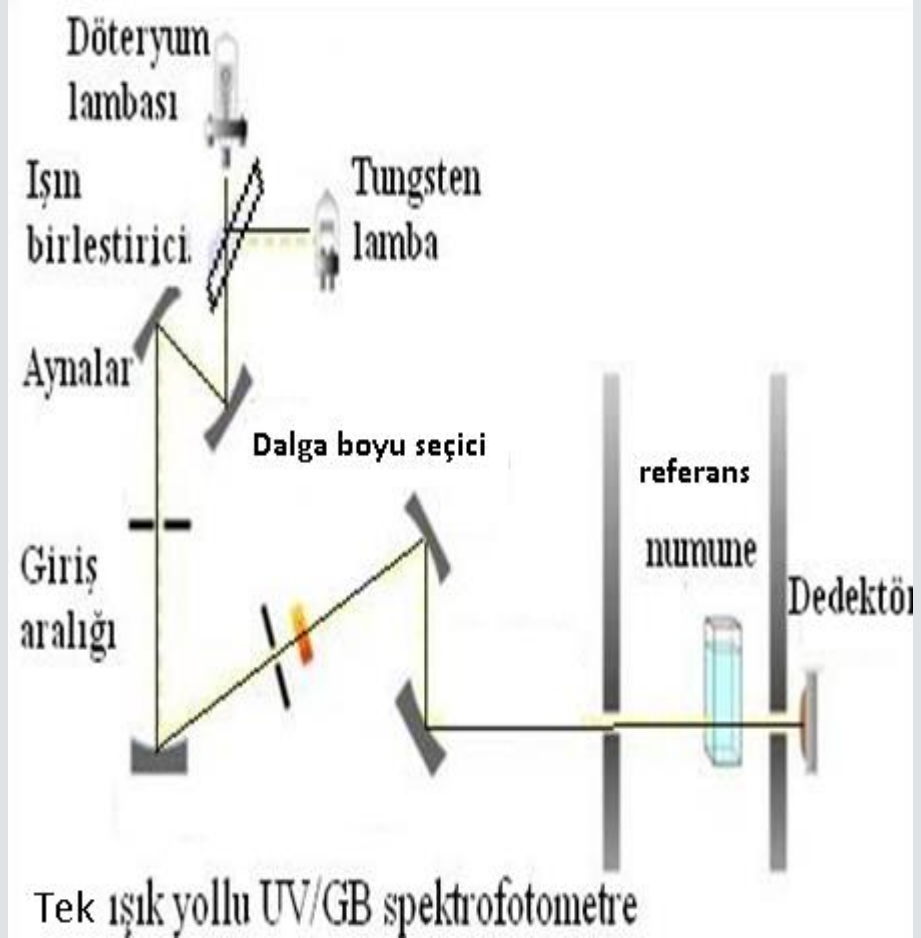
Çözüm (a) şıkında bulunan molar absorplama katsayısı ile Beer yasasını kullanarak aşağıdaki sonucu bulunuz.

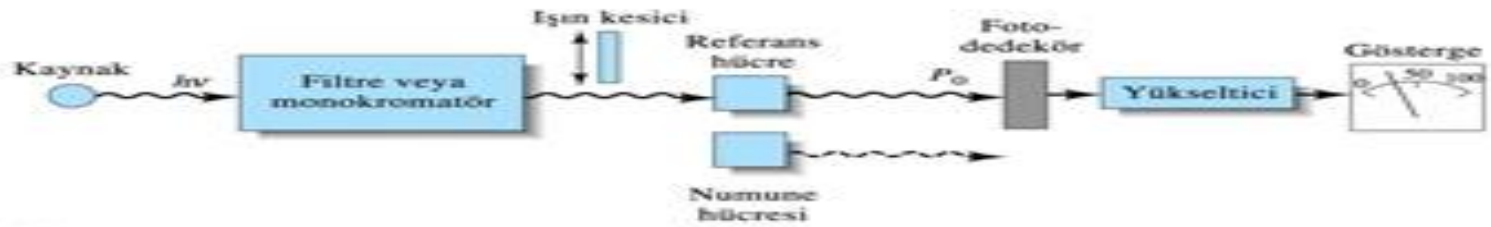
$$[C_6H_6] = \frac{A}{\varepsilon b} = \frac{0,070}{201,3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1} (5,00 \text{ cm})} = 6,9_5 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$[C_6H_6] = \left(6,9_5 \times 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \right) \left(78,11 \times 10^3 \frac{\text{mg}}{\text{mol}} \right) = 5,4 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$$

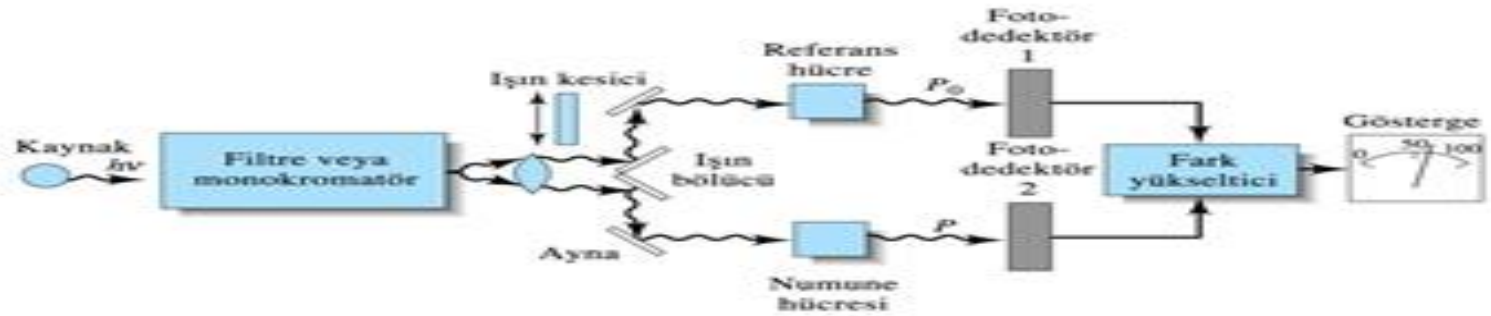
Deneme Sorusu 0,10 mM'lık $KMnO_4$ çözeltisi 1,000 cm'lik bir hücrede, 525 nm dalga boyunda 0,26 absorpsan değeri vermektedir. Aynı hücrede 525 nm dalga boyunda 0,52 absorpsan gözleendiği zamanki molar absorplama katsayısını ve çözeltinin derişimini hesaplayınız (**Yanıt:** $2600 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, 0,20 mM).

UV/GB Spektrofotometre

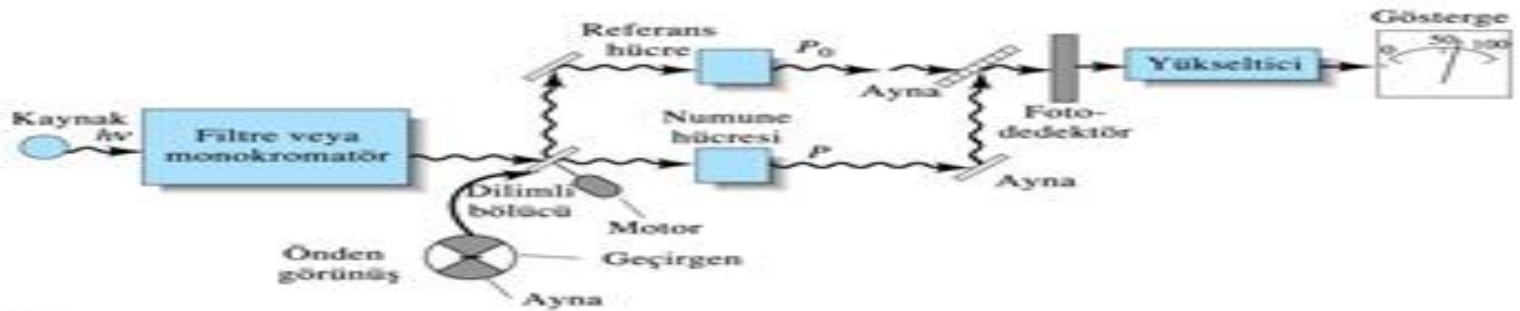




(a)



(b)



(c)

UV-görünür bölge fotometerlerin veya spektrofotometrelerin cihaz tasarımı. (a) Tek-ışınlı cihaz. Filtre veya monokromatörden gelen ışın referans veya numune çözeltiden geçtikten sonra fotodedektöre gider. (b) Uzamda çift-ışınlı cihaz. Filtreden veya monokromatörden gelen ışın ikiye bölünür; referans ve numune çözeltiilerden geçer ve iki eşlenik fotodedektöre girer. (c) Zamanda çift-ışınlı cihaz. Işın dönüşümlü olarak referans ve numune çözeltiilerden geçer ve her seferinde aynı fotodedektöre girer. İki ayrı hücreden geçiş evreleri arasında milisaniyeler mertebesinde bir zaman farkı vardır.

Tek ışık yollu spektrofotometrelerde aynı dalga boyunda çözücüye karşı Işık yolu kapatılarak sıfır geçirgenlik ayarı ve de ışık yolu açılarak %100 geçirgenlik ayarı yapılır. Aynı dalga boyunda analit içeren çözeltinin absorpsiyonu ölçülür.

Çift ışık yollu cihazlarda her dalga boyu için ayrı ayrı 0 ve 100 ayarları yapmak yerine, monokromatörden çıkan ışık eşit şiddete iki demete bölünerek birinin ölçülecek örneğe diğerinin çözücünün bulunduğu kaba gönderilmesiyle ölçüm süresi azaltılır. Böylece örnekteki geçirgenlik değeri sürekli olarak çözücününki ile karşılaştırılmış olur.

Işık Kaynakları

UV ve GB de Döteryum, W, H₂ Civa buhar ve Xe lambası gibi sürekli ışık kaynakları kullanılır. Tungsten (W) lambası görünür ve yakın IR arasında ışık yayar. Elektrik akımı ile ısıtılan tungstenden yayılan ışık bir siyah cisim ışıması olup, 320 nm ile 3000 nm arasındaki bölgeyi kapsar. UV bölgede en çok kullanılan (180-380 nm) hidrojen ve döteryum elektrikselsel boşalım lambalarıdır. Düşük basınçta (5 mmHg) H₂ veya D₂ gazı içeren bu lambalarda 40 V luk doğru akım uygulanarak elektrikselsel boşalım elde edilir. Xe ark lambası 150-700 nm de ışık yayar. Civa buhar lambası her iki bölgede de ışıma yayar.

Monokromatörler

UV/GB de monokromatör olarak prizma veya optik ağ kullanılır.

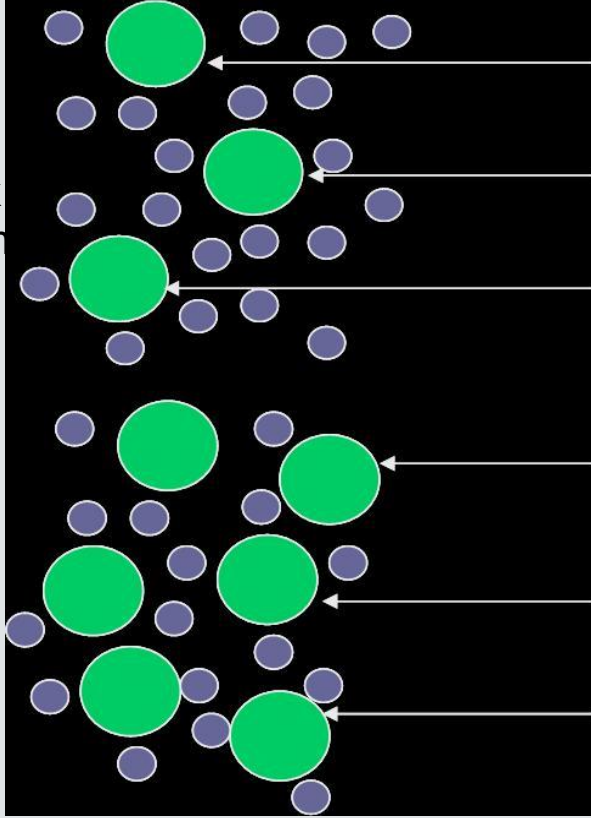
Dedektörler

Dedektör olarak, fotoçoğaltıcı tüp veya fotovolttaik tüp kullanılır.

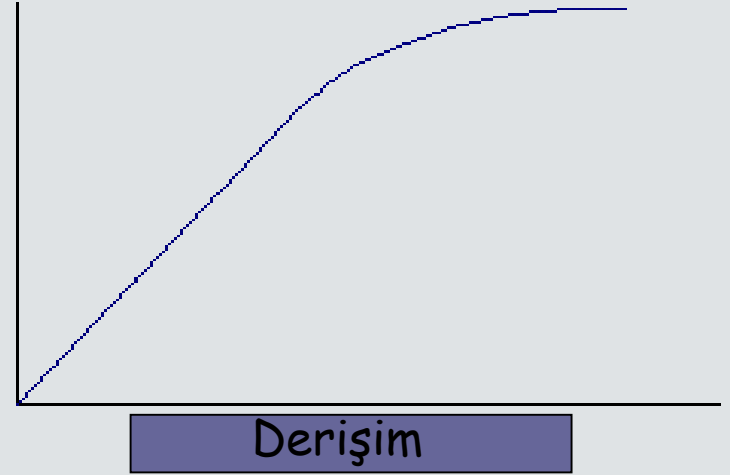
Beer Kanunundan sapmalar

Düşük
derişim

Yüksek
Derişim



A



Beer Kanunu genellikle 0,01 M dan büyük derişimlerde doğrusallıktan sapar. Yüksek derişimlerde absorpsiyon yapan moleküller arası uzaklık azalır ve Moleküllerin yük dağılımı bozulur. Bu da absorpsiyonu etkiler, çözeltilerin seyreltilmesi bunu giderir.

Analitin ayrışması durumunda ise kimyasal sapma görülür. Bu genellikle asit/baz indikatörlerinin sulu çözeltilerinde gözlenir.

Ayrıca Monokromatörün dalga boyunu tam olarak ayıramadığında az da olsa sapma görülür. Prizma, mercek ve filtrelerin yüzeyinde oluşan kaçak ışınlar da sapmalara neden olur. Aletsel sapmalarda daima düşük absorbans okuması gözlenir.

Analitik Uygulamalar

Kalitatif Analiz

Ultraviyole ve görünür olan spektrofotometri, kalitatif analizde sınırlı bir uygulamaya sahiptir. çünkü absorpsiyon maksimum ve minimumların sayısı oldukça sınırlıdır. Bu yüzden, kuşkuyla yer bırakmayacak biçimde kesin bir kalitatif analiz yapmak çoğu kez olanaksızdır.

Bir organik bileşiğin görünür ve ultraviyole bölgelerdeki bir absorpsiyon spektrumu kromofor olarak davranan belirli fonksiyonel grupların varlığını belirtmek için yararlıdır.

Örneğin; artan çözücü polarlığıyla küçük dalga boylarına kayan, 280-290 nm arasındaki zayıf bir absorpsiyon bandı, oldukça belirgin biçimde bir karbonil grubunun varlığını gösterir. Titreşimsel ince yapının belirtilerini taşıyan 260 nm civarındaki zayıf bir absorpsiyon bandı, bir aromatik halkanın varlığına kanıt oluşturur. Bir aromatik amin veya bir fenolik yapının varlığının doğrulanması, numuneyi içeren çözeltilerin spektrumlarıyla çizelgelerdeki, fenol ve anilin'in piklerinin karşılaştırılması yoluyla sağlanabilir

Kantitatif Analiz

Absorpsiyon spektroskopisi, kantitatif analiz için elverişli olan en yararlı ve en yaygın kullanılan araçlardan biridir. Spektrofotometrik ve fotometrik yöntemlerin önemli özellikleri şu hususları içerir:

- (1) hem organik hem de inorganik sistemlere yaygın uygulanabilirlik,
- (2) 10^{-4} M'dan 10^{-5} M'a kadar değişen tipik duyarlılık değerleri (bu sınır belirli modifikasyonlarla 10^{-6} - 10^{-7} M'a kadar indirilebilir),
- (3) orta-derecede seçicilik,
- (4) iyi bir doğruluk (tipik olarak % 1 ila % 3 arasında bağıl belirsizlik değerlerine rastlanırsa da özel önlemlerle hatalar binde birkaç düzeyine indirilebilir),
- (5) veri toplama kolaylığı ve elverişliliği

Absorplamayan Türlerin Tayini

Işın absorplamayan türlerle çok sayıda reaktif reaksiyon vererek ultraviyole veya görünür bölgede kuvvetle absorplayan ürünler oluştururlar. Bu tür reaktiflerin kantitatif analize başarıyla uygulanması, çoğu kez renk oluşturma reaksiyonunun hemen hemen tamamlanmaya zorlanmasını gerektirir. Burada dikkat çekilmesi gereken bir husus, renk oluşturma reaktiflerinin genellikle aynı zamanda geçiş metal iyonları gibi ışın absorplayan türlerin tayininde kullanılmasıdır; bu şekilde elde edilen ürünün molar absorptivitesi çoğu kez reaksiyona sokulmamış (başlangıçtaki) türün absorptivitesinden ondalık mertebeleri kadar yüksek olacaktır.

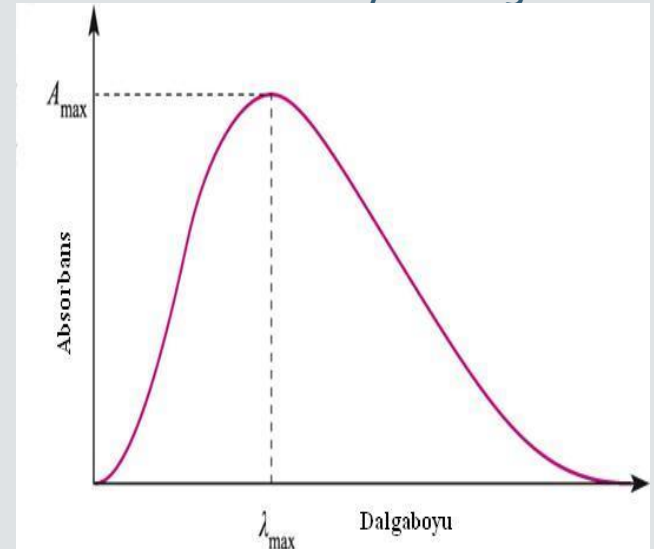
Çok sayıda kompleksleştirici madde, inorganik türlerin tayininde uygulama bulur. Bu alanda tipik inorganik reaktifler; demir, kobalt ve molibden için tiyosiyanat iyonu; titan, vanadyum ve krom için hidrojen peroksitin anyonu; bizmut, palladyum ve tellür için iyodür anyonudur. Daha da önem taşıyanlar, katyonlarla kararlı, renkli kompleksler oluşturan organik selatlaştırıcılardır. Bunlara örnek, demir tayini için o-fenantrolin, nikel için dimetilglioksim, bakır için dietilditiyokarbamat ve kurşun için difenilditiyokarbazon gibi ligandlar verilebilir.

İşlemlerle İlgili Ayrıntılar

Bir fotometrik veya spektrofotometrik analizde, ilk adımlar, çalışma koşullarının oluşturulmasına ve derişim ile absorbans arasında bir kalibrasyon eğrisinin hazırlanmasına dayanır.

Dalga Boyu Seçimi

Normal olarak spektrofotometrik absorbans ölçümleri, bir absorpsiyon bandına karşı gelen bir dalgaboyunda yapılır, çünkü birim derişim başına absorbans değişimi bu noktada en fazladır; bu şekilde maksimum duyarlılık sağlanmış olur. Buna ek olarak absorpsiyon eğrisi genellikle bu bölgede düzdür; bu koşullar altında Beer yasasına iyi bir uyum beklenebilir. Son olarak ölçümler, cihazın dalga boyu ayarının tam olarak tekrarlanmasındaki hatalardan gelebilecek belirsizliklere daha az duyarlıdır.



Absorbans Etkileyen Değişkenler

Bir maddenin absorpsiyon spektrumunu etkileyen başlıca değişkenler çözücünün cinsi, çözelti pH' ısı, sıcaklık, elektrolit derişimi ve bözucu maddelerin varlığıdır. Bu değişkenlerin etkileri bilinmelidir ve analiz koşulları öyle seçilmelidir ki, absorbans, bunların büyüklüklerindeki ufak ve kontrol edilmeyen değişmelerden ciddi olarak etkilenmesin.

Hücrelerin Temizlenmesi ve Kullanımı

Doğru spektrofotometrik analizlerde, birbirleriyle uyumlu, iyi-kalite absorpsiyon hücrelerinin kullanılması gerekir. Bu hücreler, çizilmeden, aşınmadan ve eskimeden gelebilecek farklılıkları belirlemek için düzenli olarak birbirlerine karşı kalibre edilmelidir. Aynı şekilde önemli olan bir diğer husus, uygun hücre temizleme ve kurutma tekniklerinin kullanımıdır. Ölçüm öncesi hücre yüzeyleri, spektroskopik saflıkta metanol emdirilmiş mercek silme kağıdıyla temizlenir. Kağıt bir hemostat ile tutulur; silme işlemi sonrası hücre yüzeylerindeki metanol buharlaştırılır. GB de cam UV bölgede ise kuvars hücre kullanılır.

Absorbans ile Derişim Arasındaki Bağıntının Tayini

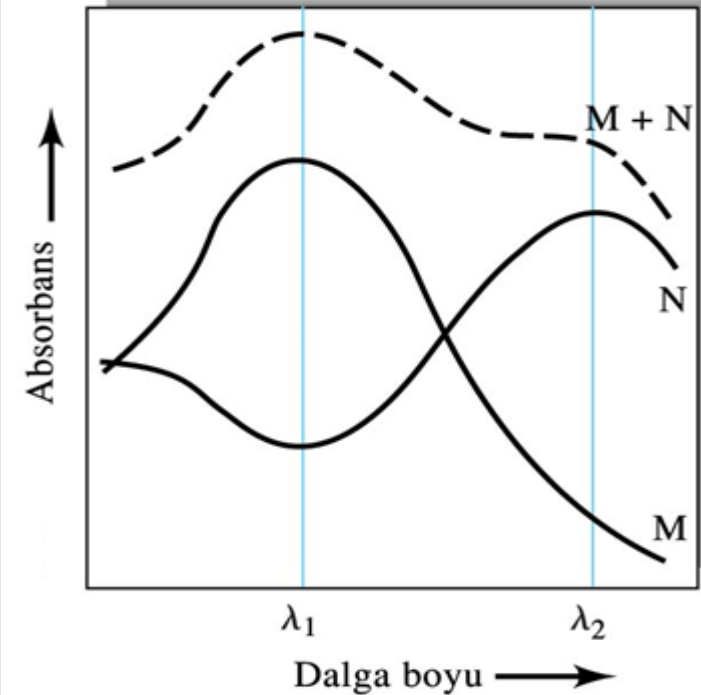
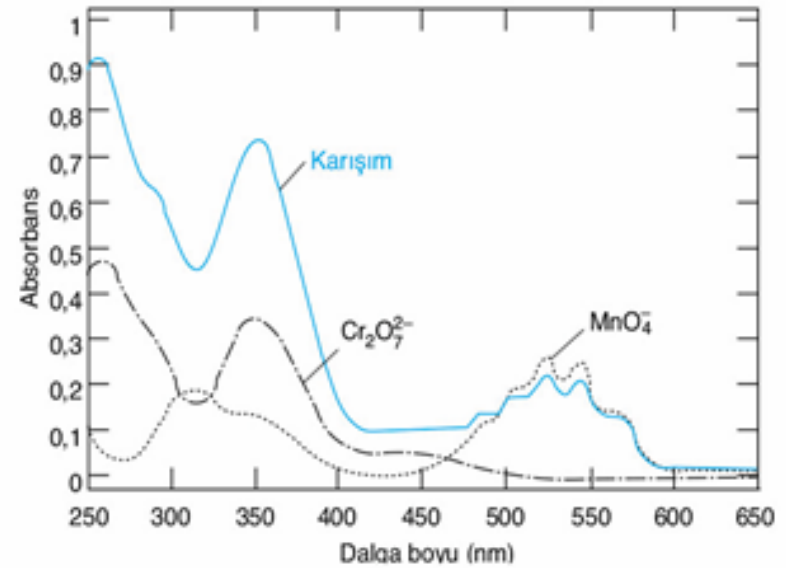
Analize uygun koşullara karar verdikten sonra, numunelerden" beklenen derişim aralığını içine alacak biçimde bir seri standart çözeltiden bir kalibrasyon eğrisi hazırlamak gerekir. Beer yasasına tam uygunluk varsayımıyla molar absorptiviteyi tayin etmek için tek bir standart kullanmak, ancak nadiren uygundur. Bir analizin sonuçları, molar absorptivite için verilen bir literatür değerine hiçbir zaman dayandırılmamalıdır.

Absorplayan Maddelerin Karışımlarının Analizi

Bir çözeltinin verilen bir dalga boyundaki toplam absorbansı, çözeltide var olan bileşenlerin bireysel absorbansları toplamına eşittir. Söz konusu bileşenlerin spektrumları çakışsa bile, bu bağıntı yardımıyla bir karışımın bileşenlerinin her birinin kantitatif tayini mümkün olur. Şekil 'de verilen M ve N; 'nin spektrumları incelendiğinde, karışımının absorbansının sadece bir bileşenden ileri geldiği hiçbir dalga boyunun bulunmadığı görülecektir; şu halde M ya da N'in tek bir ölçüm ile tayini imkansızdır. Ancak, karışımın λ' ve λ'' olarak seçilen iki dalga boyundaki absorbansları aşağıdaki gibi ifade edilebilir:

$$A_T' = \epsilon'_M b C_M + \epsilon'_N b C_N \quad \lambda' \text{ dalgaboyunda}$$

$$A_T'' = \epsilon''_M b C_M + \epsilon''_N b C_N \quad \lambda'' \text{ dalgaboyunda}$$

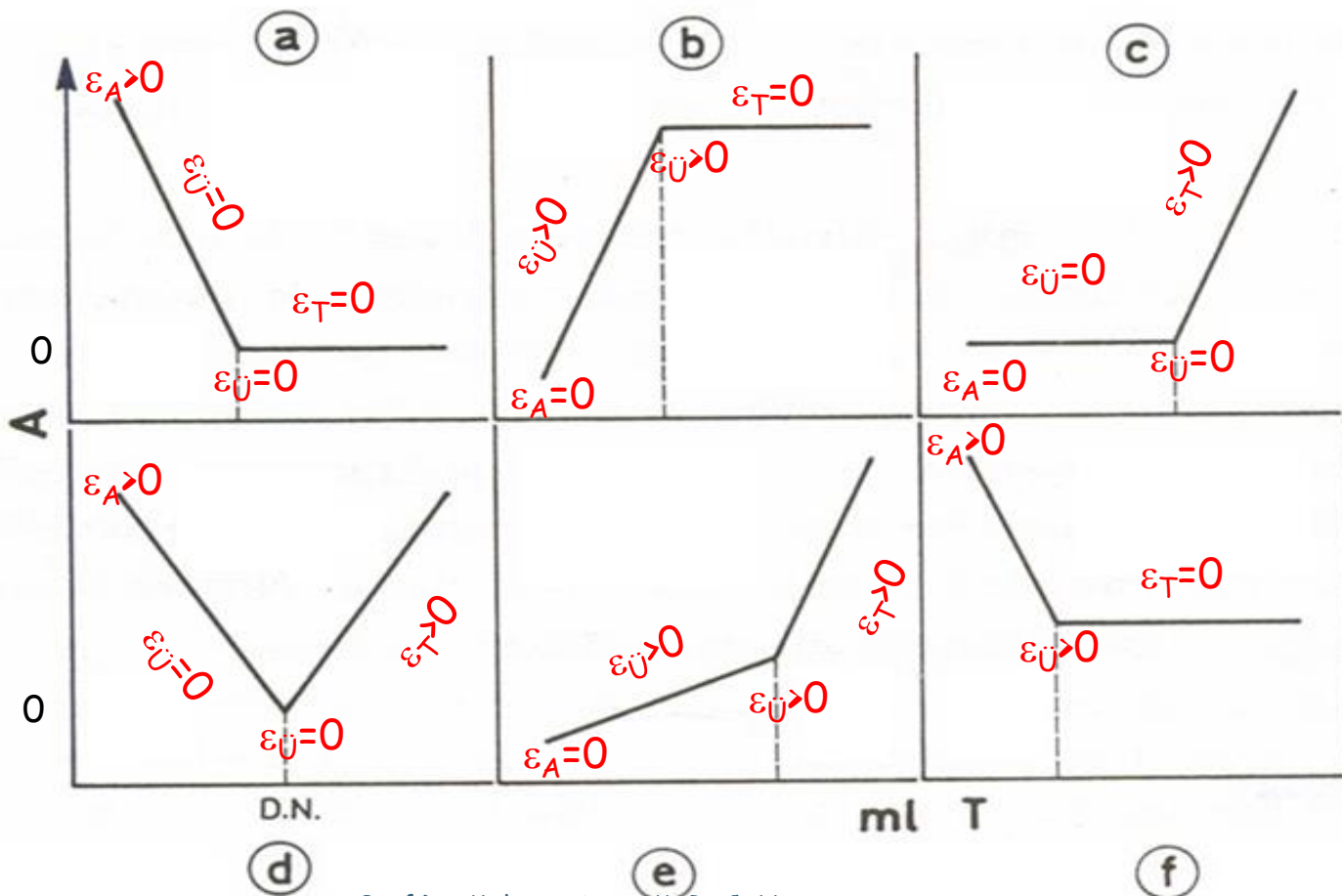


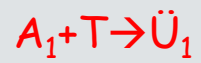
İki bileşenli bir karışımın (M + N) absorpsiyon spektrumu;

Spektrofotometrik Titrasyonlar

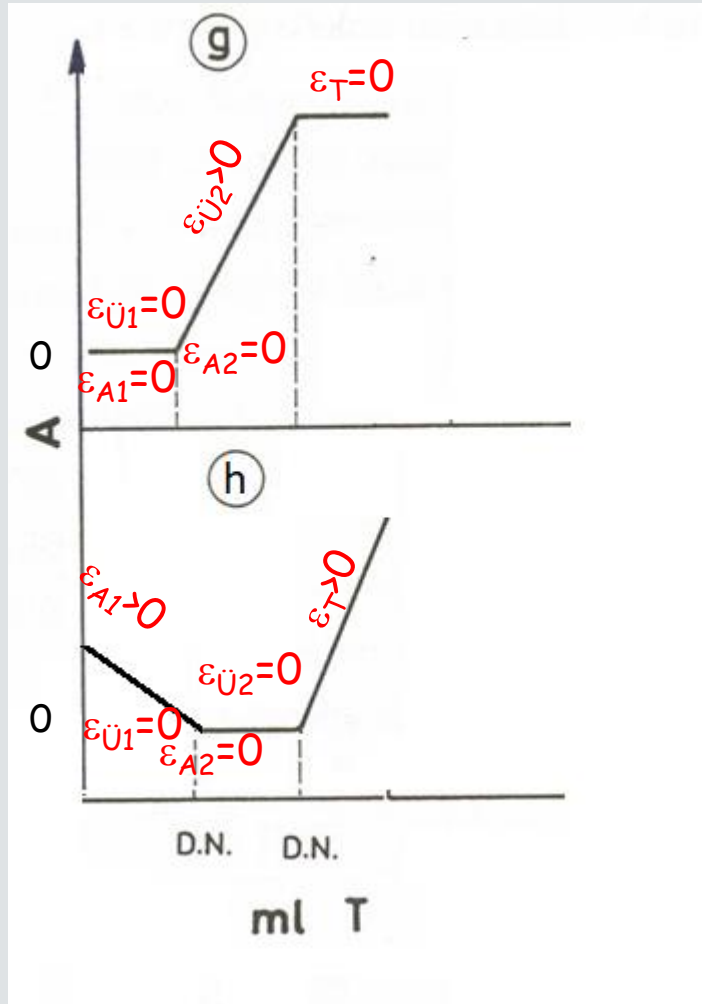
Daha seyreltik analit derişimlerinde, birden fazla ölçüm sonucunda kantitatif ölçümler yapılır. Tepkime tamlığının düşük olduğu çiftlerin titrasyonu için de uygundur.

$A+T \rightarrow Ü$ tepkimesi için Analitin, Titrantın ve Ürünün spektrofotometrik olarak aktif olduğu yani absorpsiyon yaptığı durumlarda titrasyon yapılır ve Dönüm noktası belirlenir.





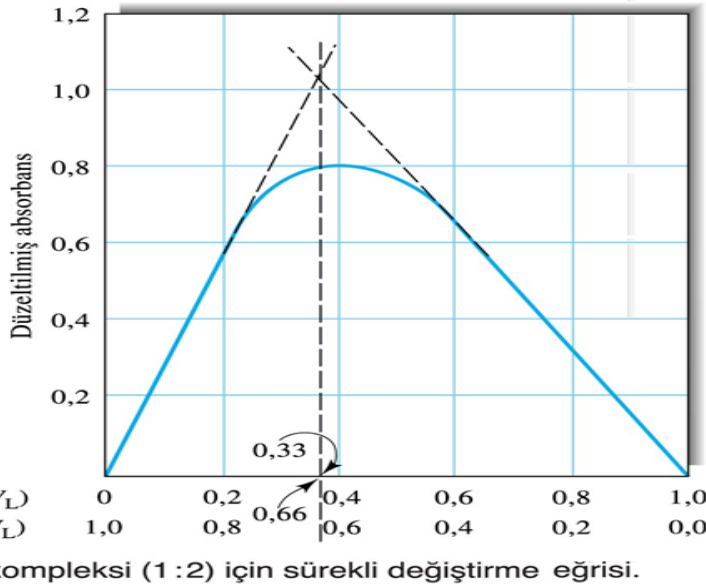
Önce A_1 analiti tepkimeye girmektedir



Komplekslerin Spektrofotometrik İncelenmesi

Sürekli değişme yöntemi (Job Yöntemi)

Spektrofotometrik ölçümlerle ışığı absorplayan bir geçiş metali iyonu kompleksindeki, metal / ligand oranı, yani kompleksin stokiyometrisi belirlenebilir. Metal iyonu ile ligand arasında tek bir kompleksin oluştuğunu ve seçilen dalgaboyunda sadece bu kompleksin ışığı absorpladığını düşünelim. Bu yöntemde ligand derişimi C_L ile metal iyonu derişiminin C_M toplamının, $C_T = C_L + C_M$ sabit tutulduğu bir dizi çözelti hazırlanır ve her bir çözeltiyle kompleksin absorbansı ölçülür. Bu Absorbans değerleri metal iyonunun veya ligandın mol kesrine X , karşı grafiğe geçirilir.



Elde edilen eğrilerin yükselen ve alçalan kısımların uzatılması ile oluşturulan iki doğru parçası kesiştirilir. Kesim noktasına karşı gelen mol kesirlerinin oranı, X_M/X_L kompleksin formülünde bulunan metal iyonu/ ligand oranını verir. Bu değer 0,5 ise ML, 0,33 ise ML₂ 0,25 ise ML₃ 0,20 ise ML₄ kompleksi söz konusudur. Elde edilen grafikte, özellikle stokiyometrik orana yakın olan yerlerde gözlenen doğrusallıktan sapmalar,

ML= M + L kompleks dengesinde, bir miktar kompleksin bozunmasından ve ışığı absorplayan ML türü yerine ışığı absorplamayan M ve L türlerinin oluşmasından kaynaklanır.

Bu sapma miktarının ölçülmesi ile kompleksin denge sabiti hesaplanabilir.

Çözelti	1	2	3	4	5	6
M (mM)	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
L(mM)	1,0	0,8	0,6	0,4	0,2	0

Metal iyonu/ ligand oranının bire eşit olduğu ML türü bir kompleks için elde edilen ve Şekilde görülen türden bir eğride herhangi bir mol kesri X değerinde ölçülen değeri ile doğru üzerinde bu noktaya karşı gelen teorik At değerinin oranı

$$\frac{Aö}{At} = \frac{[ML]d}{C}$$

$$[ML]d = \frac{Aö}{Ad} C$$

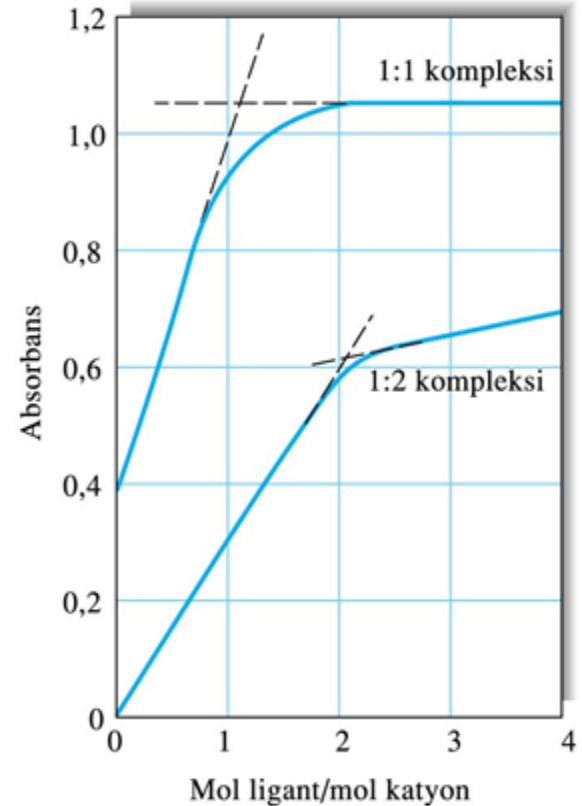
$$[M]d = C_M - [ML]d \quad [L]d = C_L - [ML]d$$

$$K = \frac{[ML]d}{[M]d [L]d}$$

eşitliği ile belirlenir. Burada C değeri için metal iyonu veya ligandın hangisi küçükse ona ait değerler kullanılır. Bunun nedeni kompleksin ancak ortamda daha az bulunan tür kadar oluşabilmesidir.

Mol oranı yöntemi :

Bu yöntemde, ligand derişiminin değıştirildiğı ve metal iyonu derişiminin sabit tutulduğı bir dizi çözelti hazırlanır. Bu çözeltilerin her biri ile ışığı sadece kompleksin absorplayacağı dalgaboyunda absorbans ölçölür. Bu değerler C_L/C_M oranına karşı grafiğı geçirildiğinde Şekilde görülen ve titrasyon grafiğıne benzeyen bir grafik elde edilir. Bu eğride doğrusal kısımlar birbirine doğru uzatılarak kesıştirilir. Kesim noktasındaki C_L/C_M oranı kompleksteki stokiyometrik orana eşittir. Kesim noktası civarındaki bir derişimde



1:1 ve 1:2 kompleksleri için mol oranı grafikleri.

Moleküler Lüminesans Spektroskopisi

(Floresans, Fosforesans, Kemilüminesans)

Çalışma ilkesi: Bu yöntemlerin her birinde, analit molekülleri, emisyon (floresans, fosforesans ve kemilüminesans) spektrumları kalitatif veya kantitatif bilgiler sağlayacak şekilde uyarılır.

Floresans ve fosforesans, uyarılmanın fotonların absorpsiyonu ile olması bakımından benzerdirler. Bunun bir sonucu olarak, bu iki olay, sıklıkla daha genel bir terim olan fotolüminesans ile ifade edilir. Sonradan görüleceği gibi, floresans, floresanstan sorumlu elektronik enerji aktarımının elektronun spininde bir değişiklik oluşturmaması ile fosforesanstan ayrılır. Bunun bir sonucu olarak, floresans hemen yok olan ($<10^{-5}$ s) bir lüminesans olup, kısa ömürlüdür. Buna karşılık fosforesans emisyonları ile ilişkili elektron spinindeki bir değişme, ışınlamanın bitmesinden sonra kolayca tespit edilebilir bir süre kadar, genellikle birkaç saniye veya daha uzun, ışımanın sürmesine sebep olur. Bir çok durumda, floresans veya fosforesans olarak foto lüminesans emisyonu, onu uyarmak için kullanılan ışımanınkinden daha uzun dalga boyundadır.

■ Lüminesansın üçüncü tipi olan kemilüminesans, bir kimyasal reaksiyon sonucu oluşan uyarılmış bir türün emisyon spektrumuna dayanır. Bazı durumlarda, uyarılmış tür, analit ve uygun bir reaktif (ozon veya hidrojen peroksit gibi kuvvetli bir yükseltgen) arasındaki bir reaksiyonun ürünüdür. Bu durumda sonuç, analitin kendisinden çok, analitin veya reaktifin yükseltgenme ürününün karakteristik bir spektrumudur. Diğer durumlarda, analit kemilüminesans reaksiyonunda doğrudan yer almaz; bunun yerine, analitin bir kemilüminesans reaksiyonuna olan yavaşlatıcı veya katalitik etkisi analitik parametre olarak iş görür. Fotolüminesans veya kemilüminesansın şiddetinin ölçümü, eser miktarlardaki önemli bazı inorganik veya organik türün kantitatif tayinini mümkün kılar. Günümüzde, florimetrik yöntemlerin sayısı, fosforesans ve kemilüminesans yöntemlerinin uygulamalarının sayısından önemli ölçüde daha fazladır.

$$\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2^* + \text{O}_2$$

■ $\text{NO}_2^* \rightarrow \text{NO}_2 + h \lambda$ (600 - 2800 nm)

FLORESANS VE FOSFORESANS

Floresans basit veya karmaşık gaz, sıvı ve katı kimyasal sistemlerde meydana gelir. Floresansın en basit tipi, seyreltik atomik buharların gösterdiği floresanstır. Örneğin, buhar halindeki sodyum atomlarının 3s elektronları, 589,6 ve 589 nm lik dalga boylarındaki ışınların absorpsiyonu ile 3p enerji seviyesine uyarılabilir. 10^{-5} - 10^{-8} s sonra, elektronlar temel duruma geri döner ve her yöne doğru, aynı iki dalga boyunda ışın yayar. Frekansta değişiklik olmaksızın absorplanan ışının yeniden yayılmasını kapsayan floresansın bu tipi *rezonans ışıması* veya *rezonans floresansı* olarak bilinir.

Birçok moleküler tür, rezonans floresansı da gösterir. Bununla beraber çok sık olarak, moleküler floresans veya fosforesans banları rezonans çizgisinden daha uzun dalga boylarında merkezlenmiş olarak bulunur. Bu uzun dalga boylarına veya düşük enerjilere *kayma stokes kayması* olarak ifade edilir.

Uyarılmış elektronik; halin enerji kaybetmesi, fosforesans yoluyla da olabilir. Triplet bir halde sistemler arası geçişten, sonra, iç veya dış dönüşüm veya fosforesans ile biraz daha sönüm olabilir. Bir triplet $\rightarrow$ singlet geçişi singlet $\rightarrow$ singlet dönüşümüne göre çok daha az mümkündür; bu nedenle, uyarılmış triplet halin ortalama ömrü, emisyonu göre 10^{-4} s' den 10s' ye veya daha fazla süreye kadar olabilir. Böylece, böyle bir geçişten kaynaklanan emisyon, ışınlanma kesildikten sonra biraz daha sürebilir.

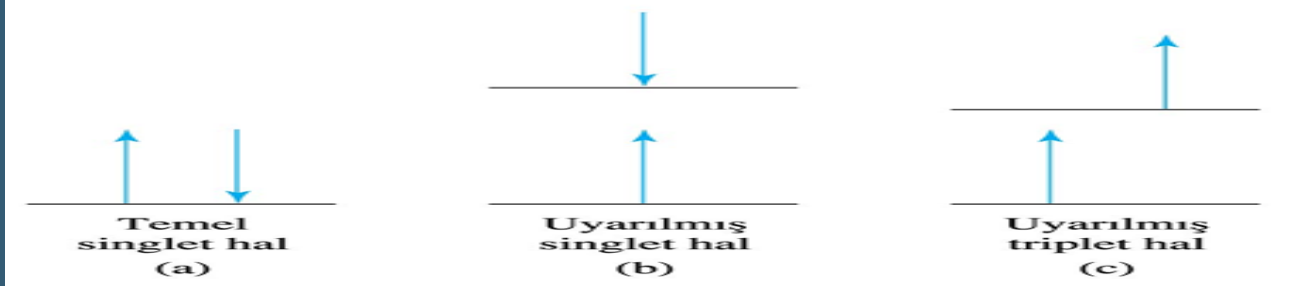
Elektron Spini

Pauli dışarlama prensibi, bir atomdaki iki elektron için dört kuantum sayısının hepsinin birden aynı olamayacağını belirtir. Bu sınırlama, bir orbitalde iki elektrondan daha fazla elektron bulunmamasını ve ayrıca iki elektronun da zıt spinli olmasını gerektirir. Bu şartlar altında, spinler eşleşmiştir. Spin eşleşmesi sebebiyle, moleküllerin çoğu net manyetik alan göstermez ve bu yüzden *diamanyetik* olarak adlandırılır. Yani bunlar, durgun manyetik alan tarafından ne çekilir ne de itilirler. Buna karşılık, eşleşmemiş elektronlar içeren serbest radikallerin bir manyetik momenti vardır ve bunun sonucu olarak bir manyetik alan tarafından çekilir. Bu yüzden serbest radikaller *paramanyetik* olarak adlandırılır.

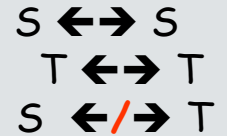
Singlet/ Triplet uyarılmış Haller

Her bir molekülün elektron spinlerinin eşleşmiş olduğu bir moleküler *elektronik* hal; bir *singlet* hal olarak adlandırılır ve molekül bir manyetik alana maruz bırakıldığında elektronik enerji seviyelerinde hiçbir yarıma meydana gelmez. Diğer taraftan, bir serbest radikal için temel hal bir *dublet* halidir. Çünkü, tek elektronun bir manyetik alan içinde, sisteme çok az farklı enerjilerde katkı yapan iki yönlenebilir. Bu iki yönlenebilirlik kabul edilebilir.

Bir molekülün bir çift elektronundan biri daha yüksek bir enerji seviyesine uyarılırsa ya bir *singlet* ya da bir *triplet* hal meydana gelir. Uyarılmış *singlet* halde, uyarılmış elektronun spinini hala temel haldeki elektron ile eşleşmiş durumda, bununla beraber, *triplet* halde, iki elektronun spinleri eşleşmemiş durumda ve böylece paralel durumdadırlar.

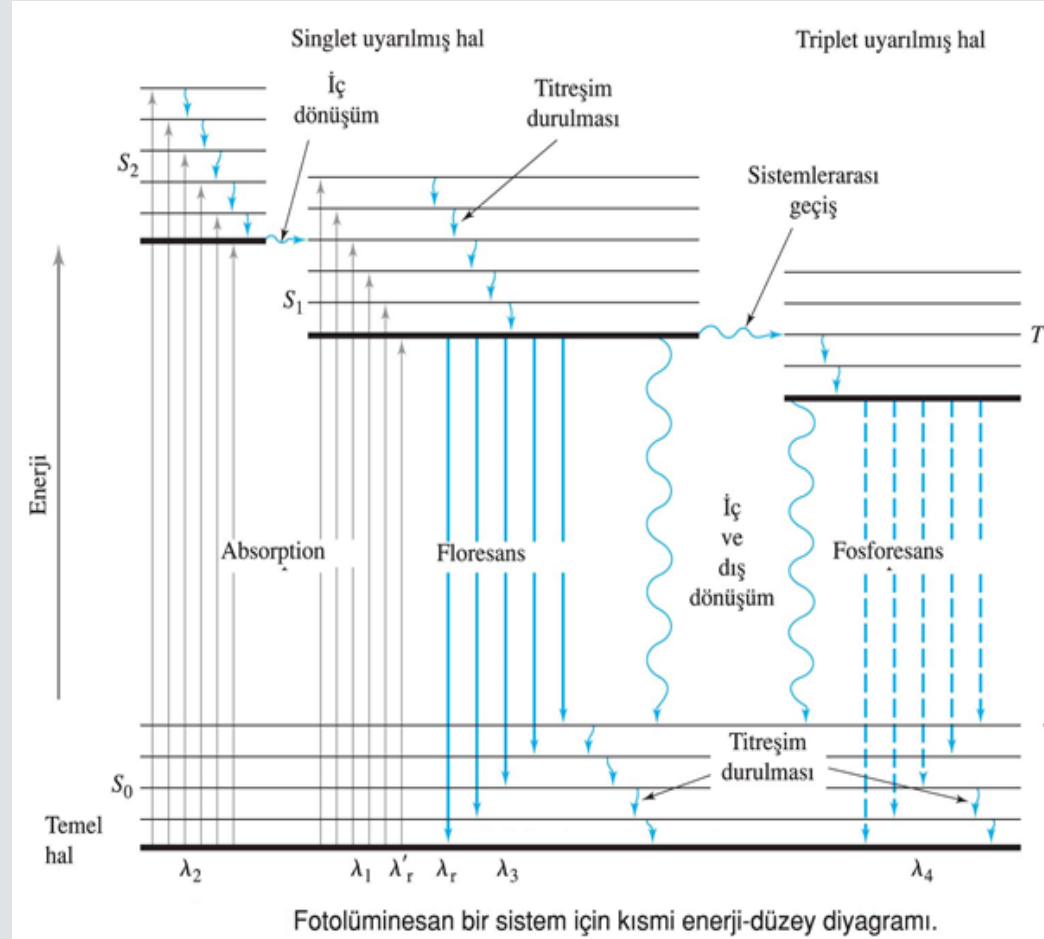


Seçim Kuralları



Uyarılmış *triplet* haldeki bir molekülün özellikleri, uyarılmış *singlet* halindeki önemli derecede farklıdır. Örneğin, bir molekül *triplet* halde paramanyetik iken, *singlet* halde diamanyettir. Bununla beraber, daha da önemlisi, elektronun halindeki bir değişmeyi de kapsayan, *singlet* *triplet* geçişinin, karşı gelen, *singlet* *singlet* geçişine göre önemli derecede daha az mümkün olması gerçeğidir. Bunun sonucu olarak uyarılmış *triplet* halinin ortalama ömrü 10^{-4} s den birkaç saniyeye kadar uzayabilir. Bir uyarılmış *singlet* halin ortalama ömrü ise 10^{-5} 10^{-8} s kadardır. Ayrıca, temel haldeki bir molekülün ışınla, bir uyarılmış *triplet* hale uyarılması, düşük olasılığa sahiptir ve bu işlem sonucu oluşan absorpsiyon piklerinin şiddeti, benzer şekilde *singlet*-*singlet* geçişine karşı gelenlerinkinden bir kaç kat ondalık mertebesi daha düşüktür. Bazı moleküllerin, bir uyarılmış *singlet* halinden bir uyarılmış *triplet* "hale geçebilmesiyle fosforesans oluşur.

En alttaki koyu yatay çizgi, normal olarak singlet haldeki molekülün temel hal enerjisini göstermekte olup, S_0 ile gösterilmiştir. Oda sıcaklığında, bu hal, bir çözeltideki moleküllerin hemen hemen tamamının enerjisini gösterir. En üstteki koyu çizgiler, üç uyarılmış elektronik halin temel titreşim halleri için enerji seviyelerini göstermektedir. Soldaki iki çizgi, birinci (S_1) ve ikinci (S_2) elektronik singlet hallerini gösterir. Sağdaki tek çizgi (T_1) birinci elektronik triplet halinin enerjisini gösterir. Normal olarak, birinci uyarılmış triplet halin enerjisi, karşı gelen singlet halin enerjisinden daha düşüktür.



Daha ince yatay çizgilerle gösterilen çok sayıdaki titreşim enerji seviyesi, dört elektronik halin her biri ile ilişkilidir. Bu molekülün uyarılması, biri uzun dalga boyunda ($S_0 \rightarrow S_1$) ve ikincisi de daha kısa dalga boyu ($S_0 \rightarrow S_2$) civarında merkezlenmiş iki ışın bandının absorpsiyonu ile meydana gelebilir. Uyarılma işleminin, molekülün çok sayıda uyarılmış titreşim halinden herhangi birine dönüşü ile sonuçlandığına dikkat ediniz. Triplet hale doğrudan uyarılma da gösterilmemiştir. Çünkü bu işlem, multiplisitede bir değişmeyi gerektirir ve önceden de bahsedildiği gibi bu geçişin olma olasılığı düşüktür bu tip düşük olasılıkla bir geçişe yasaklanmış denir.

- **Absorpsiyon ve Emisyon Hızları**

- Bir ışın fotonunun absorplanma hızı çok büyüktür. Bu işlem 10^{-14} - 10^{-15} s mertebesinde tamamlanır. Diğer taraftan, floresans emisyonu önemli derecede daha yavaş hızda oluşur. Burada, uyarılmış halin ömrü, uyarılma işlemine karşılık gelen absorpsiyon pikinin molar absorptivitesi ile ters orantılıdır. Bu nedenle, 10^3 - 10^5 aralığındaki molar absorptiviteler için uyarılmış hallerin ömrü 10^{-7} - 10^{-9} s'dir. Geçiş olasılığının daha küçük olduğu zayıf absorplayıcı sistemler için ömür, 10^{-6} - 10^{-8} s kadar uzun olabilir. Önceden de belirttiğimiz gibi, tripletten singlete geçişin ortalama hızı, buna karşılık gelen singlet-singlet geçişinkinden daha azdır. Bu nedenle, Fosforesans emisyonu 10^{-4} - 10 s veya daha fazla bir süre gerektirir.
- Uyarılmış bir molekül temel haline birkaç mekanik basamağın bir birleşimi yoluyla dönebilir. Şekil'de düz düşey okların gösterdiği gibi, bu basamakların ikisi, bir ışın fotonunun yayımını içeren floresans ve fosforesanstır. Dalgalı oklarla gösterilen diğer sönüm basamakları ışımasız olaylardır. Temel hale geçişte en tercih edilen yol, uyarılmış halin ömrünü en az yapan yoldur. Bu yüzden, ışımasız geçişlere göre floresans ile sönüm hızlı ise, bir emisyon gözlenir. Diğer taraftan, eğer bir ışımasız yol daha büyük hız sabitine sahipse, floresans ya yoktur ya da çok düşük şiddettedir.
- Titreşimsel Durulma
- Şekilde görüldüğü gibi, elektronik uyarılma sırasında bir molekül birçok titreşim seviyesinden herhangi birine uyarılabilir. Bununla beraber, çözeltide, aşırı titreşim enerjisi, uyarılmış türlerin molekülleri ile çözücü molekülleri arasındaki çarpışmalar sonucu hemen kaybedilir; sonuç, bir enerji aktarımı ve çözücü sıcaklığındaki çok az bir artıştır. Titreşim enerji seviyeleri bakımından uyarılmış bir molekülün ortalama ömrü 10^{-12} s veya daha az olup, bu süre elektronik olarak uyarılmış bir halin ortalama ömründen önemli derecede daha kısa olduğundan, durulma işlemi çok etkilidir. Sonuç olarak, çözeltiden floresans olduğu zaman, bu floresans daima uyarılmış bir elektronik halin en düşük titreşim seviyesinden bir geçiş ile ilgilidir. Bununla beraber, elektron, temel halin titreşim seviyelerinden herhangi birine dönebileceği için, birbirine yakın birçok pik oluşur. Daha sonra, daha fazla titreşimsel durulma ile elektron, hızla temel elektronik halin en düşük titreşim seviyesine dönecektir.

- İç Dönüşüm
- İç dönüşüm terimi, bir molekülün, ışın yaymadan daha düşük bir elektronik enerji seviyesine geçmesi ile ilgili molekül içi olayları ifade eder. Bu olaylar, ne tam olarak tanımlanmış ne de tam olarak anlaşılmıştır; fakat bağıl olarak çok az bileşiğin floresans göstermesi bunların genellikle çok etkili olduklarının açık göstergesidir.
- Dış Dönüşüm
- Uyarılmış bir elektronik halin sönümlenmesi, uyarılmış molekül ve çözücü veya diğer çözünenler arasındaki etkileşimi ve enerji aktarılmasını içerebilir. Bu olaylara topluca dış dönüşüm veya çarpışma ile sönüm denir. Dış dönüşüm için delil, çözücünün floresans şiddeti üzerindeki, kuvvetli etkisini içerir; ayrıca tanecilikler arasındaki çarpışma sayısını azaltan koşullar (düşük sıcaklık ve yüksek viskozite) genellikle floresansı azaltır.
- Dış ve iç dönüşümler, fosforesans ile o kadar başarılı bir, şekilde rekabet ederler ki, normal olarak bu tür "emisyon", sadece düşük sıcaklıklarda; çok viskoz ortamlarda veya katı yüzeyle absorplanmış moleküllerde gözlenir.
- Sistemler Arası Geçiş
- Sistemler arası, geçiş, uyarılmış bir elektronun spininin ters döndüğü bir olaydır ve molekülün multiplisitesinde bir değişme olur.
- iç dönüşümde olduğu gibi, eğer iki halin titreşim seviyeleri, örtüşürse/bu geçişin olasılığı artar. Şekil de gösterilen singlet/triplet geçişi buna bir örnektir; burada, en düşük singlet titreşim seviyesi, daha yüksek triplet titreşim seviyelerinin biri ile örtüşmektedir ve böylece spin halinde bir değişme daha muhtemeldir. Sistemler arası geçiş, iyot veya brom gibi ağır atomları içeren moleküllerde çok yaygındır.

Floresans ve Fosforesansı Etkileyen Değişkenler

Bir maddenin luminesans yapıp yapmayacağına, hem moleküler yapı hem de kimyasal çevre etki eder; luminesans olurken bu faktörler, emisyon şiddetini de belirler.

Kuantum Verimi

Floresans veya fosforesans için kuantum verimi veya kuantum verimi oranı basit olarak luminesans yapan moleküllerin sayısının toplam uyarılmış molekül sayısına oranıdır. Floresein gibi oldukça floresans bir molekül için bazı şartlar altındaki kuantum verimi bire yaklaşıp. Önemli derecede floresans yapmayan kimyasal türler sifıra yakın verimlere sahiptir.

$$\Phi = \frac{k_f}{k_f + k_s + k_{dd} + k_{id} + k_{öa} + k_a}$$

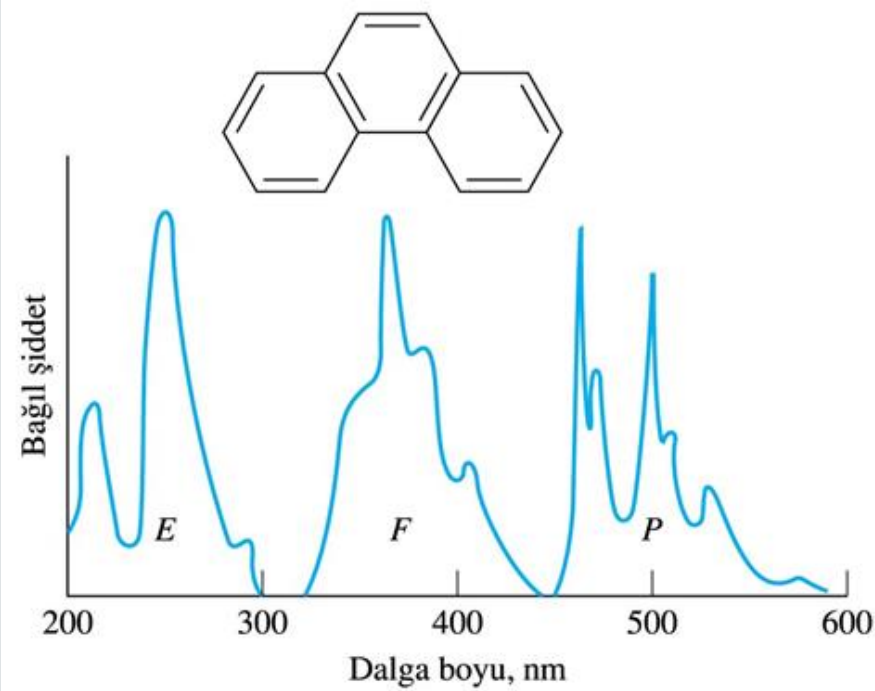
k_f = floresans	bağıl hız sabiti
k_s = sistemler arası geçiş	" "
k_{dd} = dış dönüşüm	" "
k_{id} = iç dönüşüm	" "
$k_{öa}$ = ön ayrışma	" "
k_a = ayrışma	" "

Floresansta 250 nm'den daha küçük dalga boylarındaki ultraviyole ışınların absorpsiyonun sonucu floresansın nadiren olduğunu bilmek önemlidir. Çünkü, bu tür ışımalar, önayrışma ve ayrışma ile uyarılmış halin sönümüne sebep olmaya yetecek kadar enerjilidir. Örneğin, 200 nm'lik bir ışın yaklaşık 140 kcal/mol'e karşılık gelir; birçok organik molekül bu büyüklükteki enerjiler ile kopartılabilecek bazı bağlara sahiptir. Sonuç olarak, $\sigma \rightarrow \sigma^*$ geçişi sebebiyle olan floresans nadiren gözlenir; bunun yerine, böyle emisyon, daha az enerjili

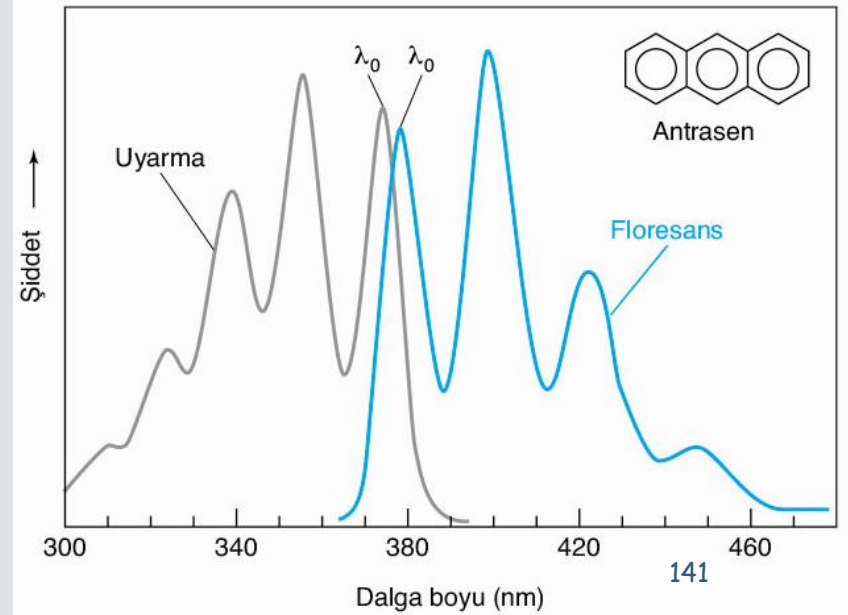
$\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişleri ile sınırlıdır.

- Kuantum Verimi ve Geçiş Tipi
- Floresansın en düşük enerjili geçişi $\pi \rightarrow \pi^*$ tipi olan bileşiklerde, en düşük enerjili geçişi $n \rightarrow \pi^*$ tipi olan bileşiklerden daha fazla olduğu gözlenmiştir; yani, $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi için kuantum verimi daha büyüktür. $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi ile ilgili olan daha büyük kuantum verimi iki yolla gerçekleşebilir. Birincisi, bir $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişin molar absorpsiyon katsayısının normal olarak bir $n \rightarrow \pi^*$ geçişininkinden 100 ile 1000 kat daha büyük olmasıdır. Bu büyüklük her iki yöndeki geçiş olasılığının bir ölçüsünü gösterir. Böylece, $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi ile ilgili ömür daha kısa (bir $n \rightarrow \pi^*$ geçişi için olan $10^{-5} - 10^{-7}$ s ile karşılaştırıldığında $10^{-7} - 10^{-9}$ s kadar) ve Eşitlik 1'deki k_f daha büyüktür.
- Floresans ve Yapı
- En şiddetli ve en faydalı floresans, düşük enerjili $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine sahip aromatik fonksiyonel grupları içeren bileşiklerde görülür. Alifatik ve alisiklik karbonil grupların veya fazla sayıda konjüge çift bağlı yapıları içeren bileşikler de floresans gösterebilir, ancak bunların sayısı aromatik sistemlerin sayısı ile karşılaştırıldığında daha azdır.
- Derişim etkisi
- Floresans şiddeti F , düşük derişimlerde derişim ile orantılıdır.
- $F = KC$
- Yüksek derişimlerde kendi kendine sönmü ve kendi kendine absorpsiyon nedeniyle negatif sapma gösterir.

Bir uyarma spektrumu, uyarma dalgaboyu değiştirilirken, sabit dalgaboyunda lüminesansın ölçülmesiyle elde edilir. (aynı şartlarda elde edilen absorpsiyon spektrumu ile aynıdır). Floresans ve fosforesans spektrumları dalgaboyunun bir fonksiyonu olarak emisyon şiddeti kaydedilirken sabit dalgaboyunda uyarılmayı kapsar. Fotolüminesans genellikle uyarma dalgaboyundan daha uzun dalgaboylarında olur. Ayrıca fosforesans bantları floresans bantlarından daha uzun dalgaboylarında olur. Çünkü triplet uyarılmış enerji seviyesi genelde singlet uyarılmış enerji seviyesinden daha düşük enerjilidir.



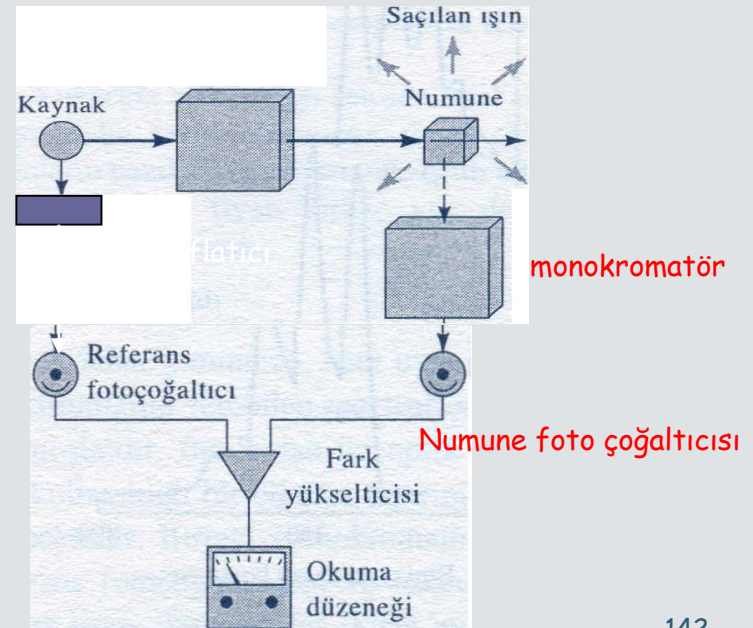
Fenantren için spektrumlar:
E, uyarma; F, floresans; P, fosforesans



FLORESANS VE FOSFORESANS ÖLÇÜMÜ İÇİN CİHAZLAR

Fotoluminesans ölçülmesi için kullanılan cihazların çeşitli bileşenleri, ultraviyole görünür bölge fotometreleri veya spektrofotometrelerinde bulunanlarla benzerdir. Şekilde florimetreler ve spektrofluorometrelerdeki bu bileşenlerin tipik bir dizilişi görülmektedir. Hemen hemen bütün floresans cihazlarında güç kaynağındaki dalgalanmaları dengelemek (etkisini gidermek) için çift-ışınlı optik sistem kullanılır. Numuneden gelen ışın, önce floresans uyaraçak ışınları geçiren fakat floresans emisyonunun dalga boyundaki ışınları dışarıda tutan veya sınırlandıran bir uyarılma filtresinden veya bir monokromatörden geçer. Floresans numuneden bütün yönlerde doğru olur, fakat en uygun şekilde floresans uyarma ışınına dik açıdan gözlenir; diğer açılarda çözeltiden ve hücre duvarlarından oluşan saçılma, şiddet ölçümünde büyük hatalara sebep olabilir. Yayılan ışın, ölçme için floresansı ayıran ikinci bir filtreden veya monokromatörden geçtikten sonra bir dedektöre ulaşır. Referans ışın demeti ise, ışığın gücünü yaklaşık olarak floresans ışınlarına azaltan bir azaltıcıdan geçer (güç azaltılması ekseriya 100 kat veya daha fazladır). Referans ve numune fotoçoğaltıcı tüplerden gelen sinyaller, sonra çıktıyı bir metreya veya kaydedici ile gösteren bir fark yükselticisine gönderilir.

Işık Kaynakları; Filtreli florometreler için en yaygın kullanılan kaynak, erimiş silika pencere, düşük basınçlı Civa buhar lambasıdır. Bu kaynak, 254, 302, 313, 546, 578,691 ve 773 nm'deki uyarma floresansında faydalı çizgiler meydana getirir. Herbir çizgi, uygun absorpsiyon veya girişim filtreleri ile diğerlerinden ayrılabilir. Floresans yapan birçok bileşikte, floresans çeşitli dalga boylarıyla sağlanabildiğinden, cıvanın en azından bir çizgisi normal olarak bu iş için uygun olur.



- Filtreler ve Monokromatörler
- Hem uyarma demetinin hem de oluşan floresans ışınının dalga boyunun seçilmesi için, florometrelerde girişim ve absorpsiyon filtrelerinin her ikisi de kullanılmıştır. Spektroflorometrelerin çoğu, en az bir ve bazen iki optik ağı monokromatör ile donatılmıştır.
- Dedektörler
- Tipik lüminesans sinyali düşük şiddetlidir; ölçülebilmeleri için yükseltilmeleri gerekir. Duyarlı floresans cihazlarda fotoçogaltıcı tüpler en yaygın kullanılan dedektörlerdir. Bunlar, genellikle, artırılmış sinyal/gürültü oranları elde etmek için foton sayım modunda çalıştırılırlar. Sinyal/gürültü oranlarını artırmak için bazen dedektörlerin soğutulması da gerekir.
- Hücreler ve Hücre Bölmeleri
- Floresans ölçmeleri için cam veya silisden yapılmış hem silindirik hem de dikdörtgen prizması şeklindeki hücreler kullanılır.
- Fosforesans ölçümünde florometrelere uyarma ile fosferansın aralıklı olarak ölçülmesini sağlayacak düzenek eklenir. Fosforimetre ile florometre arasındaki fark budur.

• Analitik Uygulamaları

- Floresans ve fosforesans yöntemleri absorbanza dayalı spektrofotometrik ölçümlerden daha düşük derişim aralıklarına uygulanabilir. Yüksek duyarlık ışık kaynağının gücünü artırmak suretiyle sağlanabilir. Ancak fotolüminesans yöntemlerinin kesinlik ve doğruluğu absorpsiyona dayalı spektrofotometrik yöntemlerden daha düşüktür.
- Floresans oluşturan kompleks oluşturarak metal iyonlarının emisyonu ölçülebilir.
- Florometrik analizin organik ve biyokimyasal türlere çok sayıda uygulaması vardır. Florometrenin en önemli uygulamaları, gıda ürünleri, ilaç, klinik numuneler ve doğal ürünlerin analizidir.
- Fosforesans ve floresans yöntemleri birbirlerini tamamlama eğilimindedirler. çünkü, kuvvetli floresans yapan bileşikler zayıf fosforesans, kuvvetli fosforesans yapan bileşikler de zayıf floresans yaparlar. Örneğin, bitişik halkalı aromatik hidrokarbonlar arasında, halojenler veya sülfür gibi daha ağır atomları içerenler, genellikle kuvvetli olarak fosforesans yaparlar; diğer taraftan, ağır atom içermeyen aynı tip bileşikler fosforesanstan daha çok floresans yapma eğilimindedir.
- Fosforimetri, nükleik asitler, amino asitler; pirin ve pirimidin, enzimler, petrol hidrokarbonları ve pestisitler gibi maddeleri de kapsayan çok çeşitli organik ve biyokimyasal türlerin tayini için kullanılmıştır. Bununla beraber, bu yöntem, florometri kadar yaygın kullanım alanı bulmamıştır. Bunun sebebi, düşük sıcaklıklara ihtiyaç duyulması ve fosforesans ölçmelerindeki daha zayıf kesinlik olabilir. Diğer taraftan, fosforesans işlemlerinin potansiyel olarak daha yüksek seçiciliği cezbedicidir. Davranıştaki bu farkın sebebi, etkili fosforesansın uyarılmış triplet haldeki molekül sayısını artırmak için hızlı sistemler arası geçişe ihtiyaç duyması, dolayısıyla uyarılmış singlet derişimini ve böylece de fosforesans şiddetini azaltmasıdır.

- **Gözlenebilme sınırı:** Lüminesans yöntemlerinin en cezbedici özelliklerinden birisi, absorpsiyon spektroskopide karşılaşılan bir ile üç ondalık mertebesinden daha küçük gözlenebilme sınırları sağlayan kendilerine özgü duyarlılıklarıdır. pik gözlenebilme sınırları milyarda bir (ppb) mertebesinde. Fotolüminesans yöntemlerin diğer bir üstünlüğü, onların geniş doğrusal derişim aralığı olup, bu da genellikle absorpsiyon yöntemleriyle karşılaşılanlardan önemli derecede daha büyüktür. Yüksek duyarlılıkları sebebiyle, kantitatif lüminesans yöntemleri, sıklıkla numune matriksinden kaynaklanan ciddi girişim etkilerine maruz kalırlar. Bu sebepten dolayı, lüminesans ölçmeleri genellikle çok iyi kromatografik ve elektroforez ayırma teknikleri ile birlikte kullanılır. Floresans dedektörler, sıvı kromatografi ve kapiler elektroforez için dedektör olarak, fevkalade duyarlılıkları sebebiyle, özellikle değerlidir.
- Genel olarak, lüminesans yöntemleri, kantitatif analizde absorpsiyon yöntemlerinden daha az uygulanır. Çünkü, ultraviyole/görünür ışını absorplayan türler, spektrumun bu bölgesinde ışının absorpsiyonu sonucu oluşan fotolüminesans gösterenlerden çok daha fazladır.

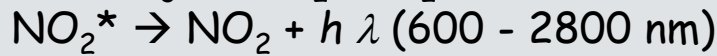
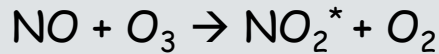
• KEMİLÜMINESANS

- Kemilüminesansın analitik kimyaya uygulanması bağl olarak son yıllarda gelişmiştir. Kemilüminesans oluşturan kimyasal reaksiyonların sayısı azdır ve bu yüzden işlem bağl olarak az sayıdaki tür ile sınırlıdır. Ancak, kemilüminesans vermek üzere reaksiyona giren bileşiklerin bazıları önemli bileşikleridir. Bu nedenle, yüksek seçicilik, basitlik ve yöntemin aşırı duyarlılığı onun kullanımının son yıllarda artmasına yol açmıştır.
- Kemilüminesans Olayı
- Bir kimyasal reaksiyon, temel haline dönerken, ışık yayan veya enerjisini daha sonra emisyon yapacak başka bir türe aktaran, elektronik olarak uyarılmış bir tür verdiği zaman kemilüminesans meydana gelir. Kemilüminesans reaksiyonlarına çok sayıda biyolojik sistemde rastlanır ve bu olaya genellikle *biyolüminesans* adı verilir. Biyolüminesans gösteren türler için örnekler, ateşböceği, deniz menekşesi ve bazı deniz anası bakteriler, tek hücreli hayvanlar ve kabuklu hayvanlardır. Çeşitli doğal biyolüminesans olaylarının kimyası tam olarak anlaşılamamıştır.
- $A + B \rightarrow C^* + D$
- $C^* \rightarrow C + h\nu$
- Kemilüminesans ölçmeleri için cihaz, oldukça basittir ve sadece uygun bir reaksiyon kabı ve bir fotoçoğaltıcı tüpten ibaret olabilir; Genel olarak, tek ışın kaynağı, analit ile reaktif arasındaki kimyasal reaksiyon olduğundan, dalga boyu seçici cihazına gerek yoktur. Zamanın bir fonksiyonu olarak, bir kemilüminesans deneyinden elde edilen tipik sinyal, reaktif ve analitin karıştırılması tamamlandığında, hızla en yüksek değere ulaşır; sonra sinyalin daha az veya daha çok üstel bozunması takip eder. Kantitatif analiz için ekseriya sinyal sabit bir zaman periyodu için integre edilir ve aynı yolla işlem görmüş standartlar ile karşılaştırılır. Alternatif olarak, pik yükseklikleri de kullanılır. Sinyal ve derişim arasında geniş bir derişim aralığında genellikle doğrusal bir ilişki vardır.

Analitik Uygulamaları

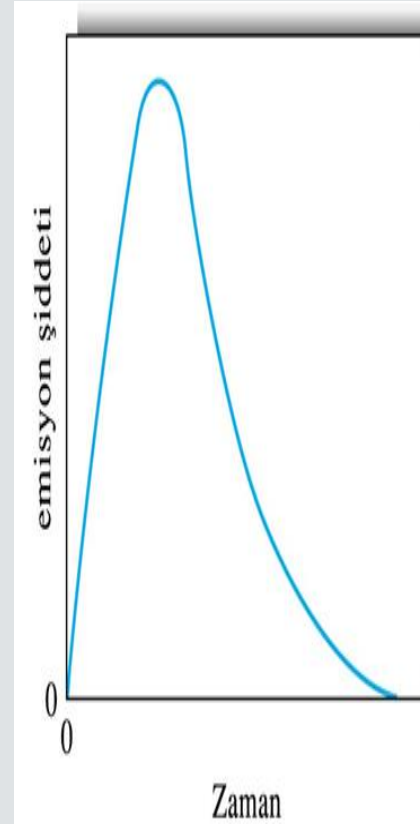
Kemilüminesans yöntemleri genellikle yüksek duyarlılığa sahiptirler. çünkü gürültü yokluğunda düşük ışık seviyeleri bile kolayca izlenebilir. Ayrıca, bir filtre veya monokromatör ile ışının zayıflaması söz konusu değildir. Gerçekte gözlenebilme sınırları genellikle dedektör duyarlılığı tarafından değil, reaktifin saflığı tarafından belirlenir. Tipik gözlenebilme sınırları milyarda bir (bazen daha az) ile milyonda bir aralığındadır.

Ozon, azot oksitler ve kükürt bileşikleri gibi atmosferik kirleticilerin tayini için yüksek duyarlılık ihtiyacı sonucu, gaz bileşenlerinin tayini için kemilüminesans yöntemleri ortaya çıkmıştır. Bu yöntemlerin en yaygın kullanılanlarından biri, azot monoksit tayini için olandır; reaksiyonlar şöyledir:



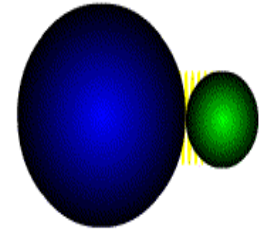
Sıvı fazda analizlerde kemilüminesans gösteren organik maddeler yardımıyla inorganik türlerin analizi yapılır.

Kemilüminesans reaksiyonlarının seçiciliğini artırmak ve yöntemi kemilüminesans reaksiyonlarında doğrudan yer almayan analitlere de uygulayabilmek için, istenen analitin substrat olduğu ve ürünlerden birinin kemilüminesansla tespit edildiği bir enzim reaksiyonundan sonra bir, kemilüminesans basamağının yürütülmesi yaygın bir



Reaktifler karıştırıldıktan sonra, zamanın bir fonksiyonu olarak kemilüminesans emisyon şiddeti.

IR (Kızıl Ötesi) Absorpsiyon Spektroskopisi



Vibration of a Diatomic Molecule
Approximates an Oscillating Spring

Çalışma ilkesi: Moleküllerin IR ışığını absorpsiyonuyla titreşim seviyelerine uyarılmalarının ölçümüne dayanır.

Moleküler maddeler için infrared absorpsiyon emisyon ve yansıma spektrumları; spektrumların, moleküllerin bir titreşim veya dönme enerji seviyesinden ötekine geçişleriyle sağlanan enerjideki çeşitli değişimlerden kaynaklandığı varsayımıyla açıklanabilir.

İnfrared Bölgesi üçe ayrılır:

	Dalga Boyu (μm)	Dalga Sayısı(cm^{-1})
Yakın IR	0,78-2,5	12500-4000
Orta IR	2,5-25	4000-400
Uzak IR	25-1000	400-10

Genellikle 4000 cm^{-1} ile 400 cm^{-1} arasında kalan orta IR bölgesi kullanılır. Uzak IR bölgesi metal ametal bağlarını içerdiği için özellikle anorganik bileşiklerin (Koordinasyon Bileşikleri) yapılarının aydınlatılması açısından önemlidir.

Spektrumunda genelde yatay ekseninde Dalga sayısı $\tilde{\nu}$ dikey ekseninde % Geçirgenlik kullanılır. (Dalga sayısı($1/\lambda$), hem.enerji ve hem de frekansla doğru orantılıdır).

Titreşim ve Dönme Sırasında , Dipol Değişimleri

İnfrared ışınını absorplayabilmesi için bir molekülün titreşim hareketi sonucunda, molekülün dipol momentinde net bir değişim meydana gelmelidir. Sadece bu şartlar altında, ışının değişen elektrik alanı ile molekül etkileşebilir ve moleküldeki hareketlerin birinin genliğinde bir değişmeye neden olur.

Örneğin, hidrojen klorür gibi bir molekülün etrafındaki yük dağılımı, klorun hidrojenden daha çok elektron yoğunluğuna sahip olması nedeniyle, simetrik değildir. Bu nedenle hidrojen klorürün belli bir dipol momentine vardır ($\mu = 1,60 \cdot 10^{-19} \text{ coul} \cdot 1,27 \cdot 10^{-10} \text{ m} = 2,03 \cdot 10^{-29} \text{ coul} \cdot \text{m} = 6,08 \text{ D}$, Deneyel olarak $1,03 \text{ D}$) ve bu moleküle polar molekül denir. Dipol moment, yük merkezleri arasındaki uzaklık ve yük farkının büyüklüğündeki farka bağlıdır. Hidrojen klorür molekülü titreşirken, dipol momentinde bir değişim olur ve ışının elektrik alanı ile etkileşebilecek bir alan meydana gelir. Işının frekansı molekülün doğal titreşim frekansına uyarsa, moleküler titreşimin *genliğinde* bir değişim meydana getiren net bir enerji alışverişi gerçekleşir; bu da ışının absorpsiyonu demektir. Benzer şekilde, asimetrik moleküllerin ağırlık merkezi etrafında dönmesi, ışınla etkileşebilen periyodik bir dipol değişimi meydana getirir. Polar bağlar genellikle IR aktiftir.

O_2 ve Cl_2 gibi homonükleer türlerin dönmesi veya titreşmesi sırasında, dipol momentlerinde net bir değişim olmaz; bu nedenle böyle bileşikler infrared bölgede absorpsiyon yapmazlar. Bu tip birkaç bileşik hariç, diğer bütün moleküler türler infrared ışınını absorplarlar.

Titreşim /Dönme Geçişleri

Titreşim enerji seviyeleri de kuantlı olup birçok molekül için kuantum halleri arasındaki enerji farkları orta infrared bölgededir. Her bir titreşim hali birkaç dönme enerji seviyesine sahip olduğundan dolayı, gazların infrared spektrumu birbirine yakın çizgi serilerinden ibarettir. Öte yandan, katı ve sıvılarda dönme çok sınırlı olduğundan böyle numunelerde ayrı ayrı titreşim/dönme çizgileri görülmez; onun yerine sadece biraz geniş titreşim pikleri görülür.

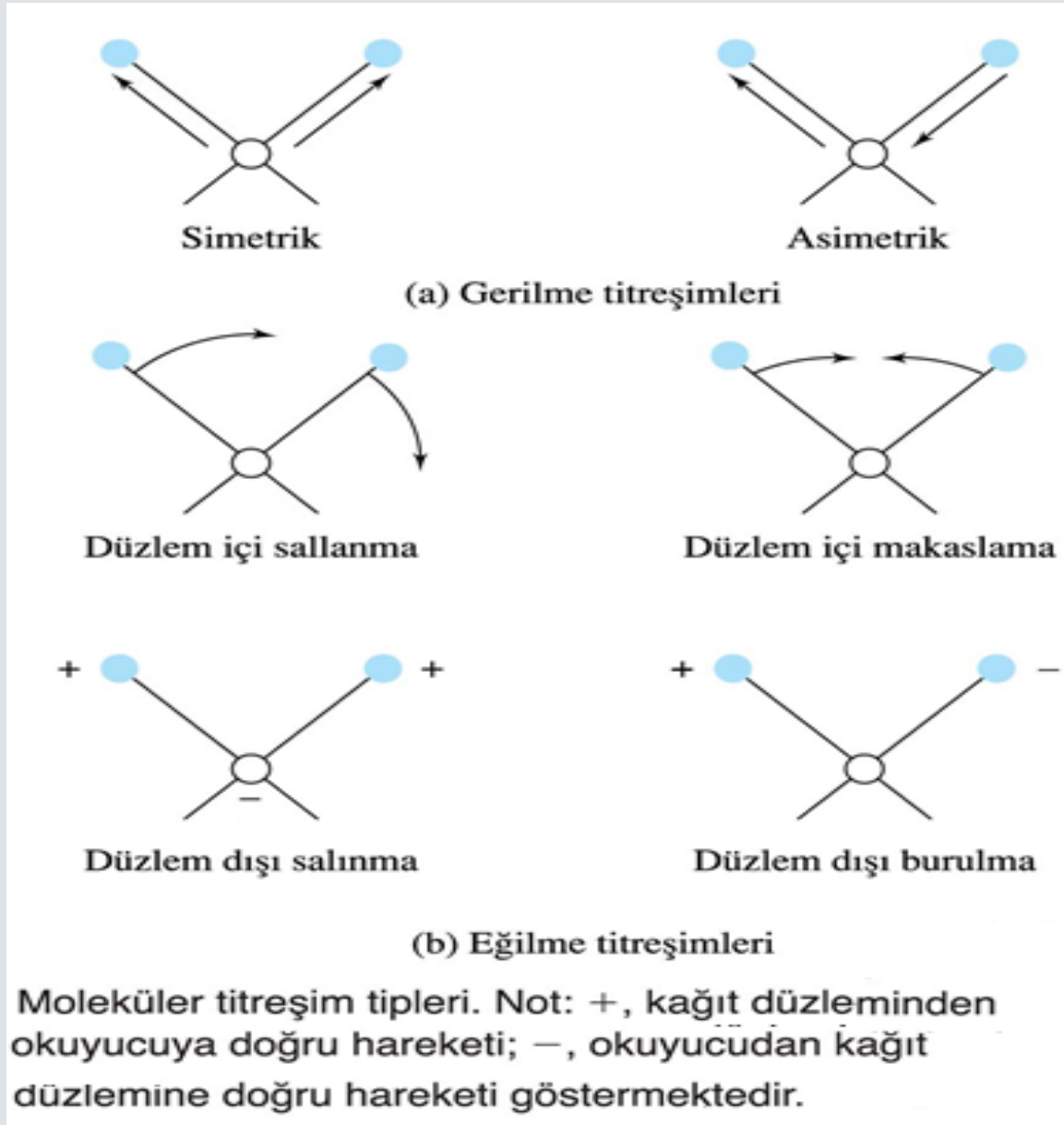
Moleküler Titreşim Tipleri

Titreşimler *gerilme* ve *eğilme* denilen iki grupta toplanabilir. Gerilme titreşiminde iki atom arasındaki bağ eksenini boyunca atomlar arasındaki uzaklığın devamlı değişmesi söz konusudur. Eğilme titreşimleri ise iki bağ arasındaki açının değişmesi ile karakterize edilir ve dört tiptir: *Makaslama, sallanma, salınma ve burkulma*.

Şekilde gösterilen titreşim tiplerinin hepsi ikiden fazla atom içeren bir molekülde mümkündür. Ayrıca, titreşimler tek bir merkez atomundaki bağlarla ilgili ise, titreşimlerin etkileşimi veya örtüşmesi meydana gelebilir. Etkileşme sonucu, mevcut titreşimlerin özelliklerinde bir değişme olur.

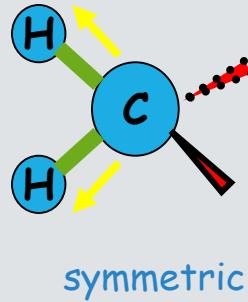
Dönme enerji seviyesinde bir değişme olabilmesi için gerekli enerji çok küçük olup 100 cm^{-1} veya daha azdır ($> 100 \text{ } \mu\text{m}$). Dönme seviyeleri kuantlı olduğundan, uzak-infrared bölgede gazların absorpsiyonu, kesin olarak birbirinden ayrılmış çizgilerle karakterize edilir. Katı veya sıvılarda moleküller arası *çarpışma ve etkileşimler*, bu çizgilerin genişleyerek sürekli bir spektrum oluşturur.

Moleküler titreşimler

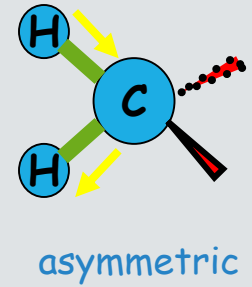


Moleküller iki tür titreşim yapar

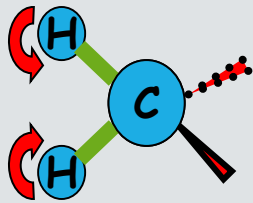
- **Gerilme** – Bağ hattı boyunca titreşim
- **Simetrik**



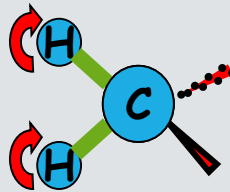
Asimetrik



- **Eğilme** – düzlem boyunca titreşim

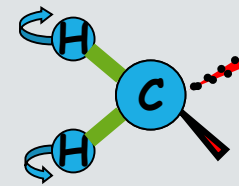


makaslama

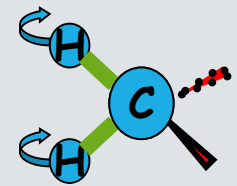


sallanma

Düzlem içi

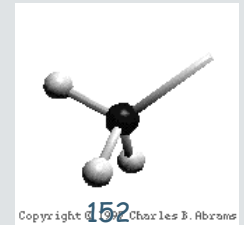
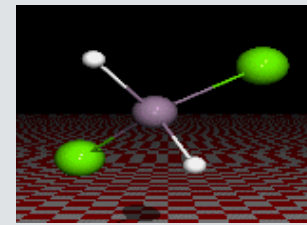
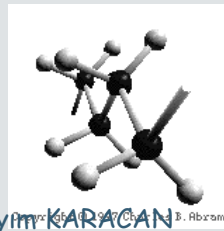
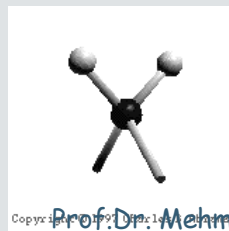


burkulma

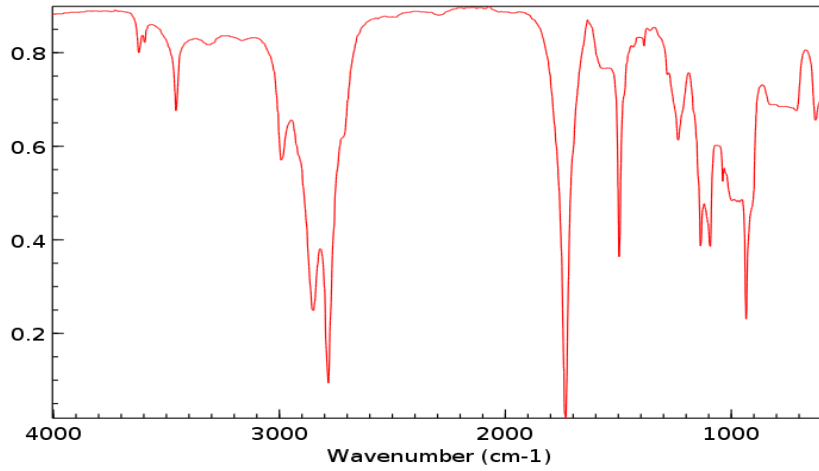


salınma

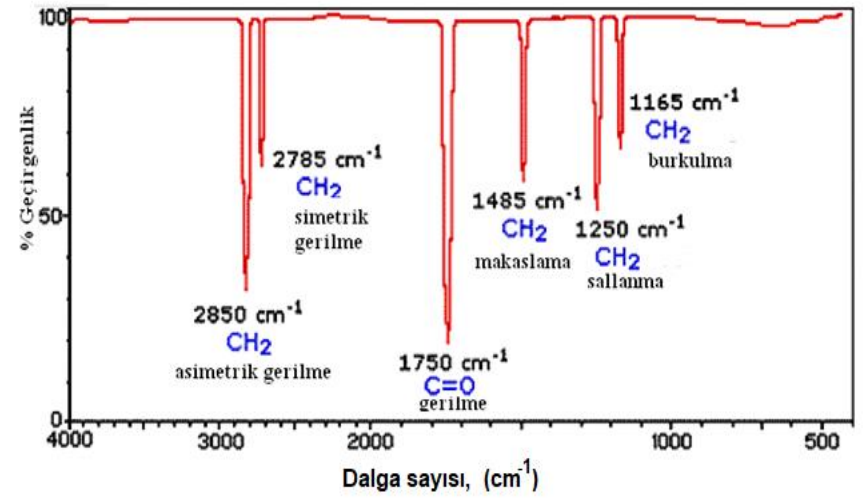
Düzlem dışı



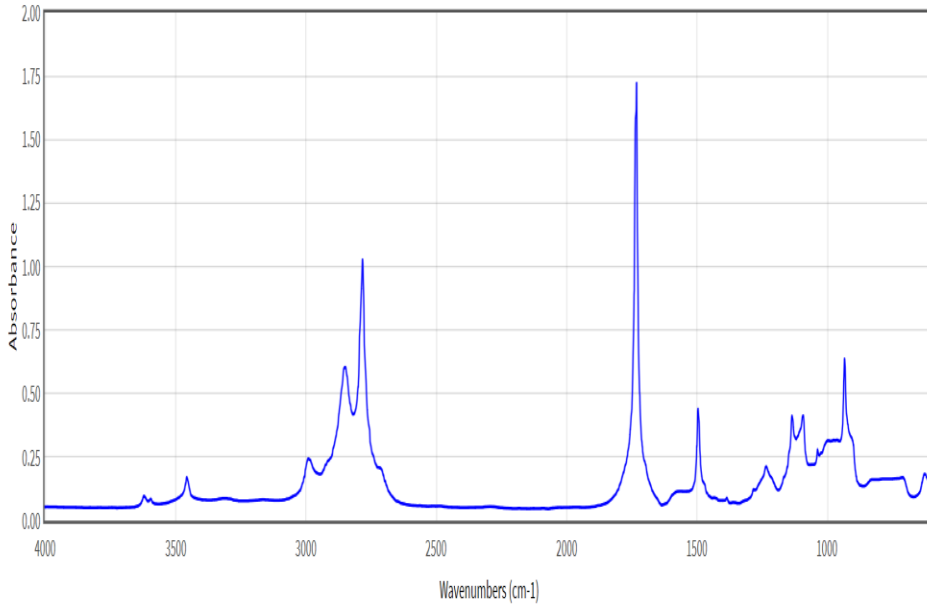
FORMALDEHYDE INFRARED SPECTRUM



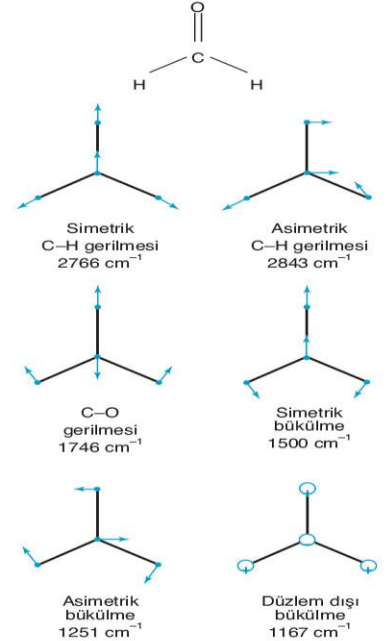
NIST Chemistry WebBook (<https://webbook.nist.gov/chemistry>)



Infrared Spectrum



Gerilme titreşimlerine karşılık gelen IR absorpsiyon bandı, eğilme titreşimlerine karşılık gelen IR absorpsiyon bandından daha yüksek enerjilidir.

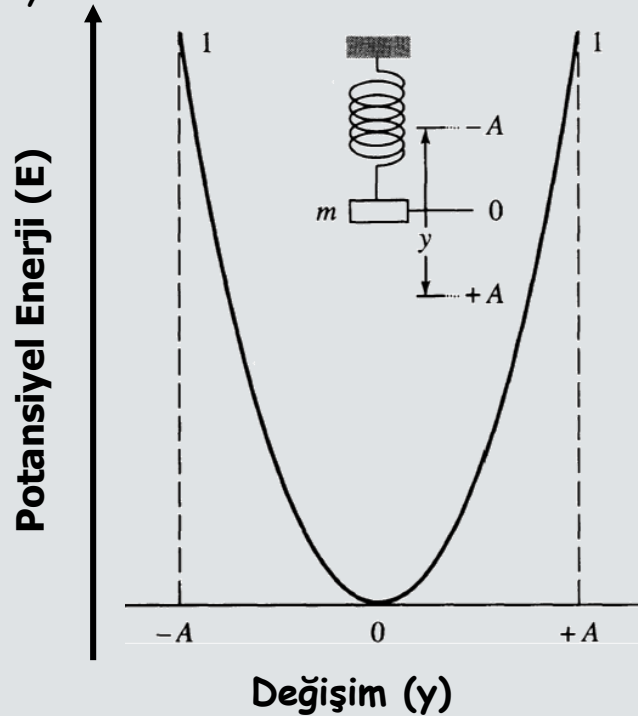


ŞEKİL 17-14 Formaldehitin altı farklı titreşim hareketi. Her bir hareketi uyarmak için gerekli kızılötesi ışımanın dalga sayısının birimi santimetrenin tersidir (cm^{-1}).

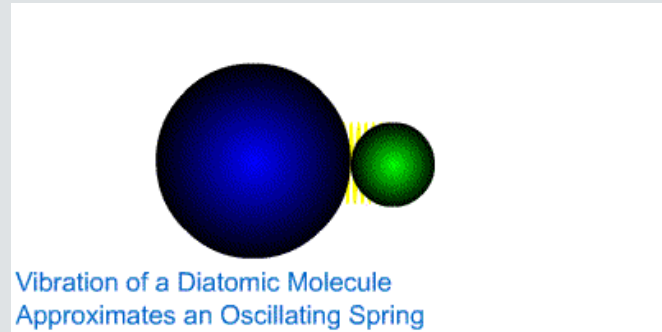
İki Atomlu Bir Molekülde Gerilme Titreşiminin Mekanik Modeli

Atomik gerilme titreşiminin özellikleri, bir yayın iki ucuna bağlanmış iki kütleden oluşan mekanik bir modelle ifade edilebilir: Yayın iki ucundaki kütlelerden birinin yayın eksenî yönünde çekilip bırakılması *basit harmonik hareket* denen olaya neden olur.

Sabit bir yere bağlı bir yayın ucuna asılı tek bir kütlenin titreşimini gözönüne alalım. Yayın ucundaki kütle yayın eksenî yönünde çekilerek denge halinden y kadar uzaklaştırılırsa, yayı ilk haline getirmek için gerekli kuvvet F , y ile orantılı olur (Hook yasası): $F = -ky$



Potansiyel enerji $E = \frac{1}{2} ky^2$



Burada k kuvvet sabiti olup yayın gerilebilirliğine bağlıdır. Negatif işaret, F 'nin yayı ilk haline getiren kuvvet olduğunu ifade eder. Bu, kuvvetin yönünün çekilme yönünün tersi olması demektir. Bunun için, kuvvet kütleyi eski yerine getirmeye meyleder.

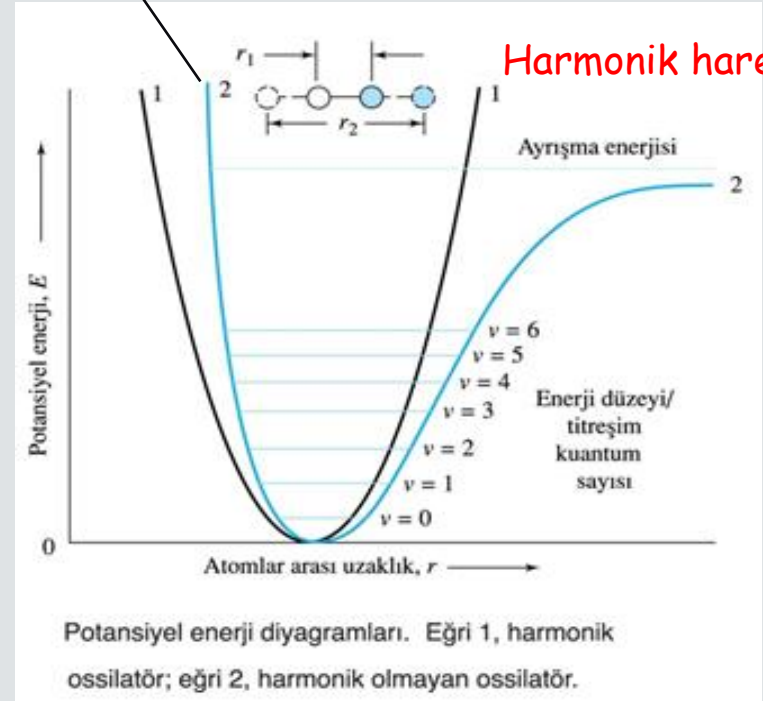
Dönme geçişleri -
(mikrodalga)

IR de $\Delta v = \pm 1$ geçişleri serbest geçişlerdir. diğerleri yasak geçişlerdir, ancak bazı moleküllerde gözlenir şiddetleri oldukça düşüktür.

Titreşim geçişleri, v

Anharmonik hareket(deneysel gözlem)

Harmonik hareket



$$\nu = \frac{1}{2\pi} \left[\frac{K}{\mu} \right]^{1/2}$$

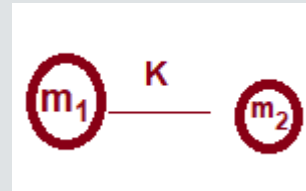
Atomlar arası Uzaklık (r)

Titreşimsel frekans

Titreşimin dalgasayısı

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \left[\frac{K}{\mu} \right]^{1/2} = 5,3 \cdot 10^{-12} \left[\frac{K}{\mu} \right]^{1/2}$$

ν : frekans
 c : ışık hızı
 K : bağ için kuvvet sabiti
 μ : indirgenmiş kütle
 $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$



C—C 1200 cm^{-1}
 C—H 3000 cm^{-1}

$$\mu = (12 \times 12)/(12 + 12) = 6$$

$$\mu = (1 \times 12)/(1 + 12) = 0.92$$

- **ÖRNEK**

- Karbonil grubunun C=O gerilme titreşimi nedeniyle meydana gelen temel absorpsiyon pikinin yaklaşık , dalga sayısı ve dalga boyunu hesaplayınız.

- Karbon atomunun kg cinsinden kütlesi

- $m_1 = \frac{12 \cdot 10^{-3} \text{ kg/mol}}{6,02 \cdot 10^{23} \text{ atom/mol}} \times 1 \text{ atom} = 2 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$

- $6,02 \cdot 10^{23} \text{ atom/mol}$

- Benzer şekilde oksijen için

- $m_2 = \frac{16 \cdot 10^{-3} \text{ kg/mol}}{6,02 \cdot 10^{23} \text{ atom/mol}} = 2,7 \times 10^{-26} \text{ kg}$

- $6,02 \cdot 10^{23} \text{ atom/mol}$

-

- ve indirgenmiş kütle

- $\mu = \frac{2,0 \times 10^{-26} \text{ kg} \times 2,7 \times 10^{-26} \text{ kg}}{(2,0 + 2,7) \times 10^{-26} \text{ kg}} = 1,1 \times 10^{-26} \text{ kg}$

- $(2,0 + 2,7) \times 10^{-26} \text{ kg}$

- bulunur. Daha önce söylendiği gibi tipik bir çift bağ için kuvvet sabiti yaklaşık $1 \times 10^3 \text{ N/m}$ civarındadır. Bu ve μ değerleri Eşitlikte yerine konursa,

- $\nu = 5,3 \times 10^{-12} \text{ s/cm} \times \frac{[1 \cdot 10^3 \text{ N/m}]}{1,1 \cdot 10^{-26} \text{ kg}}^{\frac{1}{2}} = 1,6 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$

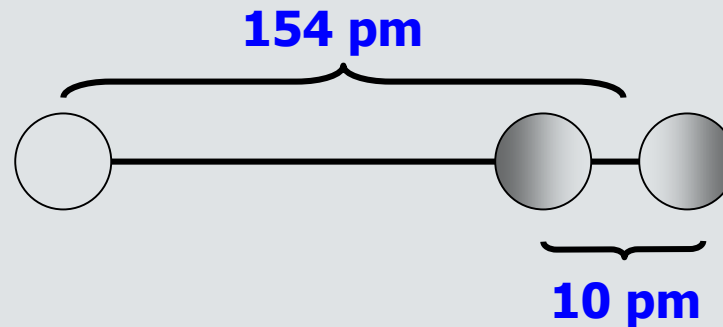
- $1,1 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$

-

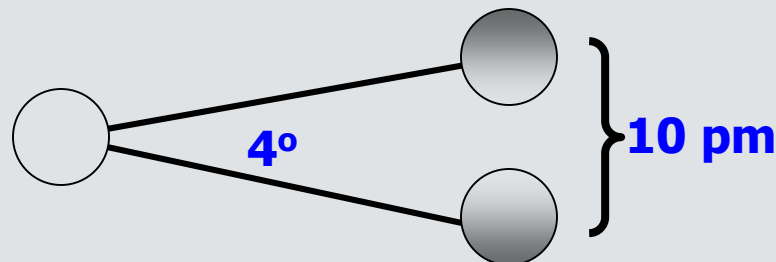
- bulunur. Karbonil grubunun gerilme pikinin deneysel olarak $1600 - 1800 \text{ cm}^{-1}$ bölgesinde ($6,3 - 5,6 \mu\text{m}$) olduğu bulunmuştur.

Bağ uzunluğunda değişim

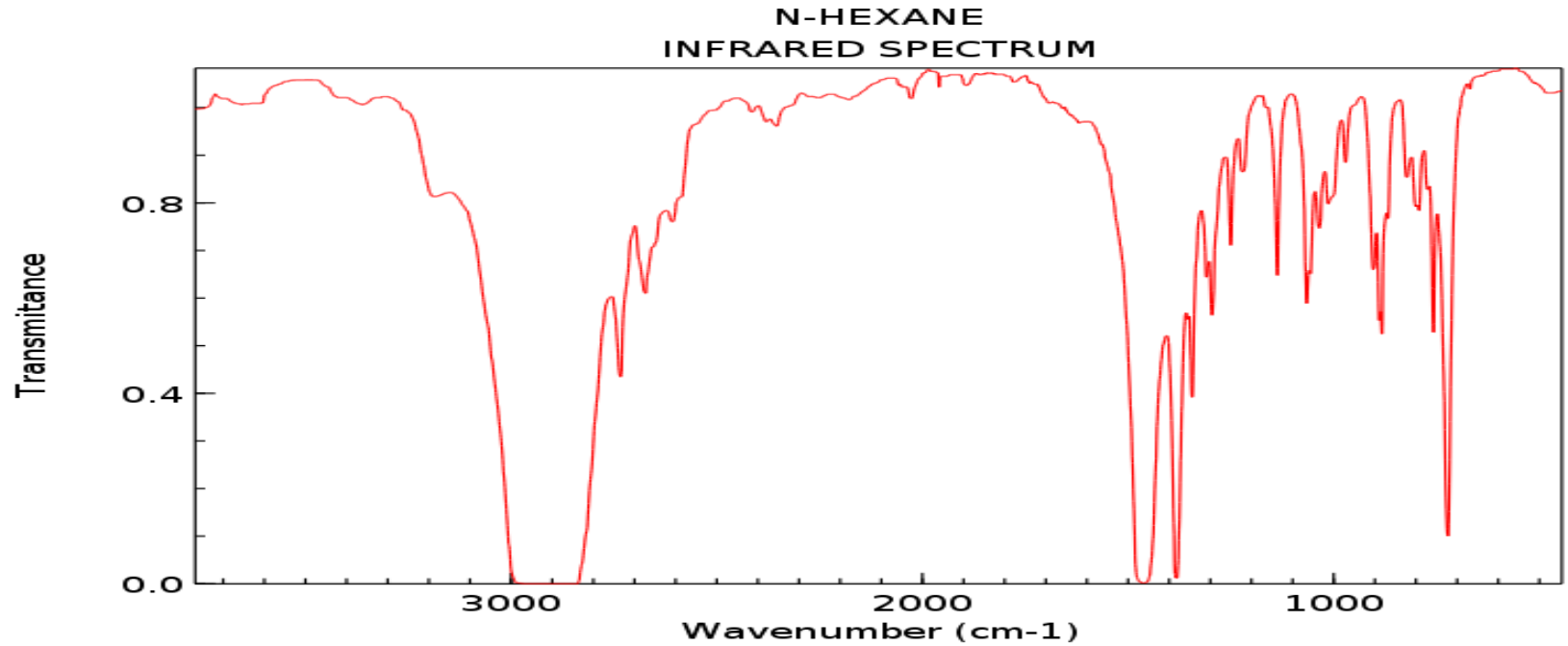
- Gerilme titreşimi: Tipik bir C-C bağı uzunluğu 154 pm, ortalama uzama-kısılma 10 pm:



- Eğilme titreşimi: C-C-C bağı açısında yaklaşık 4° değişim; bağda ortalama 10 pm uzama-kısalmaya karşılık gelir.



IR Spektrumu



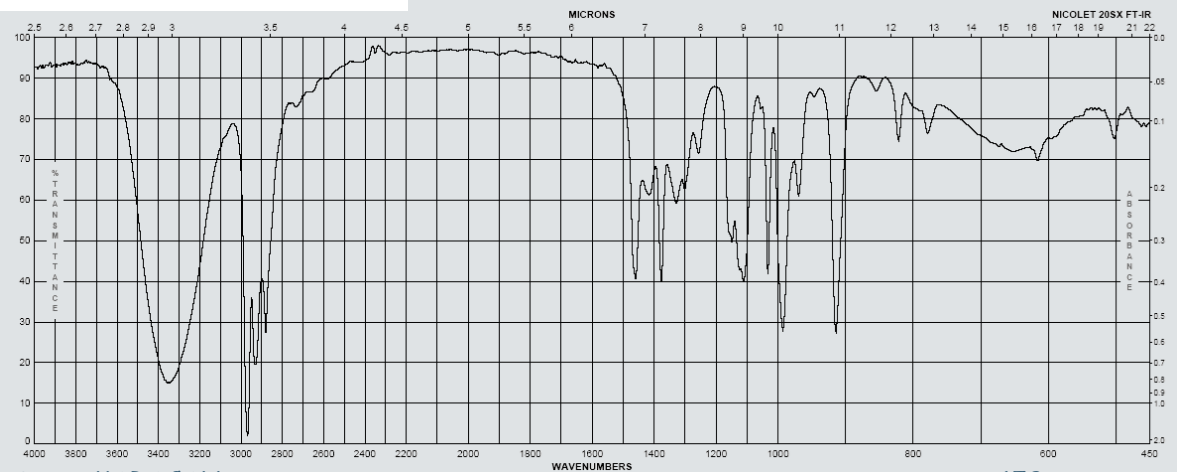
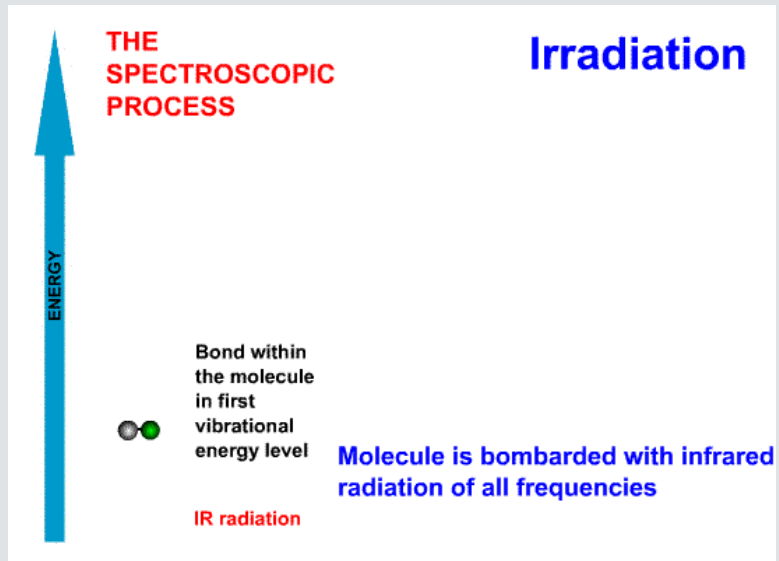
NIST Chemistry WebBook (<https://webbook.nist.gov/chemistry>)

Optikçe aktif maddeler (Enantiyomerler) hariç iki farklı molekül aynı IR spektrumu vermez.

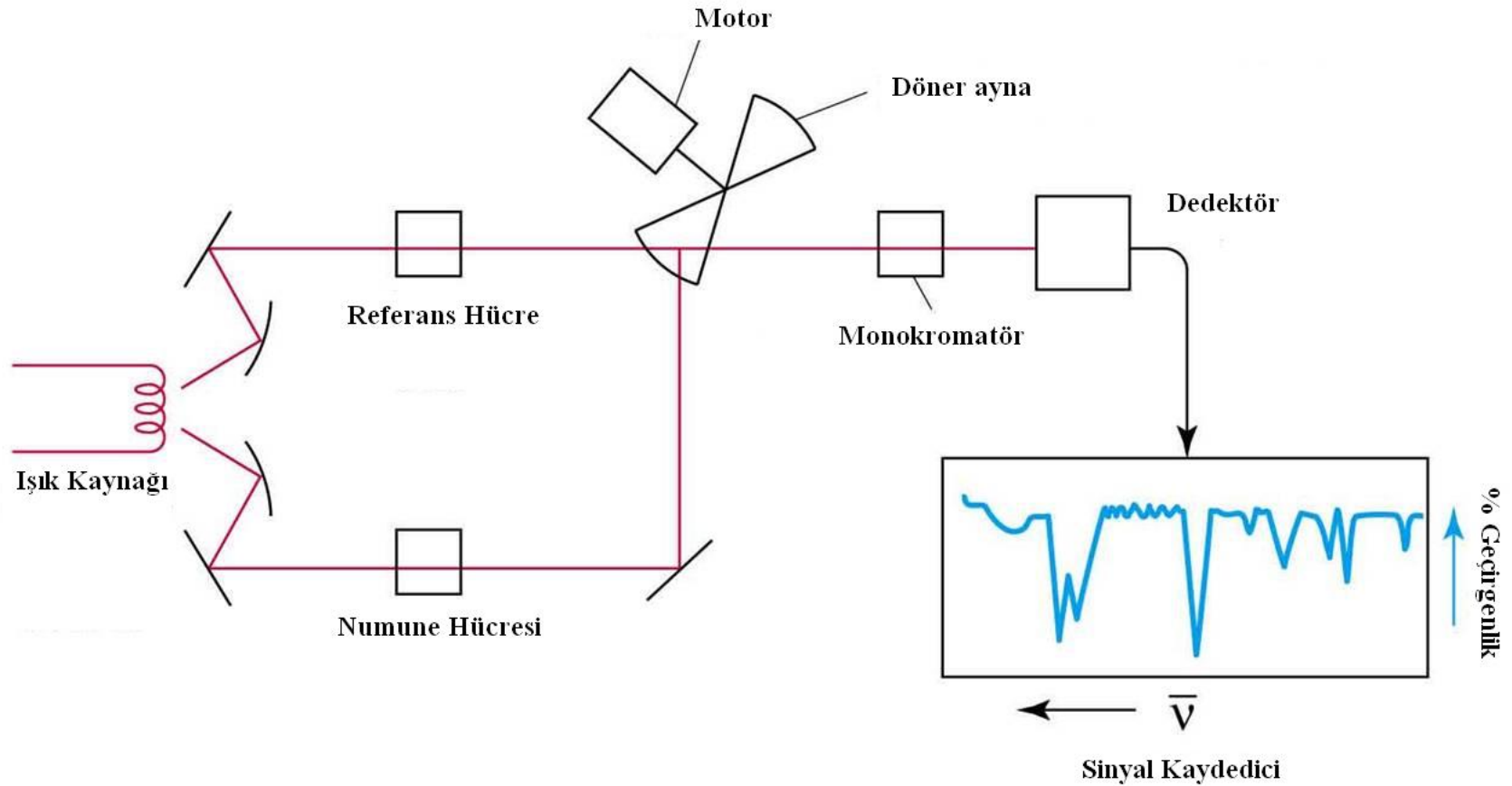
Basit gerilme titreşimleri : 1600-3500 cm⁻¹ arasındadır.

Karmaşık gerilme titreşimleri : 400-1400 cm⁻¹ aralığındadır. Bu bölgeye karakteristik gerilme titreşimlerini içerdği için parmak izi bölgesi denir. Moleküllere bağlı olarak parmak izi bölgesinin üst sınırı değişebilir. Ancak molekülün geometrisine bağlı olan titreşimleri içerdğinden bu bölge moleküle özgüdür.

IR spektroskopisi



Infrared spektrometresi

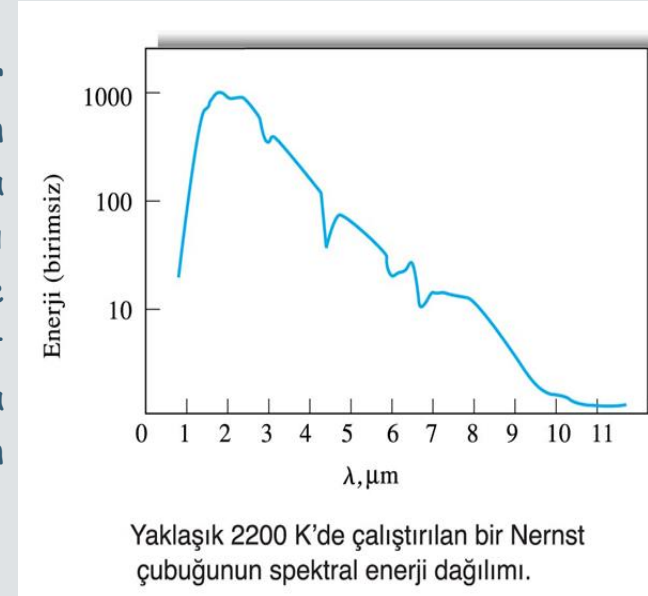


İnfrared Işık Kaynakları

İnfrared ışın kaynakları, elektrikle 1500 ile 2000 K'e kadar ısıtılabilen inert katılardır. Bir siyah cisminkine yakın sürekli bir ışınma oluşur. Bu sıcaklıklardaki maksimum ışın şiddeti 5000 ile 5900 cm^{-1} (2 ile 1,7 μm) arasında olur. Uzun dalga boylarında şiddet, 670 cm^{-1} (15 μm)'de maksimum değerinin yaklaşık % 1 ine kadar düzenli olarak düşer. Kısa dalga boylu kısımda ise, düşüş daha hızlıdır ve şiddetteki benzer bir azalma 10000 cm^{-1} (1 μm) civarında gözlenir.

Nernst Çubuğu

Nernst çubuğu, 1 ile 2 mm çaplı ve 20 mm uzunluğunda silindir biçimine getirilmiş nadir toprak elementlerinin oksitlerinden (ZrO_2 , Y_2O_3 , ThO_2 , CsO gibi) ibarettir. Silindirin bir ucuna dirençli bir ısıtma elemanı için yeterli elektriksel bağlantı sağlayacak platin teller gömülür. "Sistemden akım geçtiğinde 1200 ile 2200 K arasında bir sıcaklık meydana gelir. Nernst kaynağı büyük bir negatif elektriksel direnç sıcaklık katsayısına sahip olup, akım istenen sıcaklığı sağlayacak büyüklüğe erişmeden önce bir dış kaynak ile donuk kırmızı bir renge kadar ısıtılmalıdır.



Glober Kaynağı

Glober, çoğunlukla 50 mm uzunluğunda ve 5 mm çapında silisyum karbür bir çubuktur. Bu da elektrikle ısıtılır (1300 ile 1500 K) ve pozitif direnç katsayısına sahip olma gibi bir üstünlüğü vardır. Öte yandan, ark yapmasını önlemek için su soğutmalı elektrik bağlantılarına gerek vardır. Glober ve Nernst kaynaklarının spektral enerjileri, Glober kaynağının çok daha büyük bir çıktı verdiği 5 μm 'nin altındaki bölge hariç birbirine yakındır.

Ayrıca, Akkor Tel Işın Kaynağı, Cıva Arkı, Tungsten Telli Lamba, Karbon Dioksit Lazer Işın Kaynağı da ışık kaynağı olarak kullanılır.

İnfrared Dedektörleri

İnfrared dedektörleri genel olarak üç tiptir: (1) termal dedektörler; (2) piroelektrik dedektörler(çok özel bir termal dedektör), (3) fotoiletken dedektörler.

Termal Dedektörler

Cevabi ışının ısıtma etkisine bağlı olan termal dedektörler en kısa dalgaboylu infrared dalga boyları hariç, infrared dalgaboylarının hepsini tayin etmek için kullanılırlar. Bu düzeneklerde ışın küçük bir siyah cisim tarafından absorplanır ve oluşan sıcaklık yükselmesi ölçülür. Bir spektrometreden çıkan ışın demetinin şiddeti çok küçüktür (10^{-7} ile 10^{-9} W). Bu yüzden gözlenebilir bir sıcaklık değişiminin oluşabilmesi için, absorplayıcı elemanın ısı kapasitesi olabildiğince düşük olmalıdır. Absorplayıcı elemanın kalınlığını ve boyutunu en aza indirmek ve yüzeyine düşen infrared ışın demetini bu elemanın yüzeyine düşürmek için her türlü çaba harcanır. En iyi şartlar altında, sıcaklık değişimleri binde birkaç Kelvin aralığındadır.

Fotoiletken dedektörler

İnfrared fotoiletken dedektör, iletken olmayan bir cam üzerine kurşun sülfür, cıva, 'kadmium tellür veya indiyum antimonit gibi yarı iletken maddelerin ince bir film halinde kaplanmasıyla hazırlanmıştır ve yarıiletken maddeyi atmosferden korumak için bir kılıf içine yerleştirilmiştir. Işının bu malzemeler tarafından absorpsiyonu iletken olmayan değerlik elektronlarını yüksek enerjili iletken seviyeye çıkarır ve böylece yarıiletkenin elektriksel direnci azalır. Tipik olarak, bir fotoiletken bir voltaj kaynağı ve bir yük direnci ile seri bağlanır ve yük direnci boyunca meydana gelen voltaj düşüşü ışın demetinin şiddetini ölçmek için kullanılır.

Monokromatörler

Monokromatör olarak optik ağı veya prizmalar kullanılır. Orta IR bölgesinde iyi bir ayırma için iki optik ağı birden kullanılmalıdır. Bunlardan birincisinde μm başına 300 çıkıntı vardır ve 2 μm ile 5 μm arasındaki dalgalıboylarını ayırırlar. İkincisinde ise 100 çıkıntı vardır. Ve 5 μm ile 15 μm arasındaki dalgalıboyları ayırır. Bunlar sırasıyla devreye girerler.

Analitik Uygulamalar

Numune Hazırlama

İnfrared spektroskopisi ile gaz sıvı ve katı örnekler incelenebilir. Bütün maddeler infrared ışığını absorplama eğilimi gösterdiği için, örnek kabının ışık yolundaki pencerelerinin yapımında kullanılan malzemenin ilgililenilen bölgede infrared ışınlarını geçirmesi istenir.

Örnek kabının penceresi olarak sık kullanılan ve infrared bölgesinde geçirgen olduğu bilinen alkali halojenürlerin (NaCl, KBr) nem çekici maddeler olduğu bilinmeli ve bunlar kuru bir ortamda kullanılmalıdır. AgCl ışık ile uzun bir süre etkileştiğinde kararmakla beraber, nemli ortamlarda ve sulu çözeltilerde pencere malzemesi olarak kullanılır. 600 cm^{-1} ile 33 cm^{-1} arasındaki ışınları geçiren polietilen ise uzak IR bölgesinde kullanılması uygun olan bir malzemedir.

Sıvılar saf halde inceleniyorsa, kalınlığı yaklaşık 0,02 mm olan hücreler, çözeltilerin spektrumunun çekildiği durumlarda ise, kalınlığı yaklaşık 0,50 mm olan hücreler örnek kabı olarak kullanılır. İnfrared bölgesinde ışığı absorplamayan çözücü olmadığı için çözücü seçiminde dikkatli olmak gerekir.

Bu bölgede en uygun çözücüler, polar olmayan ve hidrojen içermeyen CS_2 ve CCl_4 gibi çözücülerdir. CS_2 1350 cm^{-1} - 400 cm^{-1} arasında CCl_4 ise 4000 cm^{-1} ile 1335 cm^{-1} arasında geçirgendir. Bu yüzden tüm infrared bölgesinde spektral bilgilerin elde edilmesi için her iki çözücüde hazırlanmış çözeltiler ile ölçüm yapılır. CCl_4 ve CS_2 de çözünmeyen maddeler için başka çözücüler kullanılırken çözücünün kendisinin ışığı absorpladığı bölgelerde ölçüm yapılamaz. Su, infrared spektroskopisinde kullanılması uygun olmayan bir çözücüdür.

Gazların infrared ölçümleri, pencereleri uygun malzemedan yapılmış ve uzun silindir biçimindeki kaplarda gerçekleştirilir. Işık yolunu arttırmak için bu silindirlerin içine ışığı yansıtarak ilerleten aynalar da yerleştirilebilir.

Katı örneklerin ölçümleri: çok ince toz haline getirilmiş bir örneğin KBr ile karıştırıldıktan sonra basınç altında oluşturulmuş tabletleri ile yapılır. Birkaç mg ağırlığındaki katı örnek, birkaç yüz mg kuru KBr ile iyice karıştırılır ve bir preste birkaç tonluk basınç uygulanarak 0,5 mm kalınlığında ve 1 cm çapında bir tablet haline getirilir. KBr nem çekici olduğundan, bazen örnek AgCl tabletleri halinde hazırlanabilir. Katı örnekler ayrıca Nujol gibi mineral yağlar içinde asılı hale getirilerek de incelenebilir. Bu durumda Nujol ün kendisine ait infrared absorpsiyon bantlarının göz önünde tutulması gerekir.

Bazı katı ve sıvı maddelerin infrared spektrumları kırılma indisi yüksek bir malzeme içinde ışığın tam yansımından yararlanılarak değişik bir biçimde elde edilebilir. Bu uygulamada genellikle, TlBr-TlI karma kristali veya ZnSe kristali kullanılır.

Kalitatif Analiz

Bir molekülün infrared absorpsiyon spektrumu en belirgin özelliklerinden birisidir. Sadece bir molekülün optik izomerlerinin infrared spektrumları birbirinin aynısıdır. Bu nedenle, erime noktası, kaynama noktası elementel analiz sonuçları kırılma indisi gibi bilgilerle birlikte kullanıldığı zaman infrared spektrumları maddenin nitel analizi açısından vazgeçilmez bir bilgi kaynağıdır. infrared spektrofotometresinin gaz kromatografi aleti çıkışına yerleştirilmesi ile birbirinden ayrılan bileşenlerin belirlenmesi de mümkündür.

Bilinmeyen maddelerin infrared spektrumları şüphelenilen maddelerin aynı koşullarda çekilen spektrumları ile veya kataloglarda bulunan spektrumlarla karşılaştırılır. Spektrumların özellikle

Moleküldeki fonksiyonel grupların belirlenmesi daha önceden bu gruplara ait infrared bantlarının hangi dalgaboyu aralıklarında gözlenebileceğini gösteren ve *korelasyon tablosu* adı verilen tablolar incelenerek tamamlanmalı ve ancak şüphelenilen moleküllerin spektrumları için kataloglara başvurulmalıdır.

Elementel analiz sonuçları biliniyorsa moleküldeki *doymamışlık derecesi* hesaplanmalıdır. Doymamışlık derecesinin bilinmesi ile yapısından şüphelenilen maddeler daha kolay aydınlatılabilir. Doymamışlık derecesi bir moleküldeki [çift bağ sayısı + 2(üçlü bağ sayısı) + halka sayısı] olarak tanımlanır. Örneğin, benzenin doymamışlık derecesi 4 asetilenin 2 dir.

Kapalı formülü $C_aH_bN_cO_dX_e$ olan (X=halojen) bir molekülde doymamışlık derecesi (DD), halkalı olmayan alkanlara göre H eşitliği şeklinde ifade edilir. Aşağıdaki formülle hesaplanır.(moleküldeki oksijen atomlarının doymamışlık derecesine etkisi yoktur.)

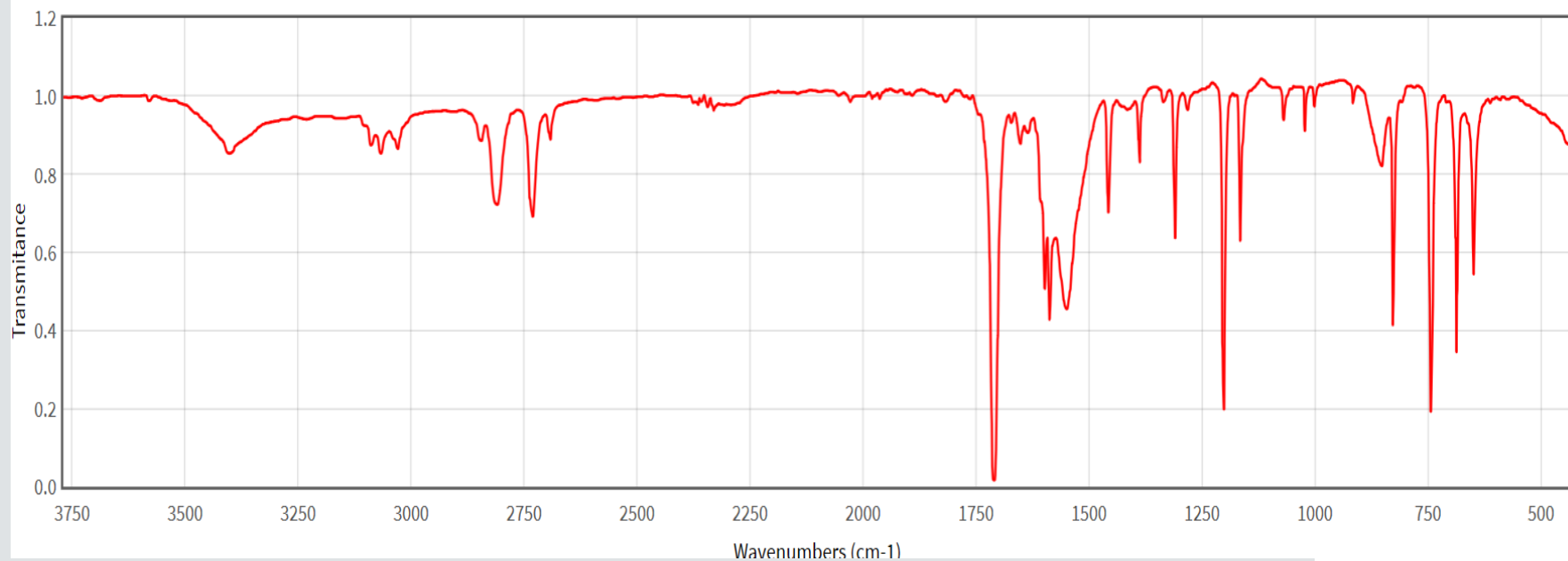
$$\blacksquare \quad DD = \frac{2a-b+c-e+2}{2}$$

Aromatik bileşiklerde C-H gerilme titreşimleri 3000 cm^{-1} in biraz üstünde gözlenir. Aromatik bileşiklerde ayrıca 1450 cm^{-1} - 1600 cm^{-1} arasındaki üç veya dört C=C gerilme titreşim bandı vardır. 750 cm^{-1} - 950 cm^{-1} arasındaki eğilme titreşimine ait bantlarla 1600 cm^{-1} - 2000 cm^{-1} arasında bulunan bu titreşimlerin üst tonlarının sayısı ve birbirine göre bağıl şiddetleri benzen halkasına kaç sübstitüentin bağlı olduğunu ve bunların hangi konumlarda yer aldığını belirler .

Alifatik bileşiklerde C-H gerilme titreşimleri 3000 cm^{-1} in biraz altında gözlenir. Ayrıca 1400 cm^{-1} civarında bir çift C-H eğilme bandı vardır. Alken türü bileşiklerde C=C gerilme titreşimi 1650 cm^{-1} civarındadır. Allenlerin (C=C=C) 1950 cm^{-1} de ketenlerin (C=C=O) 2150 cm^{-1} de. izosiyanatların (-N=C=O) 2250 cm^{-1} de belirgin bantları vardır. Alkinlerin 2200 cm^{-1} deki C=C gerilme titreşimi 3300 cm^{-1} de kuvvetli bir bantla birlikte çıkıyorsa terminal bir alkin (-C=C-H) söz konusudur.

Aldehitlerde 1700 cm^{-1} deki C=O gerilme titreşimi, 2800 cm^{-1} civarında bir veya iki C-H gerilme bandı ile birlikte gözlenir. Ester, lakton ve karboksilli asitlerde C=O gerilme titreşimi 1100 cm^{-1} - 1300 cm^{-1} arasında çıkan C-O gerilme titreşimi ile birliktedir. Karboksilli asitlerde ayrıca 3000 cm^{-1} civarında O-H gerilme titreşimine ait bant da gözlenir. Amidlerde, 1650 cm^{-1} civarındaki C=O gerilme bandına 3200 cm^{-1} ve 3400 cm^{-1} civarında bir çift N-H gerilme bandı eşlik eder.

Alkol ve fenollerde serbest O-H gerilmesi 3600 cm^{-1} de keskin bir bant, hidrojen bağı O-H gerilmesi 3100 cm^{-1} - 3500 cm^{-1} arasında geniş bir bant şeklinde gözlenir. Bu bileşiklerin spektrumunda ayrıca 1300 cm^{-1} civarında C-O gerilme, 1000 cm^{-1} - 1200 cm^{-1} arasında ise O-H eğilme bantları vardır. Eterlerde 1100 cm^{-1} ile 1200 cm^{-1} arasında gözlenen C-O gerilme bandı belirgindir. Aminlerde N-H gerilme bantları 3200 cm^{-1} - 3500 cm^{-1} arasındadır ve hidrojen bağı oluşumundan O-H grubu kadar olmasa bile bir miktar etkilenir. Aminlerde N-H eğilme bandı 1600 cm^{-1} de, C-N gerilme bandı ise 1300 cm^{-1} de belirgin bir biçimde gözlenir. Nitril bileşiklerinin 2200 cm^{-1} deki bandı çok belirgindir. Nitro bileşiklerinde simetrik ve asimetrik N-O gerilme titreşimlerine ait bantlar, 1500 cm^{-1} - 1600 cm^{-1} ve 1300 cm^{-1} - 1400 cm^{-1} arasındadır.



Kapalı formülü C_7H_6O DD: $\frac{2a-b+c-e+2}{2}$

Doymamışlık derecesi $(2 \times 7 - 6 + 2) / 2 = 5$

1400 cm^{-1} ve 1600 cm^{-1} arasındaki 4 bant; $C=C$ gerilmesi

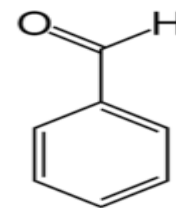
3080 cm^{-1} de gözlenen $C-H$ gerilme bandı; aromatiklik

700 cm^{-1} ve 840 cm^{-1} deki iki band; aromatik halkada tek süstituent

1720 cm^{-1} deki band; $C=O$ gerilmesi

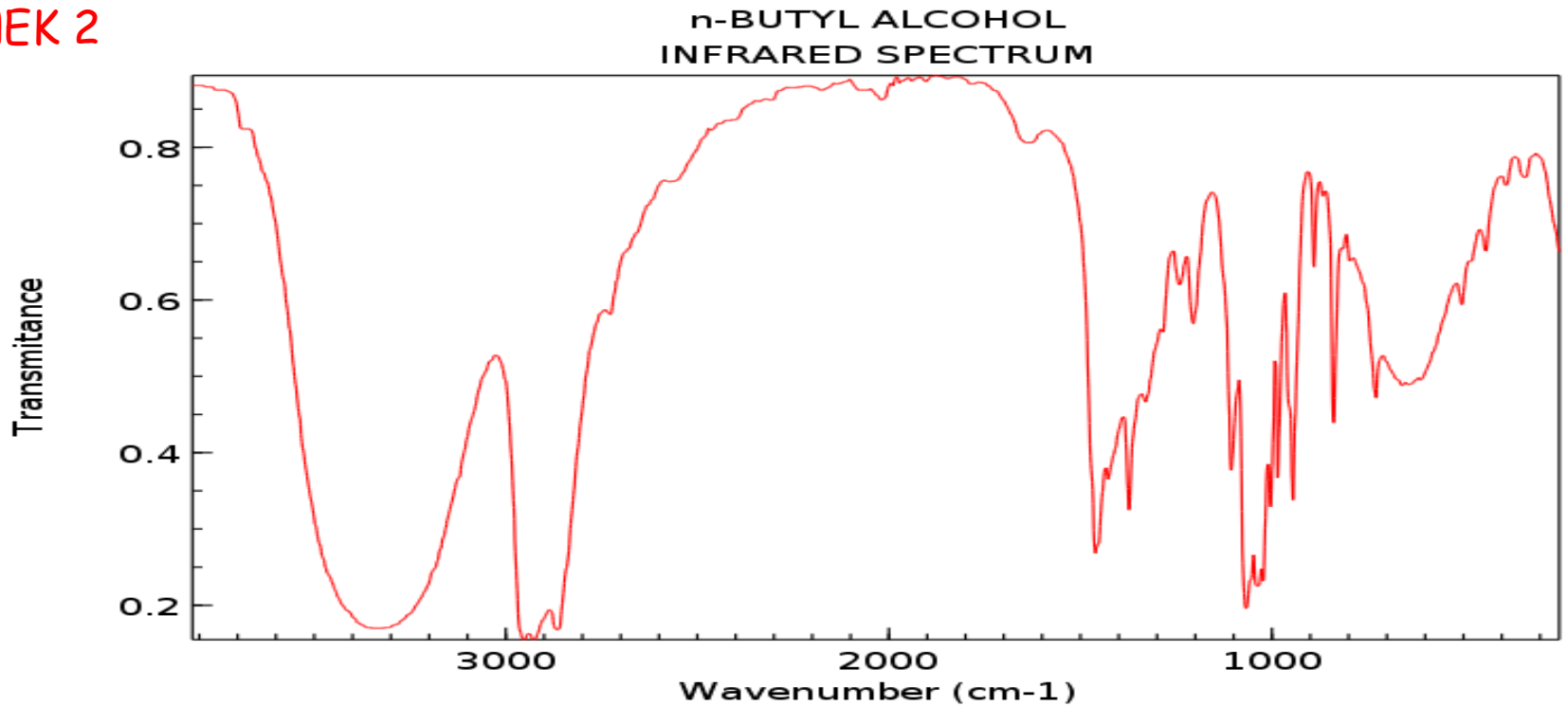
1210 cm^{-1} ve 2800 cm^{-1} de iki $C-H$ gerilmesi; aldehit

olduğunu gösterir.



benzalhit

ÖRNEK 2



NIST Chemistry WebBook (<https://webbook.nist.gov/chemistry>)

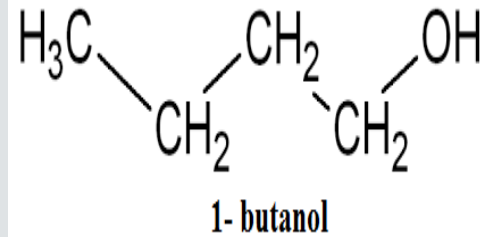
Kapalı formülü; $C_4H_{10}O$

Doymamışlık indeksi; $(2 \times 4 - 10 + 2) / 2 = 0$

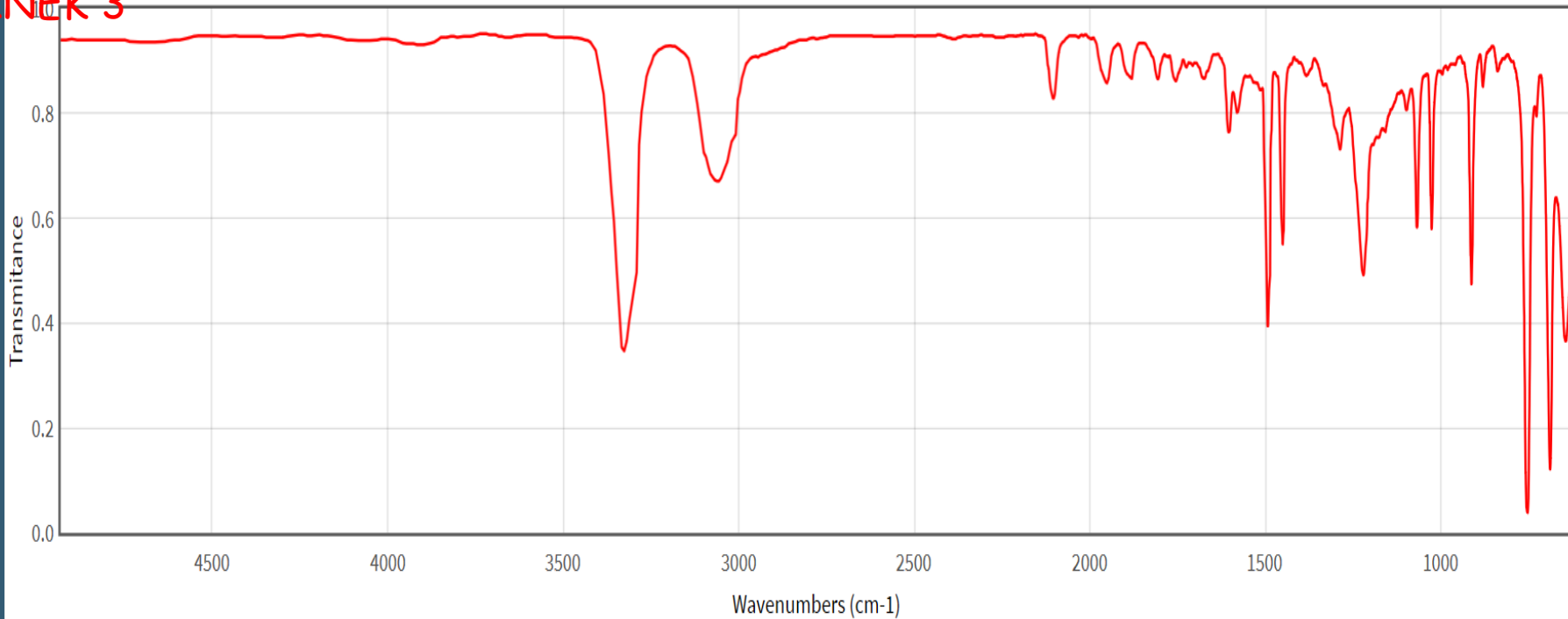
3350 cm^{-1} de gözlenen band; hidrojen bağı yapmış O-H gerilme 1380 cm^{-1} ve 1480 cm^{-1} deki bantlar; C-H eğilme

2900 cm^{-1} deki band; C-H gerilme

1180 cm^{-1} ile 1120 cm^{-1} deki bantlar; C-O gerilme ve O-H eğilme bantlarıdır.



ÖRNEK 3



Molekül kütlesi; 102

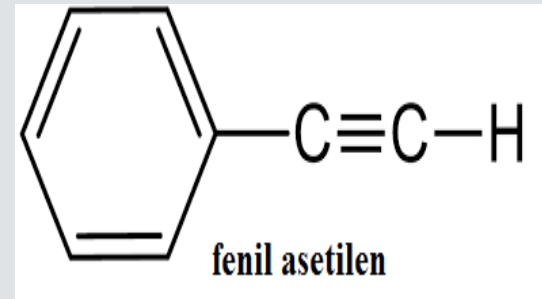
1605 cm⁻¹, 1578 cm⁻¹, 1488 cm⁻¹ ve 1445 cm⁻¹ gözlenen absorpsiyon bantlar; aromatik halka C-C gerilme titreşimleri

3085⁻¹-3040 cm⁻¹ arasında gözlenen bantlar, aromatik C-H gerilme titreşimleri

2110 cm⁻¹ deki pik; C≡C gerilme titreşimi

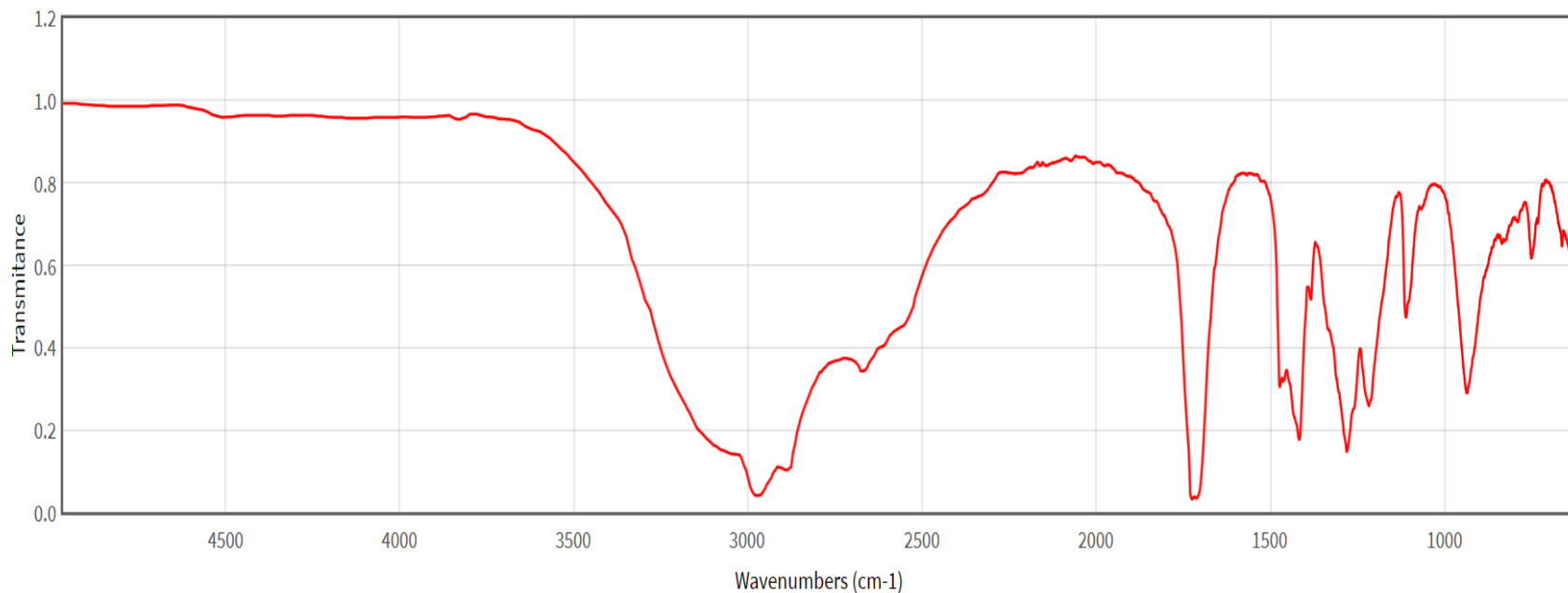
3300 civarındaki pik; C-H gerilme titreşimi

Olduğunu gösterir.

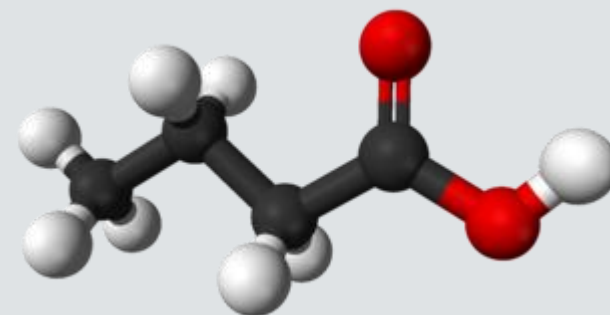


ÖRNEK 4

Infrared Spectrum



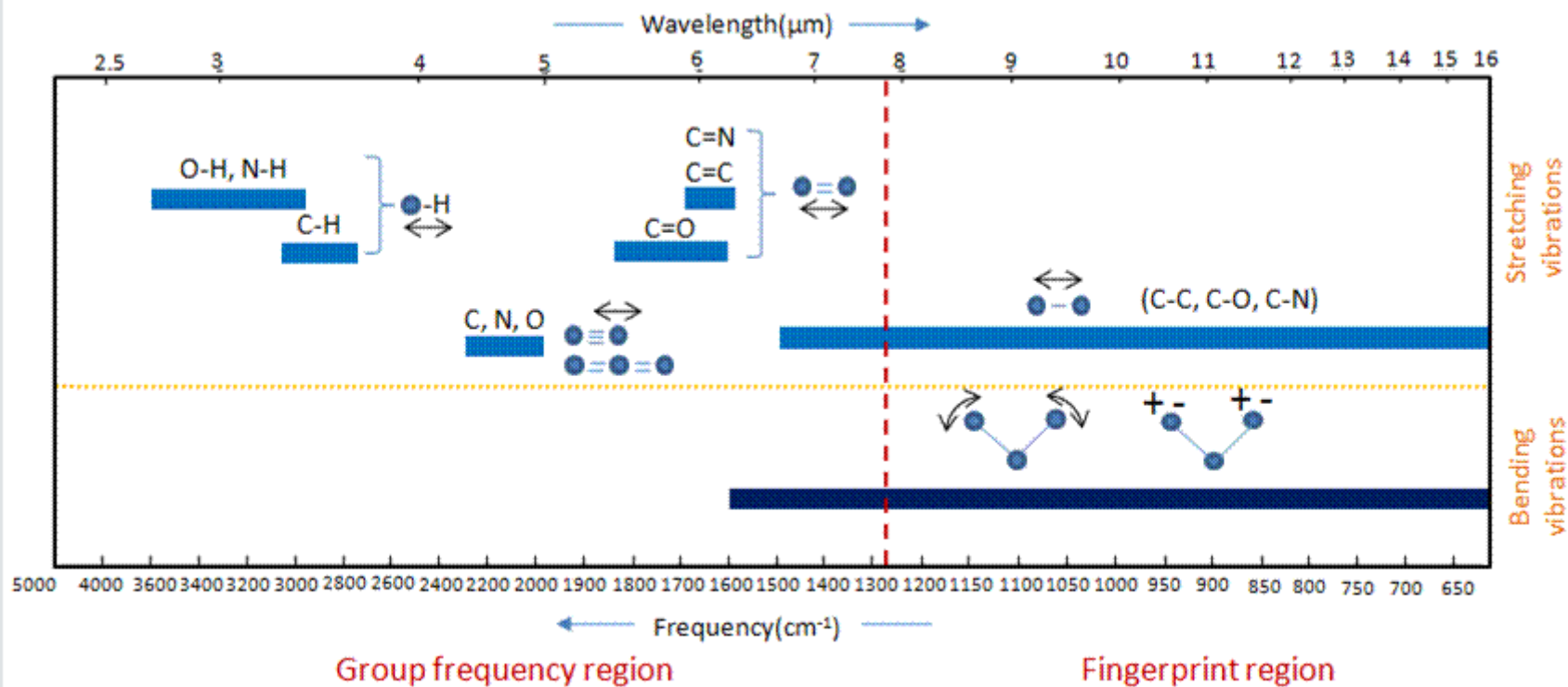
Kapalı formülü; $C_4H_8O_2$ $DD = (2 \times 4 - 8 + 2)/2 = 1$
930 da C-O eğilme titreşimi
1400deki pik; C-H eğilme titreşimi
1720 deki pik C=O gerilme titreşimi
2970 ve 2880 deki iki pik C-H gerilme titreşimi
2500 den başlayıp 3500 de biten büyük pik OH titreşimine
aittir.



Bütanoik asit

Fonksiyonel grup tablosu

4000cm ⁻¹	3600	3200	2800	2400	2000	1600	1200	800	grup
									O-H ger
									NH ger
									COO-H
									=C-H ger
									C _{sp3} -H
									≡C-H
									-(C=O)-H
									C≡N
									C≡C
									C=O
									-C=N
									-C=C
									phenyl
									C-O
									C-N
									C-X



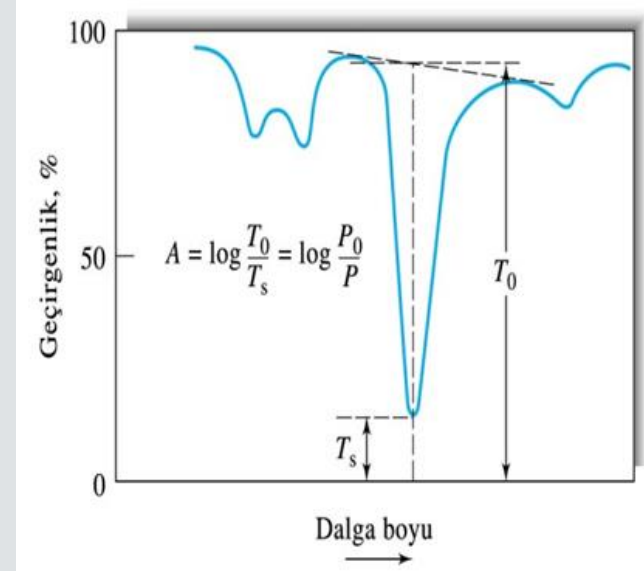
Kantitatif Analiz

İnfrared spektroskopisi daha çok nitel analize uygun olmakla beraber bazen nicel analizde de kullanılır. Bu bölgede de Beer-Lambert eşitliği geçerlidir ve pratik bir yöntem olarak analiz için seçilen pikin zemin çizgisine karşı gelen % geçirgenlik değeri T_z ile pik maksimumuna karşı gelen % geçirgenlik değerinin T_p ' logaritmik farkı alınarak absorbans hesaplanır :

$$A = \log \frac{\%T_z}{\%T_p}$$

Karışımların analizinde ise bileşenlerin birbiri ile örtüşmeyen piklerinden yararlanılır. Nicel analiz için kullanılan ince örnek kaplarının kalınlığı b bilinmiyorsa. bu değer boş kapla belli iki dalga sayısında ν_1 ve ν_2 elde edilen girişim maksimumu veya minimumu sayısından n , aşağıdaki formüle göre hesaplanır:

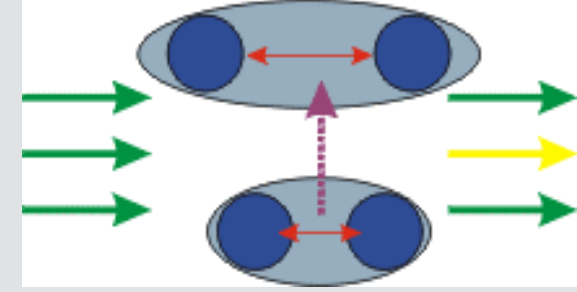
$$b(\text{mm}) = \frac{5n}{\nu_1 - \nu_2}$$



Daha önce anlatılan infrared gaz analizörleri ile atmosferi kirleten çeşitli gazlar ve çeşitli proseslerde atılan gaz artıklar kolayca tayin edilir. Örneğin, CS_2 0,5 ppm, HCN 0,4 ppm piridin 0.2 ppm düzeyinde tayin edilebilmiştir. Bu yöntemle ayrıca CO , CO_2 , NH_3 , SO_2 gibi gazlar da duyarlı olarak tayin edilebilir. Bazı sıvı ve katı örneklerde belli bir fonksiyonel grubun miktarının örneğin toplam keton miktarının bilinmesi istenir. İnfrared spektroskopisi. bu amaç için de çok kullanışlı bir yöntemdir.

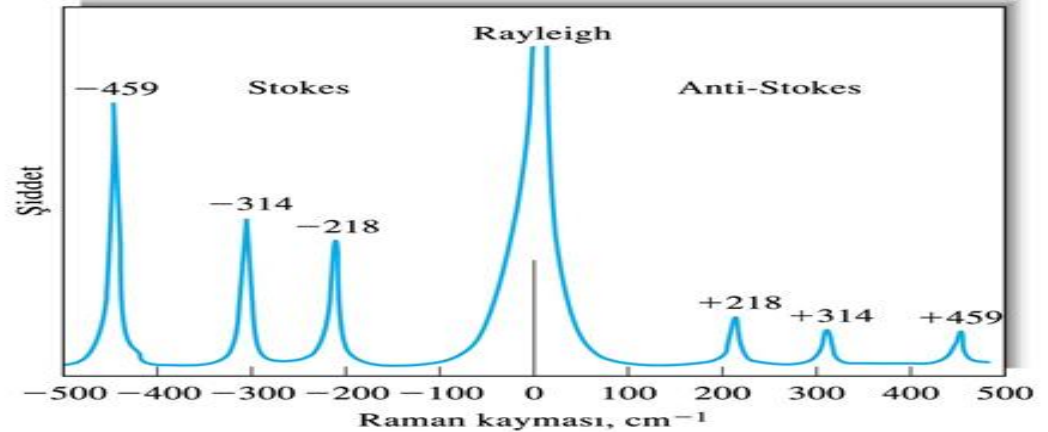
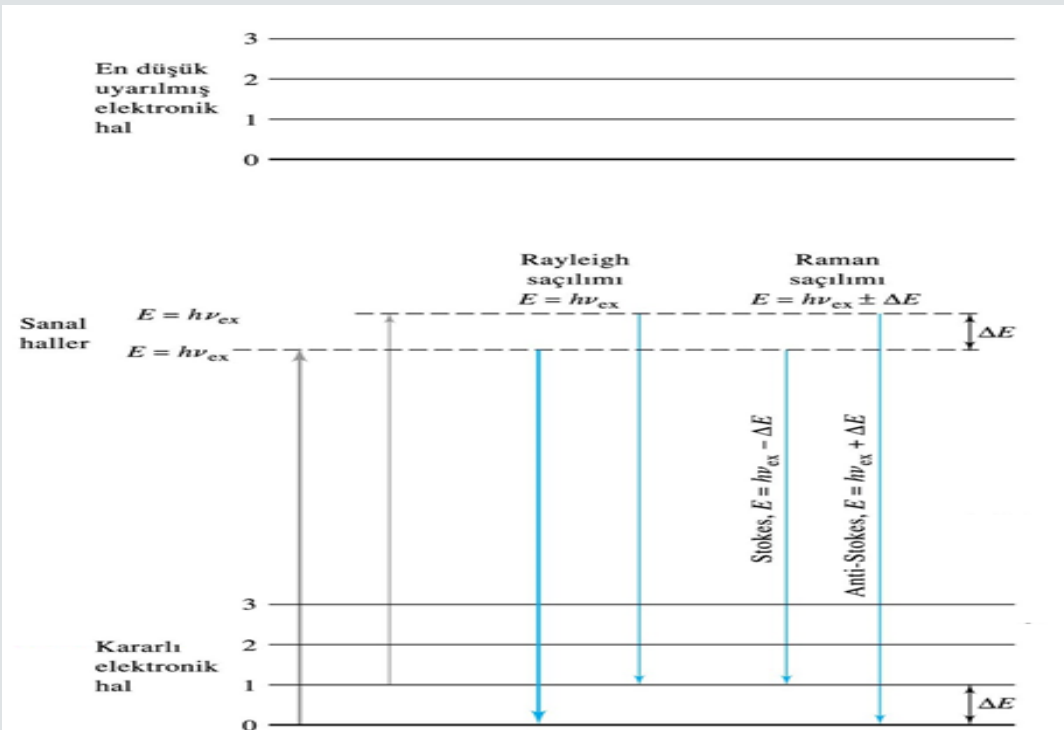
Yakın infrared spektroskopisi normal infrared spektroskopisinin aksine daha çok nicel analiz amacıyla kullanılır. Bu yöntemle hidrojen bağı yapabilen C ve N bileşiklerinin nicel analizi

Raman Spektroskopisi



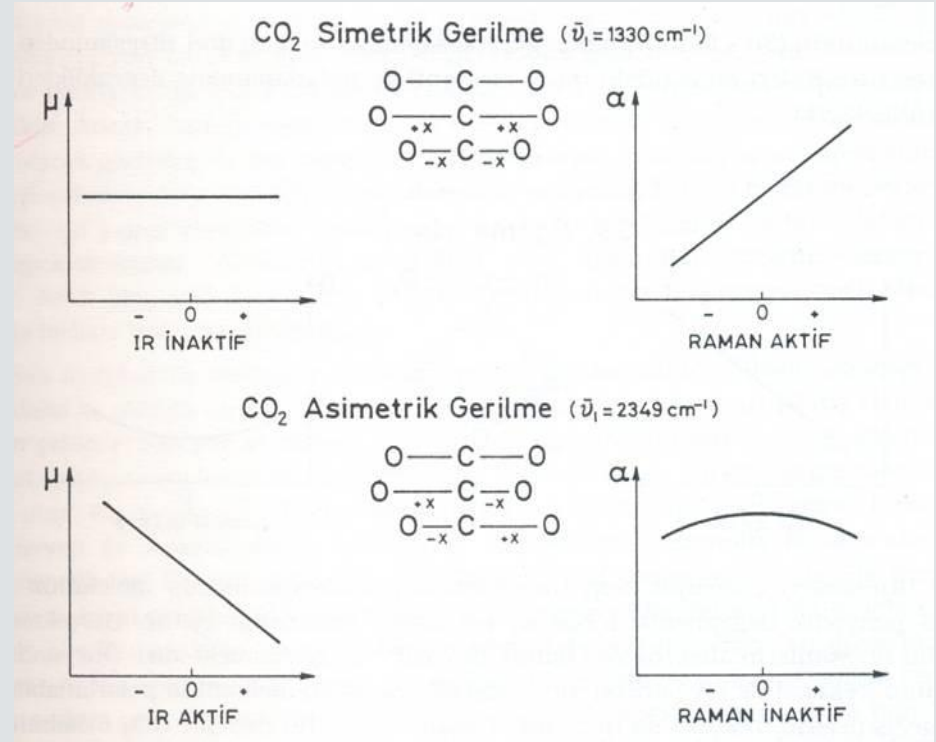
- **Çalışma İlkesi:** Bir numunenin GB veya yakın-IR monokromatik ışından oluşan güçlü bir lazer kaynağıyla ısınlanmasıyla saçılan ışının belirli bir açıdan ölçümüne dayanır. Moleküllerin şiddetli bir monokromatik ışın demeti ile etkileşmesi sırasında ışık absorpsiyonu olayı gerçekleşmiyorsa ışık saçılması olayı meydana gelir. Işık saçılması sırasında saçılan ışığın büyük bir kısmının enerjisi madde ile etkileşen ışığın enerjisine eşit olur ve bu tür elastik saçılma olayına *Rayleigh saçılması* denir. Elastik saçılma olayının yanı sıra saçılan ışığın çok az bir kısmı elastik olmayan saçılma olayı ise *Raman saçılması* adını alır. Rayleigh saçılması olayında Raman saçılmasına göre $10^4 - 10^5$ kez daha şiddetli bir saçılmış ışık oluşur. Ancak Rayleigh saçılması tek bir pik verir ve, titreşim geçişleri hakkında bilgi vermez. Raman saçılması sırasında saçılan ışığın enerjisinde molekül ile etkileşen ışığinkine göre oluşan fazlalık veya azlık ışıkla etkileşen molekülün titreşim enerji düzeyleri arasındaki enerji farkları kadardır. Bu nedenle Raman saçılmasının spektroskopik incelenmesi ile de moleküllerin titreşim enerji düzeyleri hakkında bilgi edinilebilir. Bu tür bir spektroskopik yöntem *Raman spektroskopisi* adını alır. Bu yöntemde molekül ile etkileşen ışığın dalgaboyuna göre saçılan ışığın dalgaboyunda oluşan farklar ölçülür. Bu farklar Raman kayması olarak adlandırılır. Moleküller ile etkileştirilen ışığın kaynağı olarak özellikle son yıllarda genellikle lazer türü kaynaklar kullanıldığından bu yöntem *Lazer Raman Spektroskopisi* adı da verilir.
- Raman spektroskopisi inorganik, organik ve biyolojik sistemlerin kalitatif ve kantitatif analizine uygulanır.

Şekilde Raman saçılması olayının ortaya çıkışının molekülün titreşim enerji düzeyleri ile ilişkisi görülmektedir. $h\nu_0$ enerjili ve molekülün absorplamadığı bir foton molekül ile etkileştiğinde saçılmadan önce çok az sayıda foton enerjilerinin bir kısmını moleküllere aktarır veya moleküllerden çok az sayıda fotona bir miktar enerji aktarılır. Bu enerji aktarımı olayı sonucu moleküller fotonla etkileştikten sonra farklı titreşim enerji düzeylerinde bulunurlar. Stokes türü saçılma hatları Rayleigh hattına göre daha negatif $\Delta\nu$ değerlerinde, anti-Stokes türü saçılma hatları ise pozitif $\Delta\nu$ değerlerinde gözlenir. Bir molekülde gözlenen Raman hatlarının mutlak $\Delta\nu$ değerleri hattın Stokes veya anti-Stokes türü olmasına bağlı olmayıp her iki durumda da aynıdır.



Dalga boyu $\lambda_{ex} = 488 \text{ nm}$ ($\bar{\nu}_{ex} = 20\,492 \text{ cm}^{-1}$) olan lazer ışınlarıyla uyarılmış CCl_4 'ün Raman spektrumu. Raman hatları üzerindeki sayılar, cm^{-1} cinsinden $\Delta\nu = \nu_{ex} \pm \nu_v$ Raman kaymalarını gösterir. Spektrumlarda çoğu zaman Stokes kaymalarının işareti, buradaki gibi eksi değil artı işaretlenir

- Bir molekülün bir fotonla Raman türü saçılma etkileşmesine girebilmesi için molekülün titreşimi sırasında etkileştiği fotonun elektrik alanı tarafından periyodik ve fotonun frekansına eşit frekanslı olarak polarlanabilmesi yani periyodik ve geçici bir dipol momentinin oluşması gereklidir. Raman hatlarının şiddeti, titreşen molekülün fotonla etkileşirken oluşan polarlanabilme değişim hızının karesi ile orantılıdır. Yandaki şekilde doğrusal CO_2 molekülünün simetrik ve asimetric gerilme ve eğilme titreşimleri sırasında molekülün dipol momentinde (μ) ve polarlanabilmesinde (α) oluşan değişimler görülmektedir.



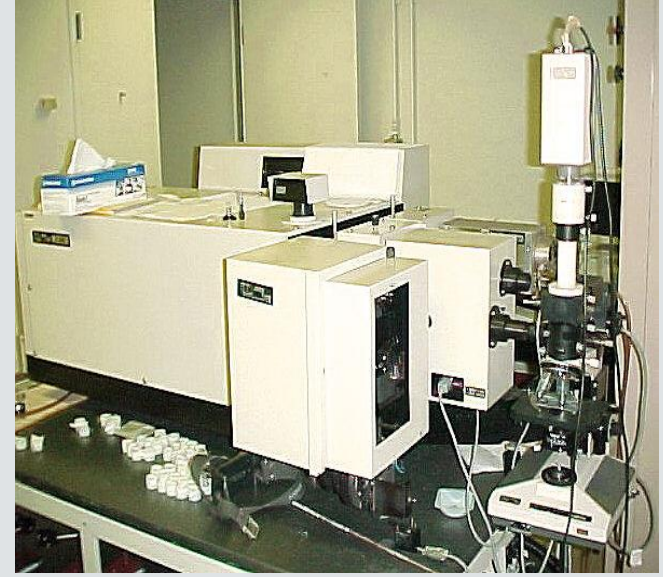
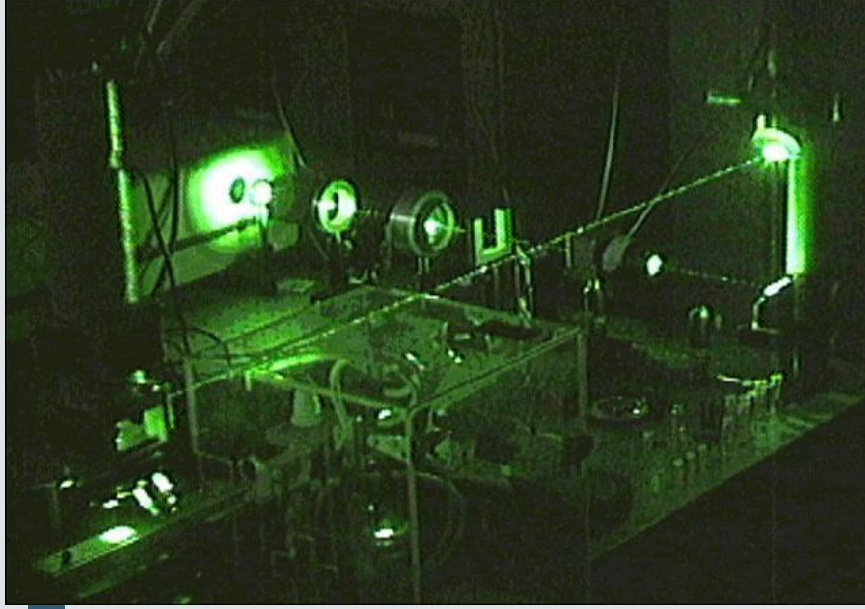
Normal Raman piklerinin şiddeti:

Normal bir Raman pikinin şiddeti veya gücü, molekülün polarizlenebilirliğine, kaynağın şiddetine, aktif grubun derişimine ve bir dizi diğer faktöre karmaşık şekilde bağlıdır. Absorpsiyonun yokluğunda, Raman emisyonunun gücü kaynağın frekansının dördüncü kuvvetiyle artar, ancak UV ışınlamasının ışınla bozunmaya yol açtığından bu bağıntıdan pek yararlanılmaz.

Raman çizgilerinin şiddetleri genelde aktif türlerin derişimleri ile doğru orantılıdır.

- Molekül ile etkileşen fotonun enerjisi, molekülün absorplayacağı foton enerjisinden daha az olduğu durumda oluşan Raman hatlarının şiddetleri çok azdır. Eğer molekülün saçacağı ışığın enerjisi molekülün absorplayacağı fotonun enerji değerine çok yakın ise, saçılan ışığın şiddetinde büyük bir artış olur. Bunun temel nedeni, saçılan ışığın şiddetinin saçılan ışığın frekansının dördüncü kuvveti ile orantılı olarak artmasıdır. Bu yöntemle *rezonans Raman spektroskopisi (RRS)* denir. Normal Raman spektroskopisi ile ancak saf sıvı ve katılar ile çok derişik (0,10 M) çözeltilerden sinyal alınabilirken, rezonans Raman spektroskopisi ile 10^{-6} M gibi çok seyreltik çözeltilerle bile Raman kaymaları ölçülebilir. Yöntemde gerçekleştiren bu duyarlık artışına ek olarak, bu tür bir uygulamada yöntemin seçimliliği de artar, çünkü rezonans Raman spektrumunda sadece ışığı absorplayan kromofor grubun rol aldığı titreşimlere ait bantların şiddeti artar. Böylece, çok karmaşık bir yapıya sahip moleküllerin sadece kromoforlarla ilgili kaymaları gözlenir ve bunların Raman spektrumları daha basit bir biçimde elde edilir. Rezonans Raman spektroskopisi, floresans özelliği olan moleküller için uygun bir yöntem değildir. Floresans ışınması, Raman saçılmasına göre çok daha şiddetli olduğundan Raman hatları ile örtüşür ve ölçümü güçleştirir.
- Floresans özelliğine sahip moleküllere Raman spektroskopisinin uygulanabilmesi için Stokes hatları yerine anti-Stokes hatlarının ölçülmesi gerekir, çünkü bir moleküle ait anti-Stokes hattı o molekülün floresans bandından daha büyük frekanslardadır ve bunlar birbirleri ile örtüşmez. Anti-Stokes hatları normal yoldan ölçüldüğü zaman, çok zayıf hatlar oldukları için genellikle kullanılmazlar. Öte yandan, *koherent anti-Stokes Raman spektroskopisi (CARS)* adı verilen bir yöntemle anti-Stokes hatlarının şiddetleri arttırılabilir. Bu yöntemde örneğe şiddetli iki lazer ışınması birden gönderilir. Bunlardan birisinin yaydığı ışının frekansı sabit olup ikincisinin frekansı değiştirilebilmektedir

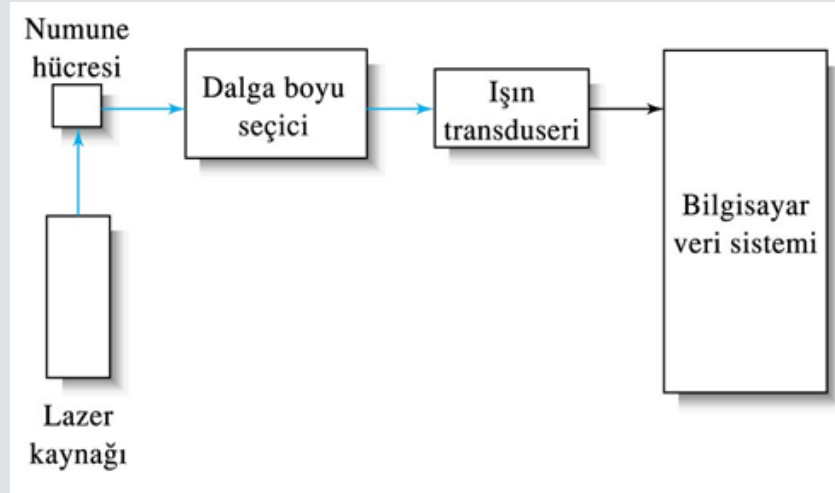
- Raman spektrofotometreleri



Raman spektroskopisinde kullanılan, alet floresans spektroskopisinde kullanılanla çok benzer. Bunların aralarındaki en önemli fark ışık kaynağıdır. Raman spektroskopisinde ışık kaynağı olarak genellikle lazerler kullanılmaktadır.

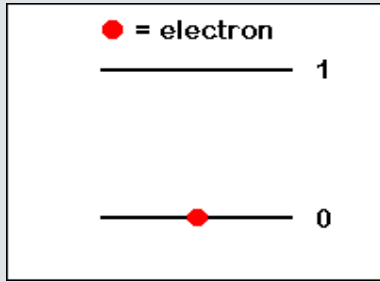
Raman spektrofotometre 3 ana bileşenden oluşur. Bir (ışın) lazer kaynağı, bir numune aydınlatma sistemi ve uygun bir spektrometre. Raman saçılma sinyali Rayleigh saçılma sinyalinden zayıf olduğundan spektrometrenin iyi olması gerekir.

Prof.Dr. Mehmet Sayim KARACAN

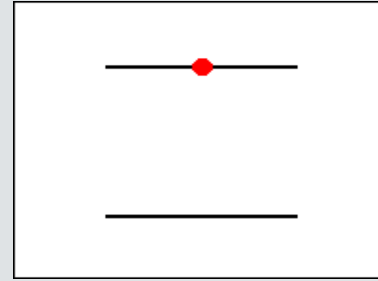


Işık Kaynakları olarak lazer kullanılır.

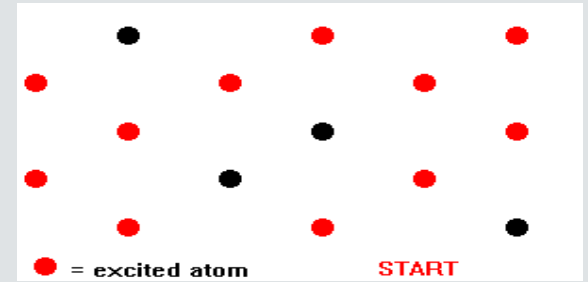
Lazer (L.A.S.E.R.), zorlanmış emisyon ile ışık çoğaltılması anlamına gelen "Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation" sözcüklerinin baş harflerinden türetilmiş bir kısaltmadır. Elektrik arkıyla Uyarılmış enerji düzeyine çıkan bir atom veya molekül kendiliğinden bir ışık emisyonu yapabileceği gibi, uyarılma enerjisine eşit enerjili bir fotonla etkileşerek de ışık emisyonuna zorlanabilir. Şekilde, uyarılmış molekülün yapabileceği bu iki tür emisyon olayı görülmektedir.



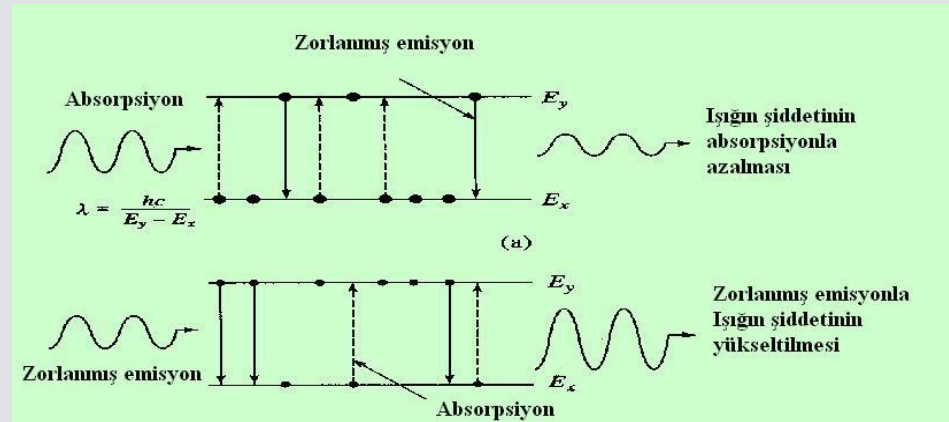
Kendiliğinden emisyon



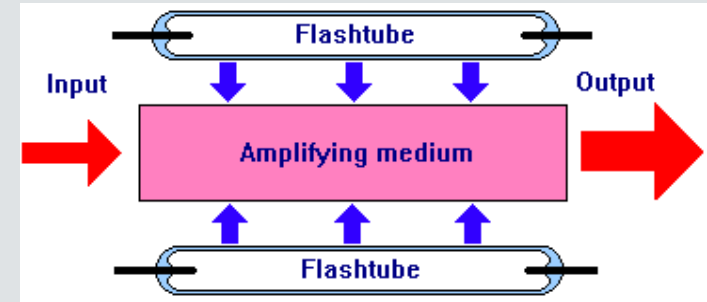
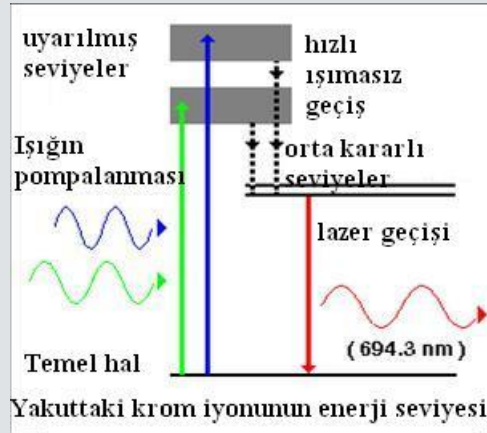
Zorlanmış emisyon



Üç molekül uyarılmış altı molekül temel haldedir. Gelen 3 foton absorplanınca 3 uyarılmış molekül oluşurken, 2 molekül de iki foton yayarak temel hale döner. Yani emisyon absorpsiyondan küçük olur. İkincisinde ise emisyon absorpsiyondan büyük olur. Burada uyarılmış enerji seviyesi Triplet haldedir. Triplet halin ömrü uzun olduğu için ($t > 10^{-5}$ s) burada uyarılmış haldeki tanecik sayısını



Zorlanmış emisyon olayında yayılan ışığın şiddeti (I), sistemi emisyonla zorlayan ışık şiddetine göre (I_0) daha fazladır ($I > I_0$). Ayrıca zorlanmış emisyon sonucu yayılan fotonlar, sistemi emisyonla zorlayan fotonlarla aynı fazda ve aynı yöndedir (koherent ışımaya). Lazer ışınması, uyarılmış duruma getirilen sistemin kendiliğinden yaydığı ışınları kullanarak emisyonla zorlanması ile ortaya çıkar. Lazerde ışığın yükseltilmesi için, uyarılmış emisyon ile oluşan foton sayısının, absorpsiyon sonucu tüketilen foton sayısından büyük olması gerekir. Bu şart uyarılmış durumda bulunan tanecik sayısının, düşük enerjili seviyede bulunanlardan daha büyük sayıda olması halinde sağlanacaktır.



Lazer olarak katı hal lazeri

yakut kristali (esas olarak Al_2O_3 ten oluşmuştur, %0,05 oranında Cr(III) içerir)

Nd:YAG lazeri kullanılır(İttriyum ve Alüminyum lal taşı (garnet) ana kristalinde Neodiyum iyonları içerir.)

- Gaz lazerler

He/Ne, Ar⁺ veya Kr⁺ iyon lazerler, CO₂ veya N₂ ortamlı lazerler, eksimer lazerler(He, F ile Ar veya Xe gazlarından birinin karışımı ile elde edilir.)

- Boyar madde lazerler

- Yarı iletken Diyod lazerler

Raman Spektroskopi için Yaygın Olarak Kullanılan Bazı Lazer Kaynakları

Kaynak Tipi	Dalga boyu, nm
Argon iyonu	488,0 veya 514,5
Kripton iyonu	530,9 veya 647,1
Helyum/Neon	632,8
Diyot Lazeri	785 veya 830
Nd-YAG	1064

- Numune ışınlama sistemi

- Numunenin hazırlanması oldukça kolaydır. Cam malzeme kullanılabilir. Lazer kaynağı numunenin küçük bir alanına kolayca odaklanabilir.

- Sıvı ve katı numuneler az miktarda bile kolayca analiz edilir. Sulu çözeltiler de Raman spektroskopisiyle analiz edilebilir.

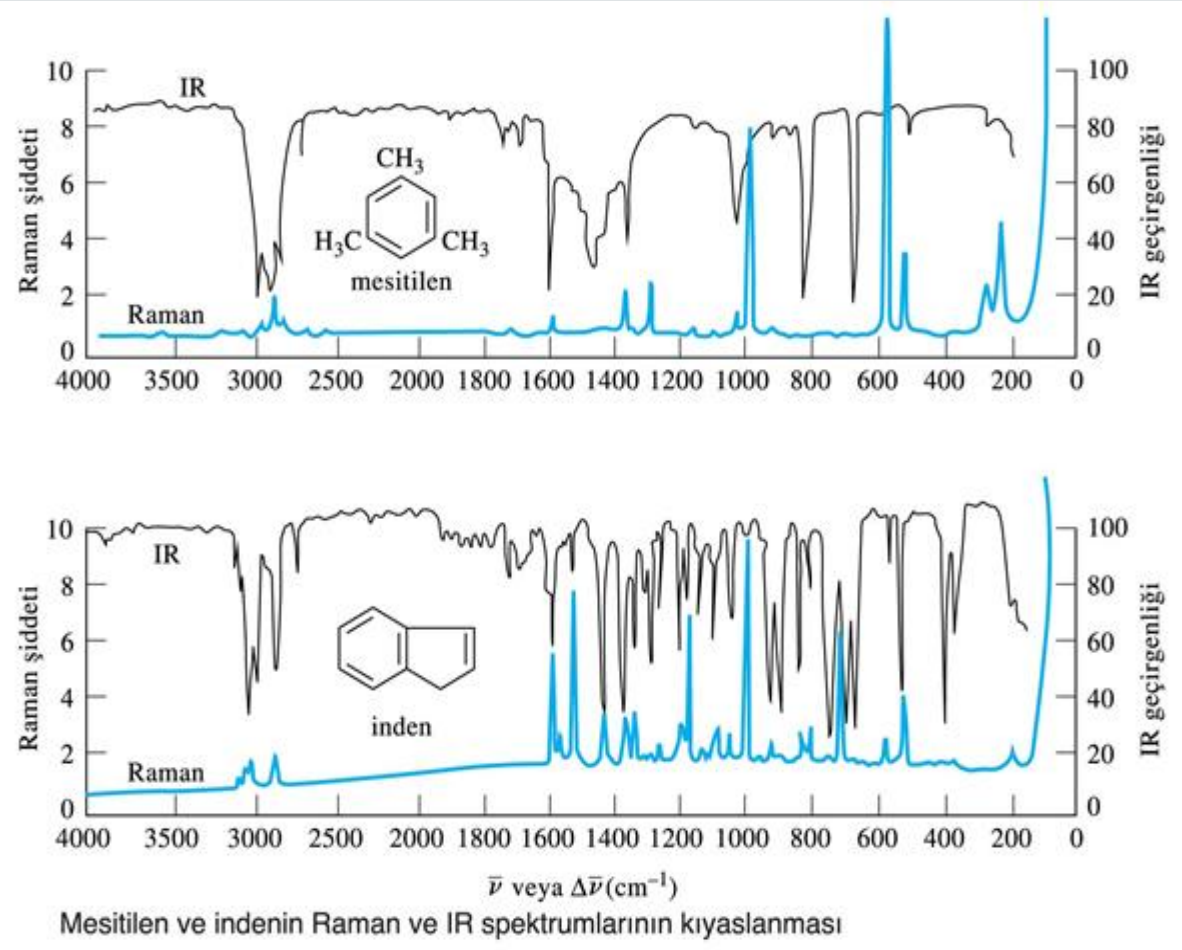
- Monokromatör olarak optik ağ kullanılır.

- Dedektör olarak, Fotoçoğaltıcı tüp veya CCD(Yük-eşleşmiş dedektör) dedektör kullanılır.

• Analitik Uygulamalar

- Raman spektroskopisi yöntemi ile katı sıvı ve gaz örnekler incelenebilir. Katı ve sıvı örnekler bir kapiler cam veya kuvarz tüpte tufularak spektrumu çekilir. Lazer ışması ile temasta olan örnek bozunmuyorsa oluşan yerel sıcaklık artışlarını önlemek için örneğin döndürülmesi veya bir pompadan gönderilen bir sıvı ile soğutulması gerekebilir.
- Raman spektroskopisi yöntemi ile daha çok nitel analiz yapılır. Bu amaçla izlenen yol. infrared spektrumlarının yorumunda izlenen yola benzer. Bir molekülün Raman ve infrared spektrumlarının birlikte değerlendirilmesi ile nitel analiz daha kolaylaşır.
- Moleküllerin yapısında bulunan $-C=C-$, $-C\equiv C-$, $-N=N-$, $-S-S-$, $-C-O-C-$ türü titreşimler ile halkalı bileşiklerde gözlenen halka daralması-halka genişlemesi titreşimi oldukça şiddetli Raman hatlarının gözlenmesine yol açar. Böylece infrared spektrumunda şiddeti az olan bu bantlar Raman yöntemi ile rahatça ölçülebilir.
- İnfrared spektroskopisinde kullanılan CS_2 , CCl_4 , $CHCl_3$ gibi organik çözücüler Raman spektroskopisinde de kullanılabilir. Ancak bu çözücülerin kendi Raman kaymaları değerlerinin bilinmesi gereklidir. İnfrared spektroskopisinde çözücü olarak kullanılamayan su, Raman spektroskopisinde sık kullanılır. Su moleküllerinin neden olduğu Raman hatları oldukça zayıftır. Suyun bu yöntemde kullanılabilen bir çözücü olması, birçok biyokimyasal ve farmasotik maddenin nitel analizinde infrared yönteminin aksine büyük bir kolaylık sağlar. Raman spektroskopisi yönteminin infrared spektroskopisi yöntemine göre bir başka üstünlüğü de aynı aletle hem yakın infrared hem normal infrared, hem de uzak infrared bölgelerindeki bilgilerin elde edilebilmesidir. Bilindiği gibi, infrared spektroskopisinde bu üç bölge için aletin parçaların ayrı ayrı özelliklere sahip olması yani farklı spektrometrelerin kullanılması gerekir. Yakın infrared ve uzak infrared spektrofotometrelerinin bulunmadığı laboratuvarlarda Raman spektrofotometresi ile gerekli spektroskopik bilgiler edinilebilir.

Normal spektroskopisi yöntemi, nicel analiz için çok yaygın olarak kullanılmaz. Ancak RRS ve yüzey Raman yöntemleri ile duyarlık çok fazla arttırılabildiğinden bu yöntemler nicel analizde uygulama alanı bulmuşlardır. Floresans özelliğe sahip moleküllerin Raman kaymalarının elde edilmesi normal yöntemle mümkün değildir. Ancak, daha önce de vurgulandığı gibi, floresans özelliğe sahip moleküllerin Raman spektrumunu elde etmek için CARS yöntemi kullanılır. Floresans özelliği olan moleküllerin Raman spektrumu floresans etkisinden arınmış olarak Fourier Transform Raman (FTR) spektrometresi ile de elde edilebilir.



■ Floresansa neden olan kısa dalgaboylu lazer yerine daha uzun dalgaboylu bir lazer kullanıldığında saçılmanın şiddeti frekansının dördüncü kuvveti ile orantılı olarak azalmasına rağmen FTR yönteminin duyarlığı çok fazla olduğundan Raman kaymaları kolayca ortaya çıkartılabilir.

- Bir maddenin 4358 Å ışın demetiyle uyarılmasından 4180,4490 ve 4812 Å luk raman saçılmaları elde ediliyor raman kaymalarını ($\Delta\bar{\nu}$) ve antistokes ışınlarının dalga boylarını bulun.

- $$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{4358 \cdot 10^{-8} \text{ cm}} = 2,295 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$$

Rayleigh saçılması

- 4180Å için
$$\bar{\nu} = \frac{1}{4180 \cdot 10^{-8} \text{ cm}} = 2,392 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1} > \bar{\nu}_R \text{ antistokes}$$

- 4490Å için
$$\bar{\nu} = \frac{1}{4490 \cdot 10^{-8} \text{ cm}} = 2,227 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1} < \bar{\nu}_R \text{ stokes}$$

- 4852Å için
$$\bar{\nu} = \frac{1}{4852 \cdot 10^{-8} \text{ cm}} = 2,078 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1} < \bar{\nu}_R \text{ stokes}$$

- Rayleigh Saçılması: 2295

- Stokes
$$2078 - 2295 = -212 \text{ cm}^{-1}$$

- $$2227 - 2295 = -63 \text{ cm}^{-1}$$

- Antistokes
$$2392 - 2295 = +102 \text{ cm}^{-1}$$

-

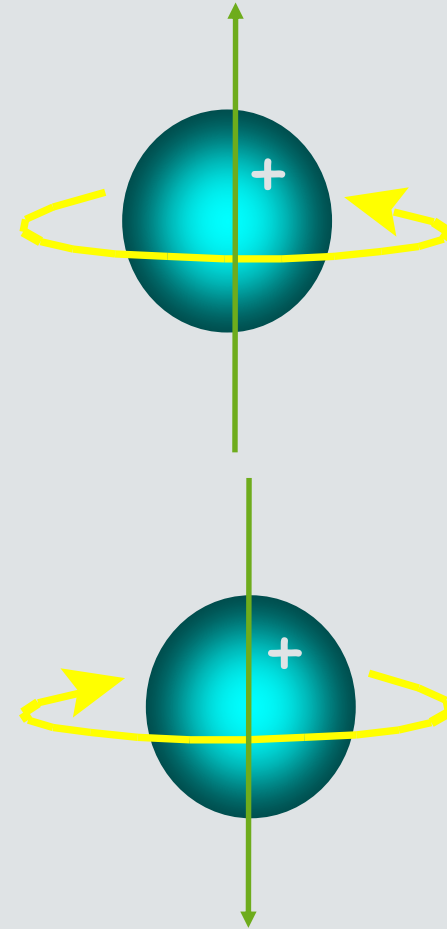
NMR spektroskopisi

Çalışma ilkesi: Çekirdeklerin manyetik alanda, 4-900 MHz (75m -0,33m) aralığındaki Radyo frekansı aralığındaki elektromanyetik ışınların absorpsiyonuyla uyarılmalarının ölçümüne dayanır. NMR spektroskopisi kovalent bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında kullanılır.

^1H , ^{11}B , ^{13}C , ^{15}N , ^{31}P , ^{19}F vb. NMR ları vardır.

Bu başlık altında ^1H NMR ı incelenecektir.

Atom çekirdeği ve elektronlar, atomu oluşturan yüklü taneciklerdir. Elektronlar kendi eksenleri etrafında dönerler yani bir "spin" hareketi yaparlar. Atom çekirdeklerinin çoğu da spin hareketi yapar. Elektronun ve en basit çekirdek yapıtaşları olan proton ve nötronun spin kuantum sayısı, I , veya spin değerleri $1/2$ dir. Atom çekirdeklerinde proton ve nötron sayıları çift sayılı ise (^4He , ^{12}C , ^{16}O çekirdeklerinde olduğu gibi) bu çekirdeklerin net spini yoktur($I=0$). Eğer çekirdekteki nötron ve proton sayıları tek sayılı ise, yani nötron ve proton sayılarının toplamı çift sayılı ise, çekirdeğin net spini tam sayılıdır. Örneğin, ^2H , ^6Li ve ^{14}N gibi çekirdeklerin net spini $I = 1$ e, ^{10}B çekirdeğinin net spini 3 e eşittir. Atom çekirdeğinin proton sayısı veya nötron sayısı tek sayılı ise, spini yarımlı değer alır. Buna örnek olarak, spini $1/2$ olan ^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F , ^{31}P , ^{57}Fe , spini $3/2$ olan ^7Li , ^{11}B , ^{79}Br , ^{81}Br , ^{35}Cl , ^{37}Cl , ^{23}Na , ^{53}Cr , ^{63}Cu , ^{61}Ni , spini $5/2$ olan ^{55}Mn , ^{127}I ve spini $7/2$ olan ^{59}Co çekirdekleri verilebilir.



Spini olan bazı taneciklerin özellikleri

Çekirdek	I	μ	Doğal bolluk. %	1,4092 T manyetik alanda Lannor ve rezonans frekansı (MHz)
^1H	1/2	2.79	99.980	60 000
^2H	1	0.86	0.0156	9211
^{10}B	3	1.80	18.83	6448
^{11}B	3/2	2.69	81.17	19248
^{13}C	1/2	0.70	1.108	15086
^{14}N	1	0.40	99.64	4334
^{15}N	1/2	-0.28	0.36	6079
^{19}F	1/2	2.63	100.0	56444
^{31}P	1/2	1.13	100.0	24286
^{35}Cl	3/2	0.82	75.4	5879
^{37}Cl	3/2	0.68	24.6	4893
e^-	1/2	-1836		9000000

Bu çizelgedeki her bir çekirdeğin NMR'de çekirdek spininin enerjisinin kaç yarılabacağı $2I+1$ ile bulunur. Örneğin $I = 1$ ise enerji seviyesi 3'e yarılar (örn. Azot). Doğal bollukların büyüklüğü o çekirdeğe ait NMR'nin duyarlılığının daha iyi olduğunu gösterir. Örneğin, ^{13}C 'ün doğal bolluğunun az olmasından dolayı ^{13}C - NMR'nin duyarlılığı çok düşüktür bu nedenle spektrumun alınması daha uzun sürede olur (5-6 saat).

Kuantum mekaniğine göre spin hareketine giren yüklü bir taneciğin açısal momenti kuantlaşmış olup bu açısal momentumun belli bir eksen yönünde $(2I+1)$ bileşeni vardır. Bu bileşenler herhangi bir manyetik alanın yokluğunda eşenerjili olup, bunların sayısı tam sayılı I değerleri için,

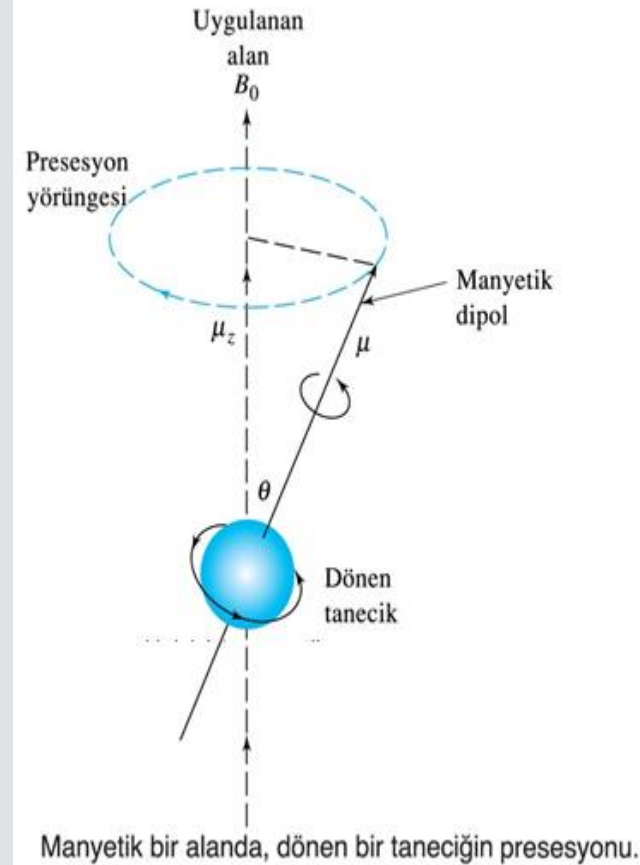
$I, I-1, \dots, 0, \dots, -(I-1), -I$

Yarım sayılı I değerleri için,

$I, I-1, \dots, 1/2, -1/2, \dots, -(I-1), -I$

kadardır. Kendi eksenini etrafında dönen yüklü bir parçacık dairesel bir elektrik alanı oluşturacağından bu akım bir manyetik alan yaratır. Bu ise, spin hareketi yapan yüklü bir taneciğin küçük bir mıknatıs gibi davranacağı ve dolayısı ile dıştan uygulanan bir manyetik alandan etkileneceği anlamına gelir.

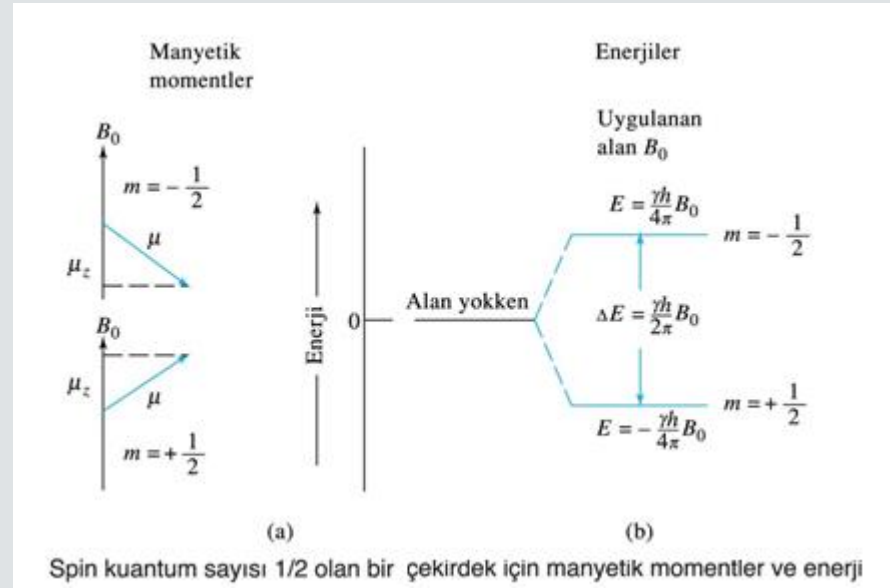
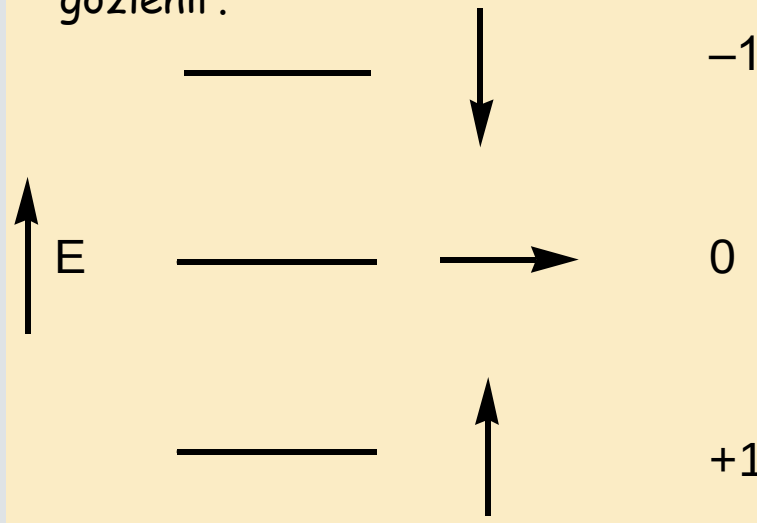
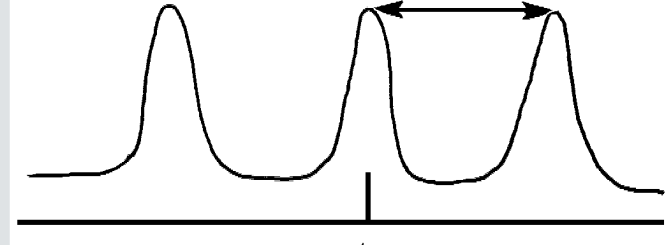
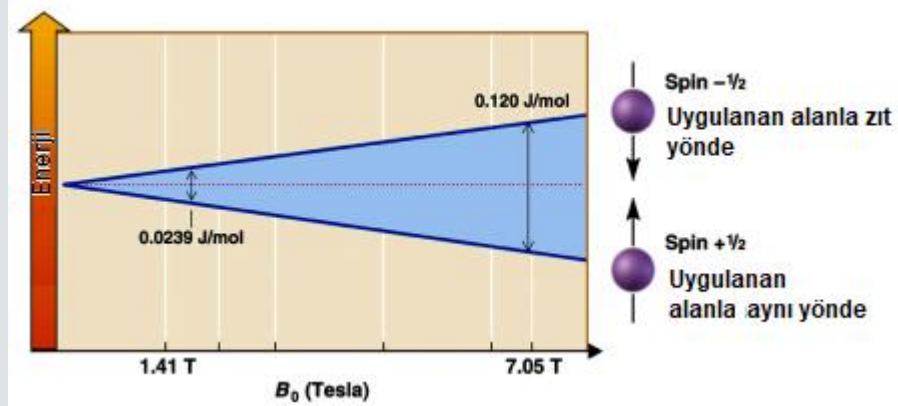
Spin kuantum sayısı $1/2$ olan bir çekirdek için manyetik alanda, $2(1/2) + 1 = 2$ enerji düzeyi oluşur. Bunlardan daha kararlı yani daha düşük enerjili olanı spin hareketi yapan çekirdeğin oluşturduğu manyetik alanın dışarıdan uygulanan manyetik alan ile aynı yönde olduğu duruma karşı gelir. Daha az kararlı, yani daha yüksek enerjili olan ise iki manyetik alanın birbirine ters olduğu duruma karşı gelir. İki düzey arasındaki fark kadar $(E_B - E_A)$ bir enerjiyi absorplayan çekirdek, spininin dış manyetik alana ters olduğu yüksek enerjili konuma gelir. Manyetik alan içinde tutulan yüklü bir taneciğin oluşturduğu manyetik dipol, bu alan içinde Larmor dönmesi hareketini yapar. Periyodik türden olan bu hareketin frekansı, (Larmor frekansı) ν , Hz cinsinden yandaki eşitlik ile verilir.



μ ; manyetik moment
 β ; tek bir nükleer magneton değeri ($5,0505 \times 10^{-31}$ J/G).
 H_0 ; Uygulanan manyetik alanın manyetik akı yoğunluğu (tesla veya gauss) dur.

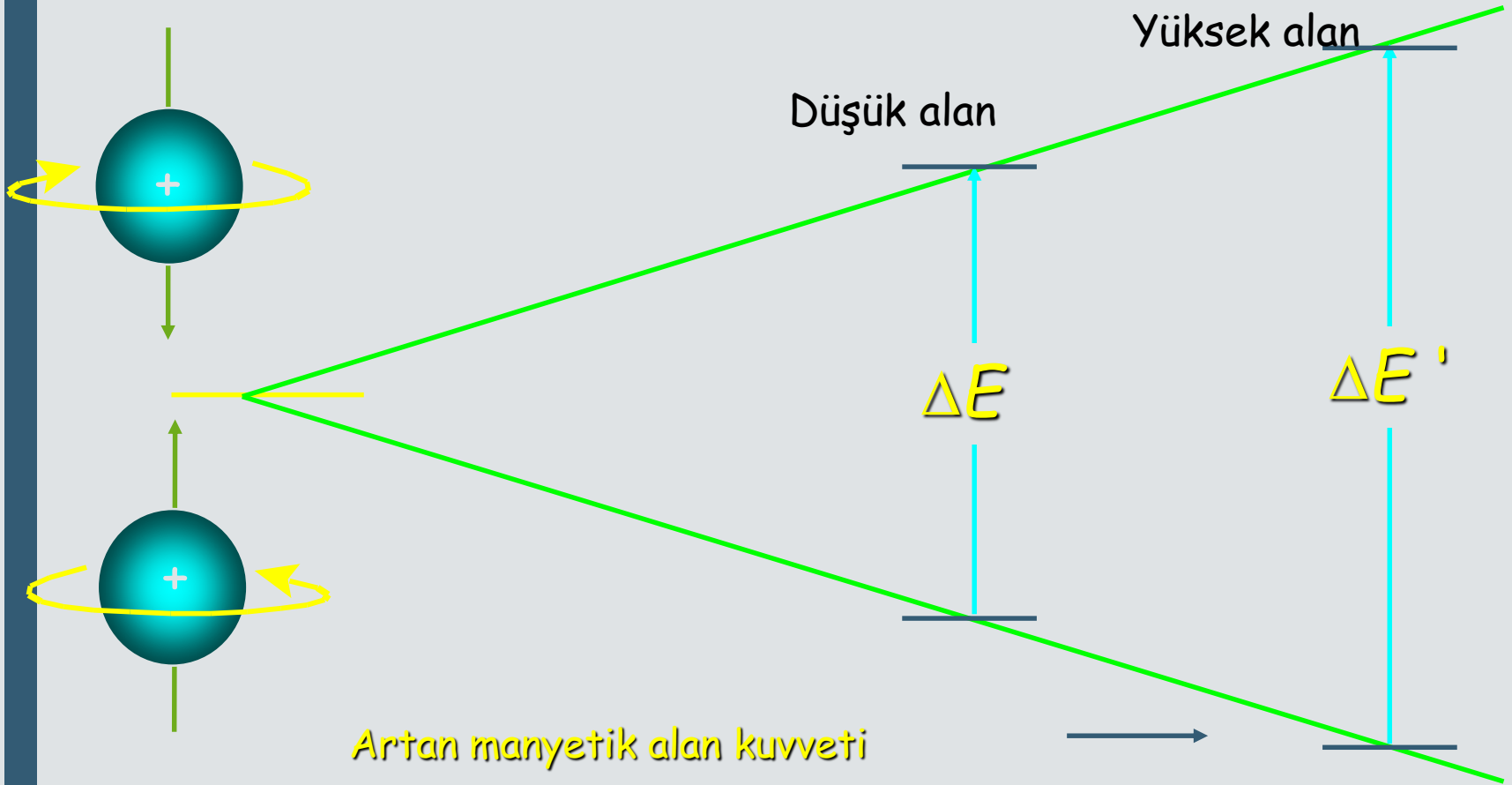
Yandaki şekilde spin kuantum sayısı $I=1/2$, $(2I+1) = 2$ olan bir atomda çekirdeğe ait manyetik alanda iki tane enerji yarılmaları gözlenir.

Altındaki şekilde ise spin kuantum sayısı $I=1$, $(2I+1) = 3$ olan atomda çekirdeğe ait 3 adet enerji yarılmaları ve buna bağlı alınan spektrumda 3 pik gözlenir.



Spin kuantum sayısı 1/2 olan bir çekirdek için manyetik momentler ve enerji

Nükleer Spin Halleri arasındaki Enerji Farkı



Manyetik alan yokken enerji farkı da yoktur.

NMR spektroskopisi yöntemi ile en fazla incelenen çekirdek olan protonun 14092 Gauss'luk (1T= 10 000 Gauss) manyetik alanda temel enerji düzeyinden uyarılmış enerji düzeyine çıkarılabilmesi için absorptlaması gereken enerji ve bu enerjiye karşı gelen frekans kolayca hesaplanabilir. Proton için $\mu = 2,7927$ nükleer magnetondur. (m_{IB} , m_{IA} , sırasıyla yüksek ve düşük enerjili düzeyin manyetik kuantum sayılarıdır.

$$\Delta E = \frac{\mu\beta(m_{IA} - m_{IB})}{I} = \frac{2,7927(5,0505 \times 10^{-31} \text{ J/G})(14092 \text{ G})(1/2 - (-1/2))}{1/2} = 3,98 \times 10^{-26} \text{ J}$$

Bu enerjiye karşı gelen frekans ise

$$\Delta E = h\nu \quad 3,98 \times 10^{-26} \text{ J} = (6,6256 \times 10^{-34} \text{ J.s}) \nu \quad \nu = 6,00 \times 10^7 \text{ s}^{-1} = 60,0 \text{ MHz}$$

Bu sonuca göre, manyetik akı yoğunluğu yaklaşık 14 kG olan proton NMR spektrofotometrelerinde kullanılması gereken radyo frekans kaynağının 60 MHz'lik ışıma yayması gerekir. Her bir çekirdeğin m_I , I ve μ değerleri farklı olduğundan, değişik çekirdeklerin rezonansa geldikleri frekanslar da farklıdır.

Manyetik alan içinde, ışık absorpsiyonu olayı gerçekleşmeden önce yüksek enerji düzeyindeki çekirdeklerin düşük enerji düzeyindeki çekirdeklere oranı Boltzmann dağılım yasası ile bulunabilir:

Bu oran, 25°C da ve 14092 G'luk manyetik akı yoğunluğunda hidrojen çekirdekleri için hesaplanırsa, $\mu = 2,7927$ nükleer magneton, $\beta = 5,050510^{-31} \text{ J/G}$, $I = 1/2$ ve $k = 1,381 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ değerleri ile,

μ ; manyetik moment
 β ; tek bir nükleer magneton değeri ($5,0505 \times 10^{-31} \text{ J/G}$).
 H_0 ; Uygulanan manyetik alanın manyetik akı yoğunluğu (tesla veya gauss) dur.

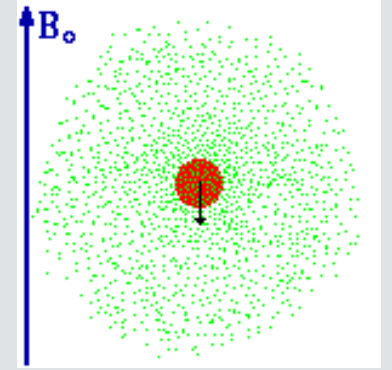
$$\frac{N_B}{N_A} = e^{\frac{-\mu\beta H_0}{kT}}$$

$$= 0.99999$$

bulunur. Görüldüğü gibi ışık absorpsiyonu olayı gerçekleşmeden önce bile iki enerji düzeyindeki dağılım hemen hemen aynıdır. Bu oranın 1,00000 e eşit olması ile sistem doygunluğa ulaşır ve artık ışık absorptlamaz.

Kimyasal Kayma

Her bir çekirdek için ayrı bir rezonans frekansının kullanılması gereklidir. Bu yüzden NMR spektrometreleri bir veya birkaç çekirdeğin incelenmesi için tasarlanmıştır. Kimyada karşılaşılan maddelerin çok büyük bir kısmında hidrojen atomu bulunduğundan yöntemin önce protonlar için incelenmesi uygun olur. Protonun $1/2$ olan spin değeri nedeniyle manyetik alan içinde tutulduğunda iki spin enerji düzeyi oluşur. Uygun bir radyo dalgası fotonu ile etkileştiğinde proton manyetik rezonansa gireceğinden, NMR yöntemiyle bir örnekte hidrojen atomu olup olmadığını anlamak ve varsa ne kadar hidrojen atomu olduğunu ölçmek mümkündür. Ancak, yöntemin gücü bu kadarla kısıtlı değildir. Buraya kadar çekirdeklerin manyetik rezonansları tartışılırken, bunların atomlarda elektronlarla beraber olduğu düşünülmedi. Bu elektronların etkisinde olmayan yalın bir çekirdeğin maruz kaldığı dış manyetik alan değeri ile elektron bulutuyla sarılı bir çekirdeğin hissettiği dış manyetik alan değeri farklıdır. Çekirdeği saran elektron bulutunun dıştan uygulanan manyetik alan içindeki hareketi sonucu bir manyetik alan oluşur ve bu alan dış manyetik alana ters yönde olup dıştan uygulanan alanın etkisini azaltır. Bu nedenle, elektronlarla sarılı bir çekirdeğin belli bir radyo dalga fotonu ile rezonansa girebilmesi için dıştan uygulanan alan değerini biraz daha arttırmak gereklidir. Elektronların bu etkisine *perdeleme etkisi* denir. Elektronların çekirdeği dış, manyetik alana karşı ne kadar perdeleyeceği, o çekirdeğin maruz kaldığı elektron yoğunluğuna bağlıdır ve (σ ile gösterilen perdeleme sabiti ile verilir:

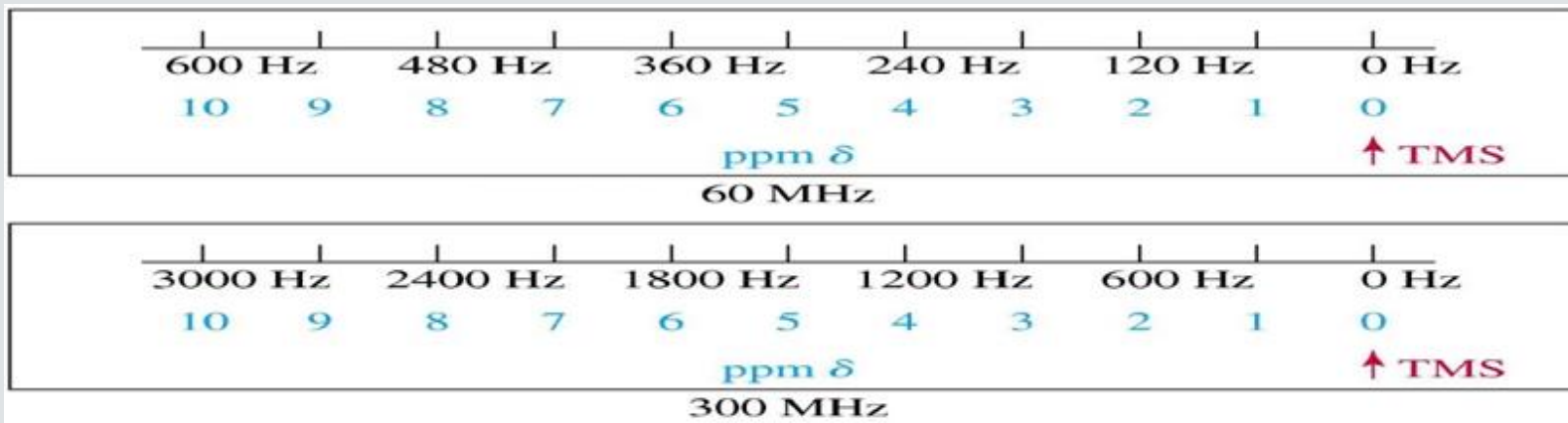


Atom manyetik alana maruz kaldığında elektronları uygulanan manyetik alan yönünde veya ters yönde hareket eder, çekirdek ise manyetik alana zıt yönlenir.

- $H_o - \sigma H_o = H_o(1 - \sigma) = H$
- eşitliğine göre dıştan uygulanan H_o manyetik alan şiddetinin σ kadar olan bir kesri, elektron perdelemesi nedeniyle çekirdek tarafından hissedilmemektedir. Oksijen atomu karbon atomuna göre daha elektronegatif olduğu için C-H bağındaki hidrojen atomunun çekirdeği, O-H bağındaki hidrojen atomu çekirdeğine göre daha fazla bir elektron yoğunluğunun etkisinde kalır. Bu nedenle σ_{C-H} değeri, σ_{O-H} değerinden daha büyük olur. C-H protonunun, belli bir frekanstaki radyo dalgası fotonu ile rezonansa girmesi için O-H protonuna göre daha fazla bir manyetik alan uygulanmalıdır. Böylece, manyetik alan taraması sırasında CH_3OH gibi bir molekülde O-H ve C-H türü protonlar farklı alan değerlerinde NMR pikleri oluştururlar. Ayrıca CH_3OH molekülünde üç tane C-H türü ve bir tane O-H türü proton olduğundan, elde edilecek C-H NMR piki, O-H NMR pikine oranla üç kat daha şiddetli olarak gözlenir.
- Farklı kimyasal çevreye sahip çekirdeklerin uygulanan radyo dalgası fotonu ile farklı manyetik alanlarda rezonansa girmesine *kimyasal kayma* adı verilir. Kimyasal kaymanın hangi ölçüde ortaya çıkacağını, molekülde bulunan π elektronlarının manyetik alan varlığında yaptığı hareketler sonucu oluşan manyetik alanın yönünü de etkiler.

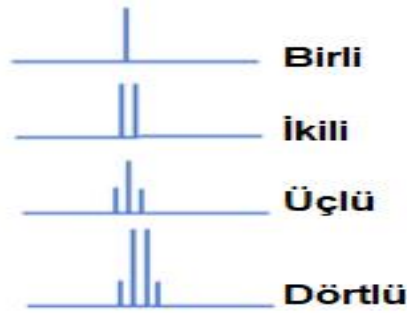
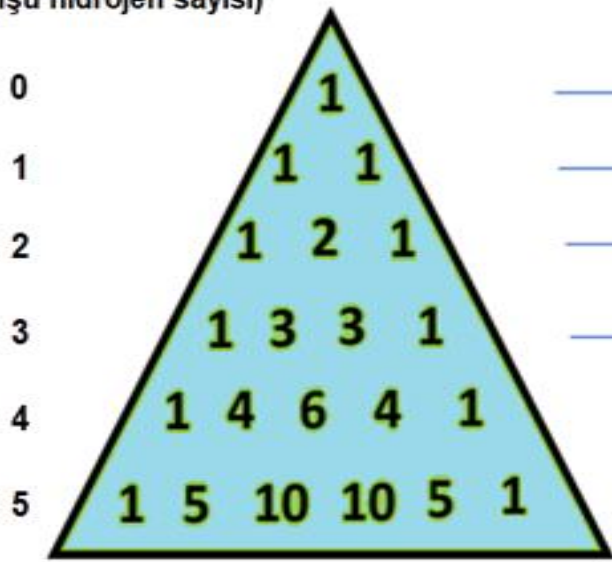
$$\text{Kimyasal Kayma}(\delta) = \frac{\text{Sinyalin frekansı(Hz)} - \text{TMS'nin frekansı(Hz)}}{\text{Spektrometrenin radyo dalgası frekansı(Hz)}} \times 10^6$$

$$\delta = \frac{\nu_x - \nu_{TMS}}{\nu_s} \times 10^6$$



Piklerin görüldüğü frekanslar yukarıdaki şemada görüldüğü gibidir. 60 MHz'lik bir NMR cihazında 240 Hz frekansında görülen pikin Kimyasal kayma değeri (240/60) 4ppmdir. 300 MHz'lik bir NMR cihazında 1200 Hz frekansındaki pikin Kimyasal kayma değeri ise (1200/300) 4 ppm olur. TMS nin elektron yoğunluğu çok fazla olduğundan (perdeleme çok fazla) referans kabul edilir. Çok düşük derişimlerde bile pik şiddeti büyüktür)

n (komşu hidrojen sayısı)

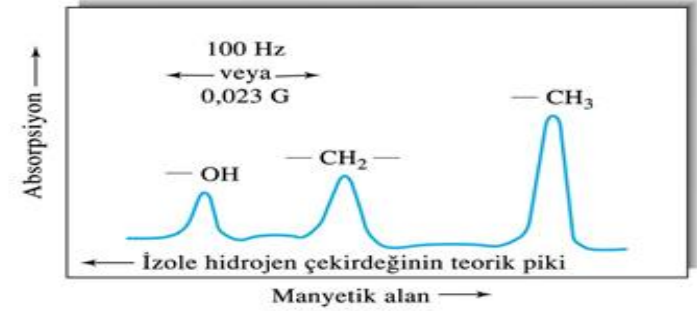


Spin-spin Etkileşmesi

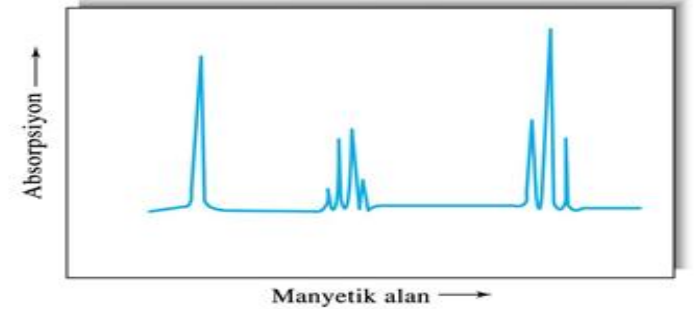
Çekirdeklerin spin enerji düzeyleri bu çekirdeklere komşu ve spini olan başka çekirdekler tarafından değişikliğe uğratılır. Manyetik ve kimyasal çevre yönünden eşdeğer çekirdekler birbirinin NMR hatlarını etkilemez. Spin-spin etkileşmesi sonucu belli bir çekirdeğin NMR hattı, I spin değerine sahip n tane komşu(en fazla 3 bağ uzaklıktaki) çekirdek tarafından $(2nI + 1)$ kısıma yarılır ve bu hat yarılmasına *spin-spin yarılmaları* denir. OH bağındaki H çekirdeği hareketli olduğu için komşu çekirdeklerden etkilenmez. İki komşu eşdeğer H arasında kalan H ler, komşu H sayılarının toplamının 1 fazlasına yarılır. Komşu H ler eşdeğer değilse komşu H lerin yarma sayılarının çarpımları kadar yarılır.

Prof.Dr. Mehmet Sayin KABACAN

(a) Düşük çözünürlük



(b) Yüksek çözünürlük

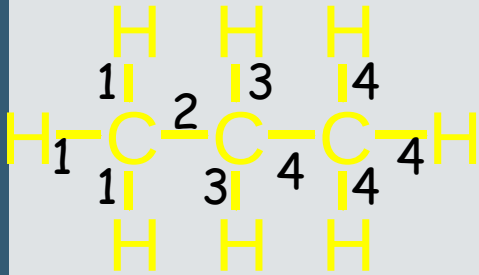


Etanol'ün 60 MHz'lik bir cihazdaki NMR

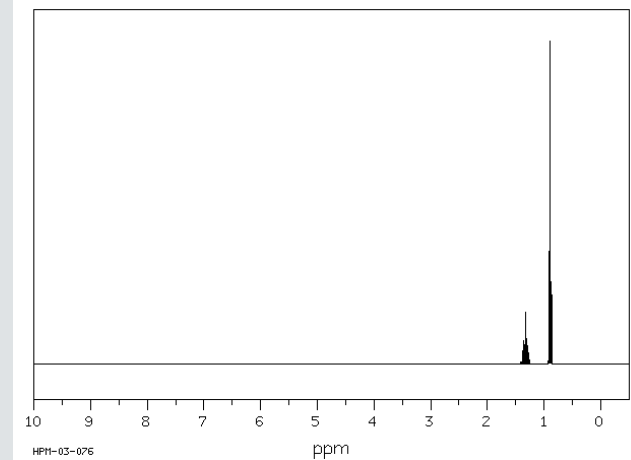
spektrumları. Çözünürlük: (a) $\sim 1/10^6$; (b) $\sim 1/10^7$.

Bu spin-spin yarılmalarının miktarı, J ile gösterilen ve birimi Hz olan *spin-spin yarıлма sabiti* ile belirlenir. Buradaki n değeri proton spinini etkileyen eşdeğer ve $I = 1/2$ spinine sahip çekirdeklerin sayısıdır. Buna göre piklerin şiddet oranları yukarıda görülen Pascal üçgeninden bulunabilir.

propan (C_3H_8)



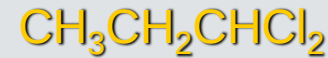
Birbirine 3 bağa kadar yaklaşık H çekirdekleri birbirini etkiler



3 e 7 ye 3 e yarılır

Ortadaki H, Komşu H ler eşdeğer ise
komşu H sayısının toplamının bir
fazlasına yarılır

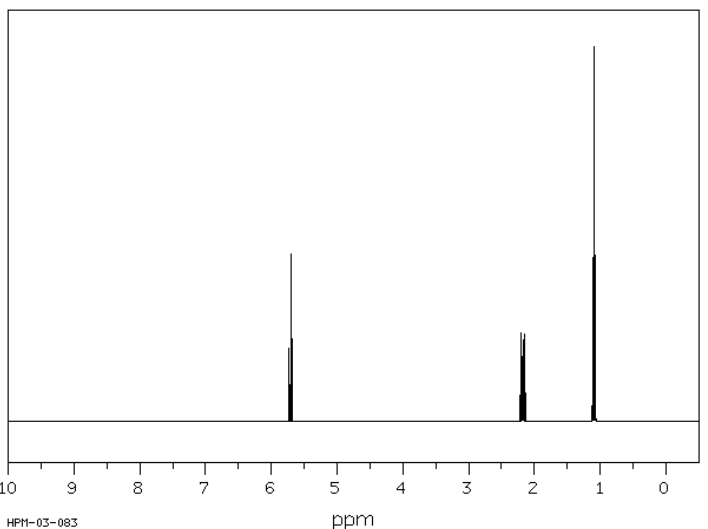
1-1, diklor propan



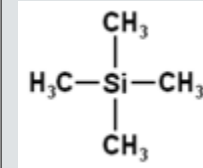
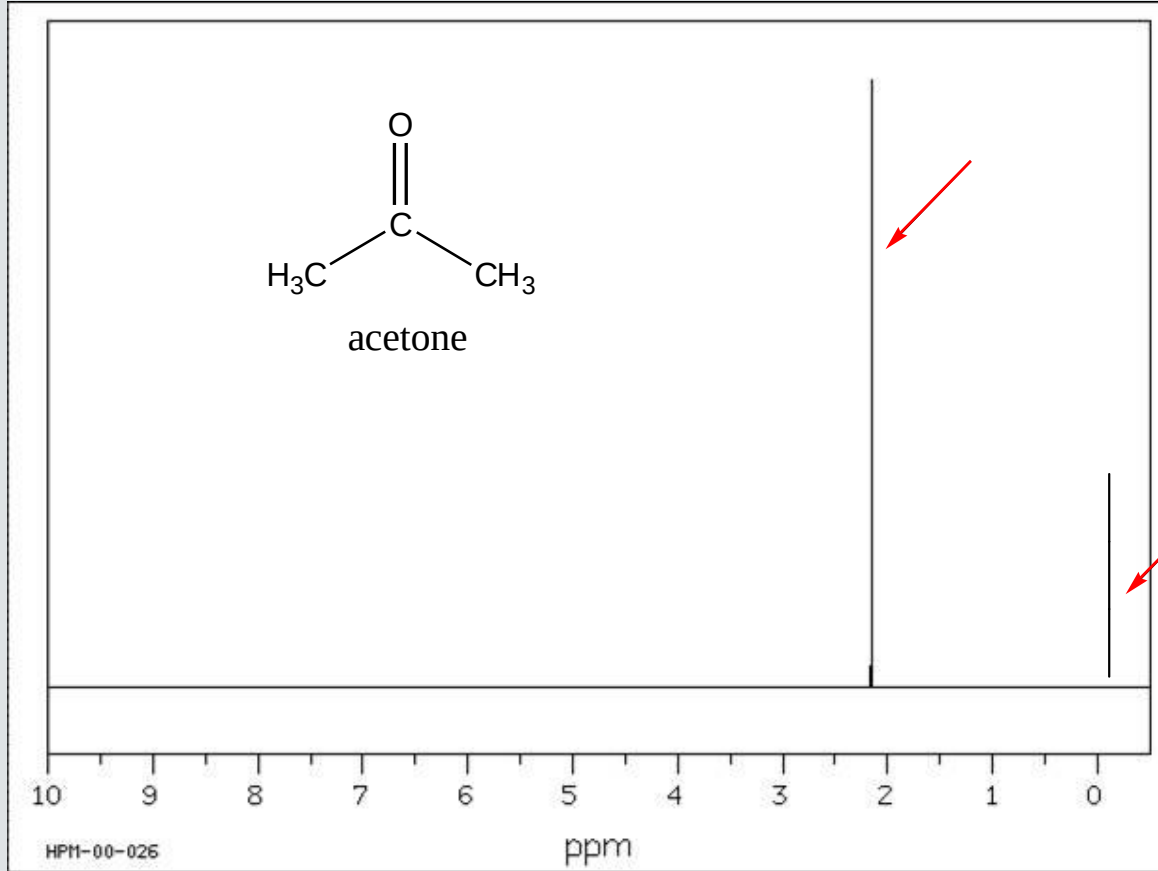
3 e 8 ye 3 e yarılır

Ortadaki H, komşu H ler eşdeğer değil
ise komşu H lerin yarmalarının çarpımı
kadar yarılır

Prof.Dr. Mehmet Sayım KARACAN



Asetonun ^1H NMR spektrumu



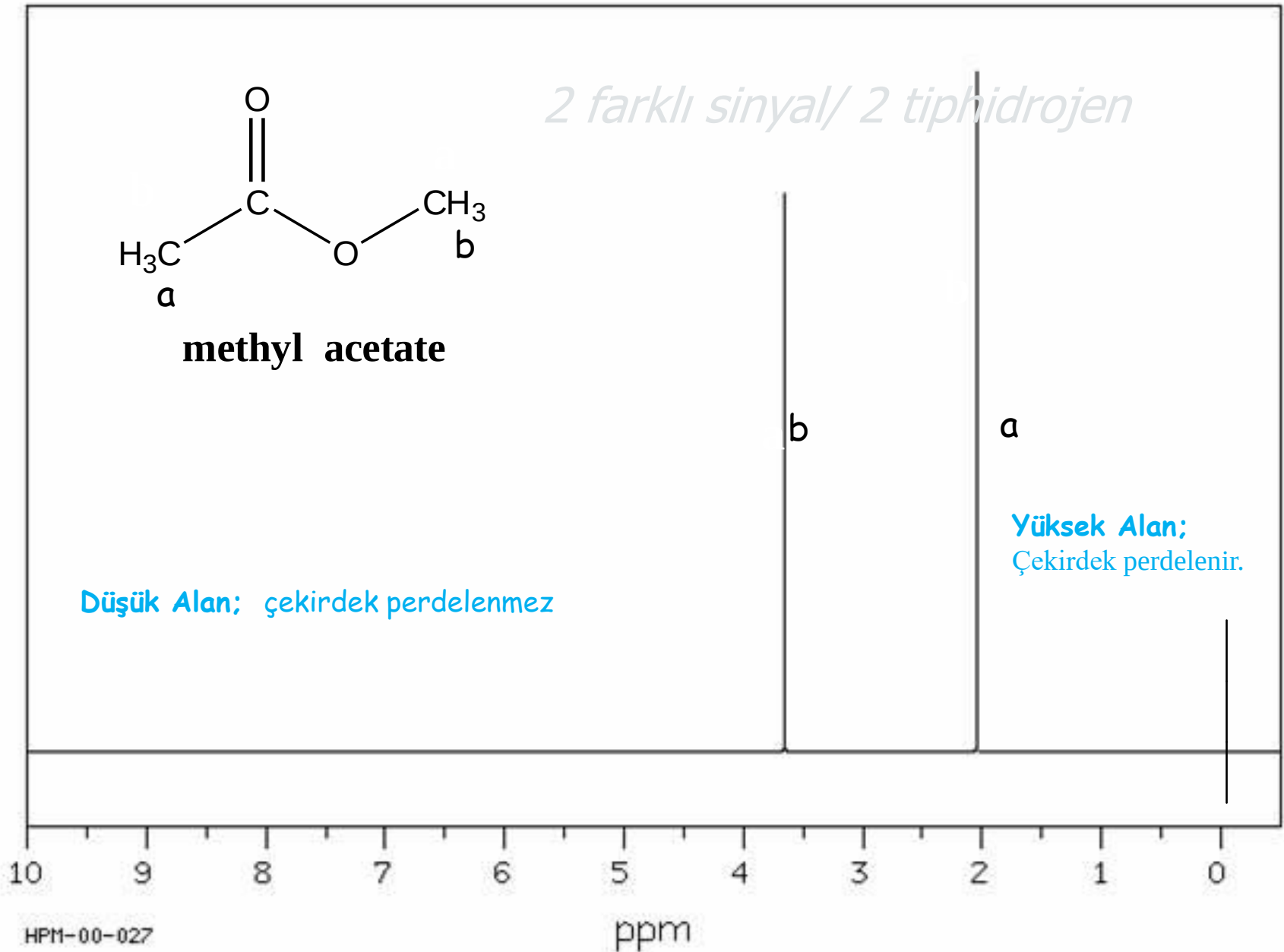
$(\text{CH}_3)_4\text{Si}$

TMS (tetra metil silan)

TMS nin elektron yoğunluğu çok fazla olduğundan (perdeleme çok fazla) referans kabul edilir. Çok düşük derişimlerde bile pik şiddeti büyüktür)

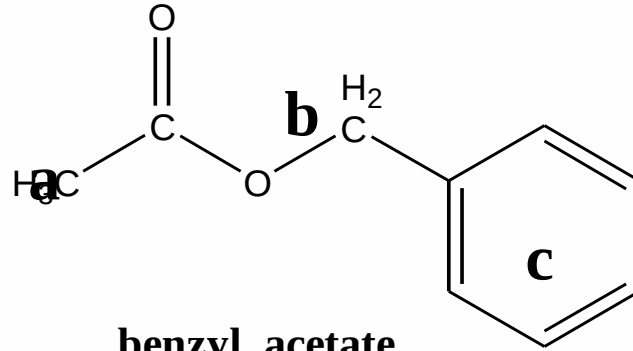
Kimyasal kayma $\delta = \left(\frac{\text{Sinyalin frekansı} - \text{TMS nin frekansı (Hz)}}{\text{Sinyalin frekansı (Hz)}} \right) \cdot 10^6$

Kapalı formülü $C_3H_6O_2$ olan bileşiğin 1H NMR spektrumu



^1H NMR – 3 sinyal, 3 tip hidrojen

Pikin Integral değeri H sayısı hakkında bilgi verir.



5 H

2 H

3 H

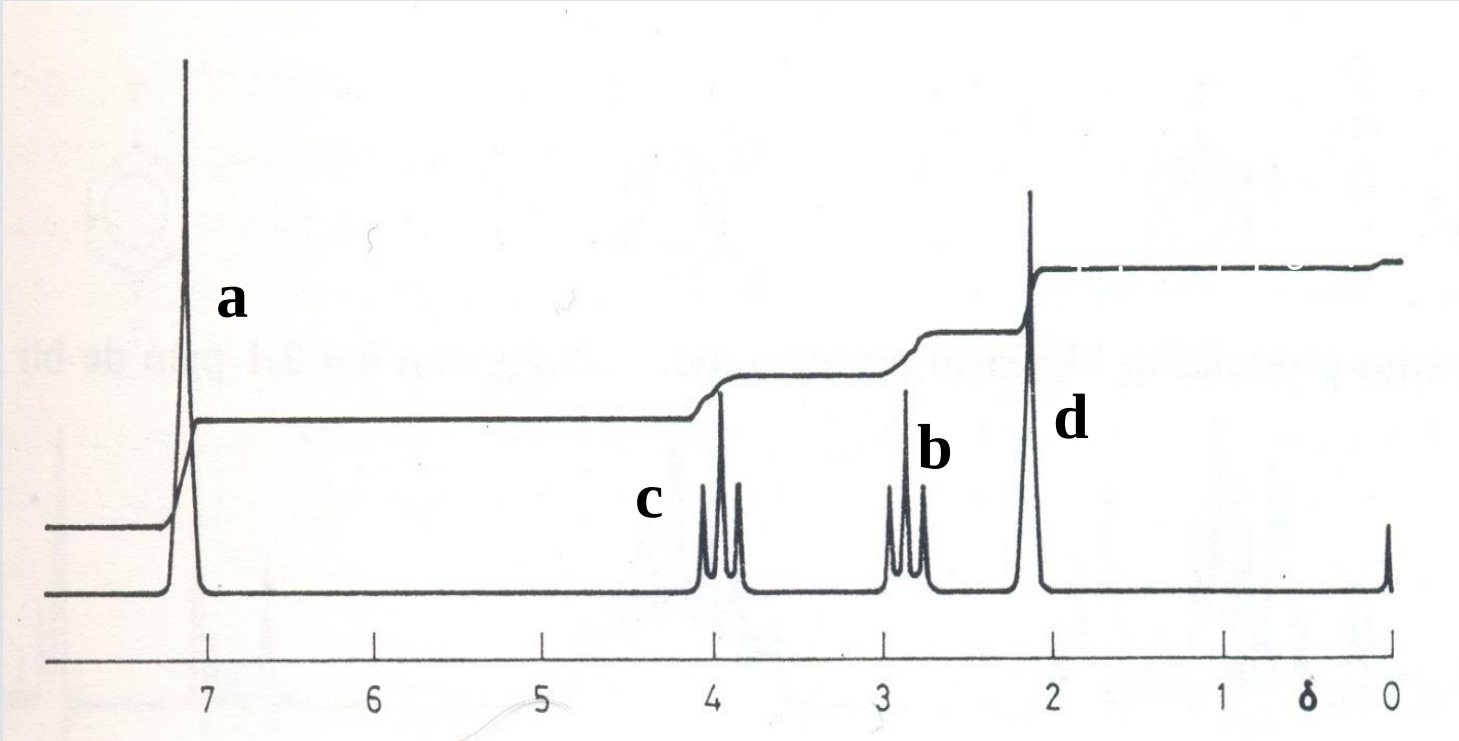
TMS

*Düşük Alan-
perdelenmez*

*Yüksek alan
-perdelenir*

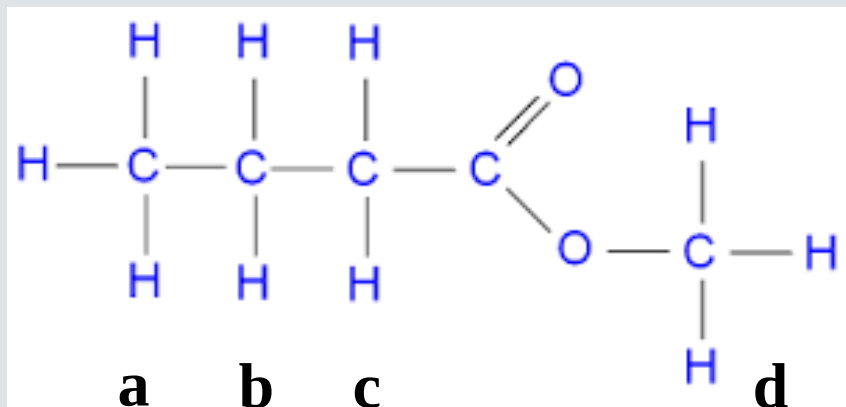
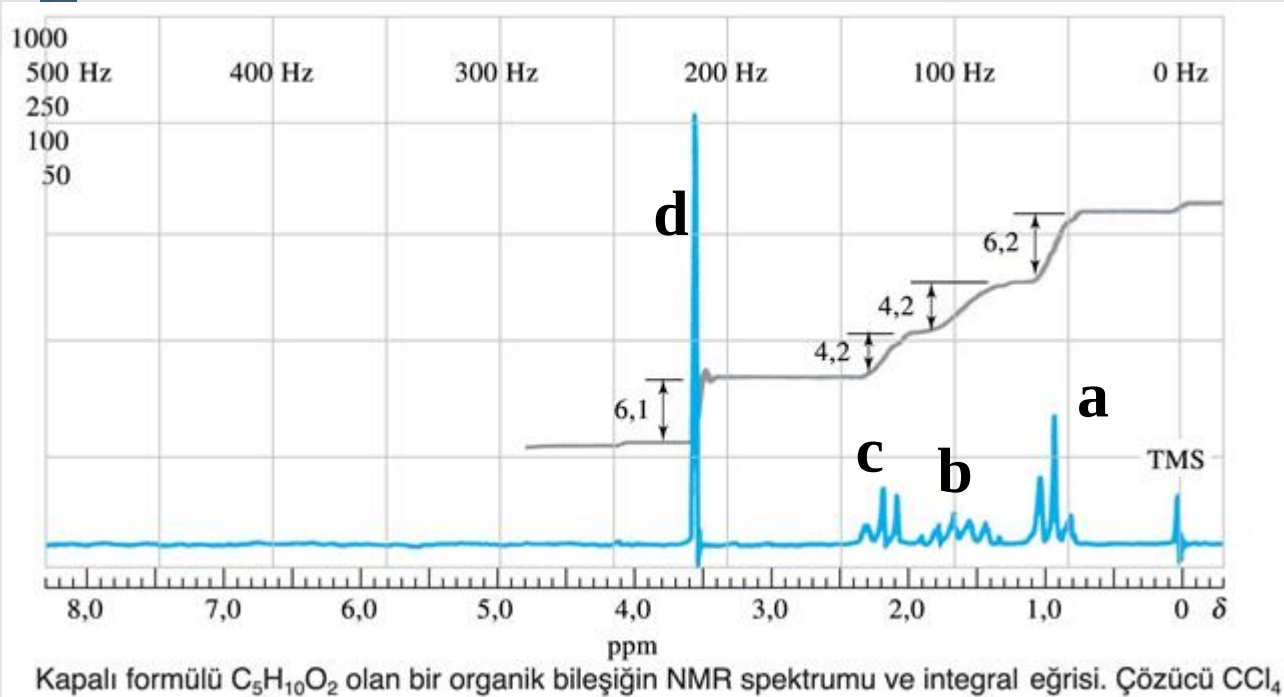
HSP-06-163

ppm



$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CO-CH}_3$ molekülünün ^1H NMR spektrumu ve integral değeri

a b c d



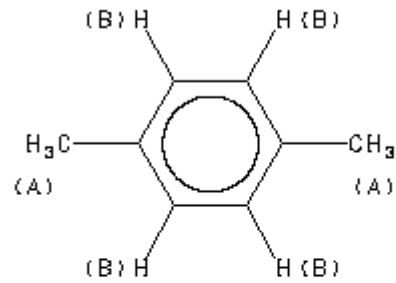
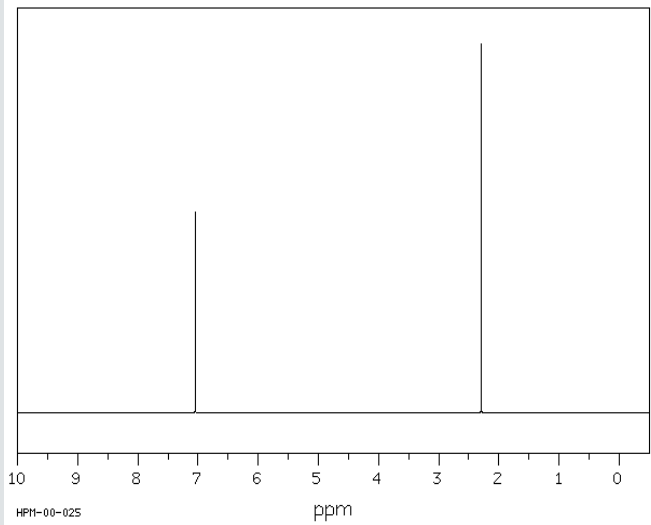
Metil bütanoat

$$6,1/4,2=1,45$$

$$4,2/4,2=1$$

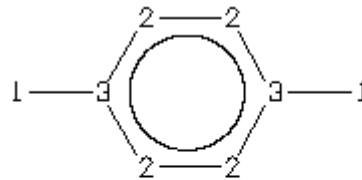
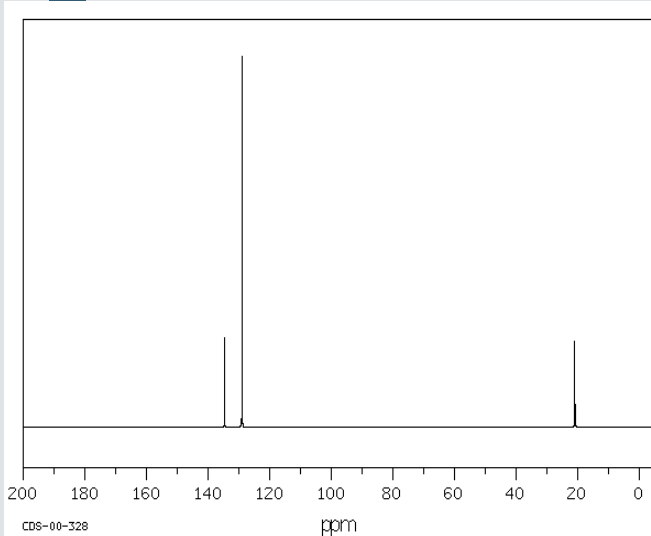
Hangi pikin hangi H'e ait olduğunu anlamak için ve Hepsini en yakın tam sayıya dönüştürmek için 2 ile çarpalım.

6,1 ler CH_3 hidrojeni
 4,2'ler CH_2 Hidrojeni olur. 3,5 ppm deki CH_3 oksijene bağlı olandır. Çoklu yarıлма ortadaki CH_2 ye aittir. 1 ppm deki pik diğer CH_3 'e aittir.



Parameter	ppm	Hz	Integral
D(A)	2.296		3
D(B)	7.046		2

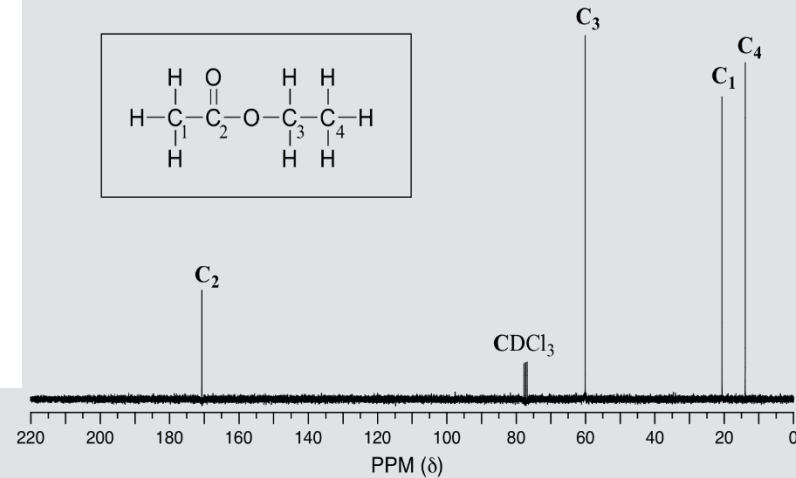
p-ksilenin H^1 NMR spektrumu



ppm	Int.	Assign.
134.66	239	3
128.97	1000	2
20.90	229	1

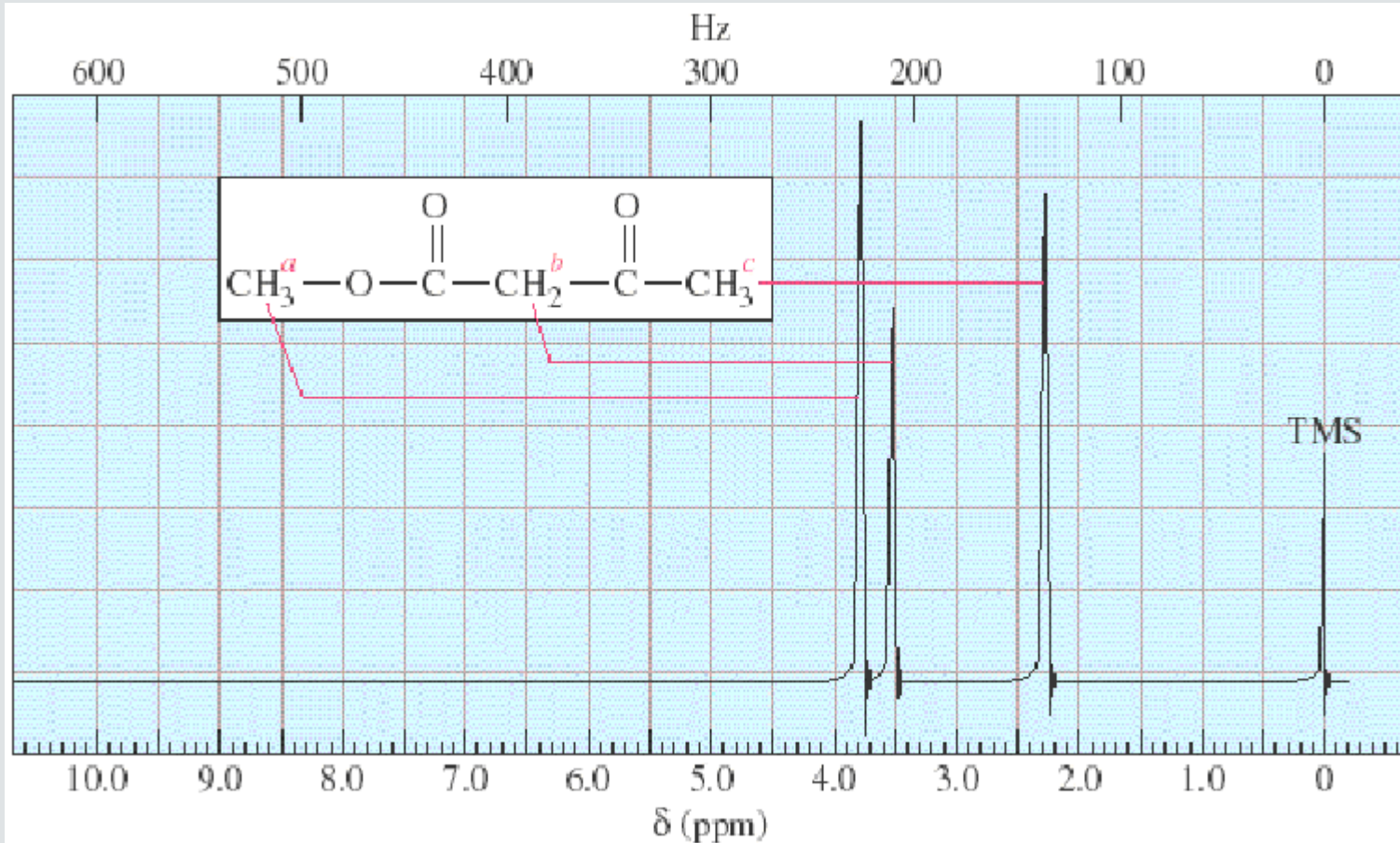
p-ksilenin C^{13} NMR spektrumu

Prof.Dr. Mehmet Sayim KARACAN



Etil asetatın C^{13} NMR spektrumu

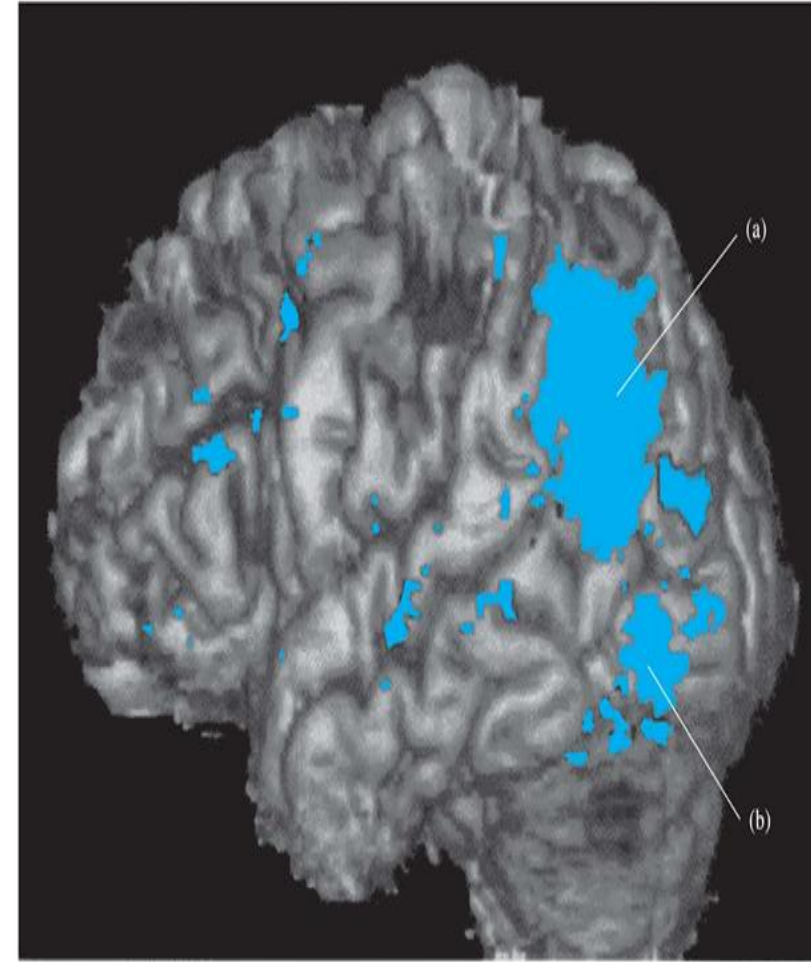
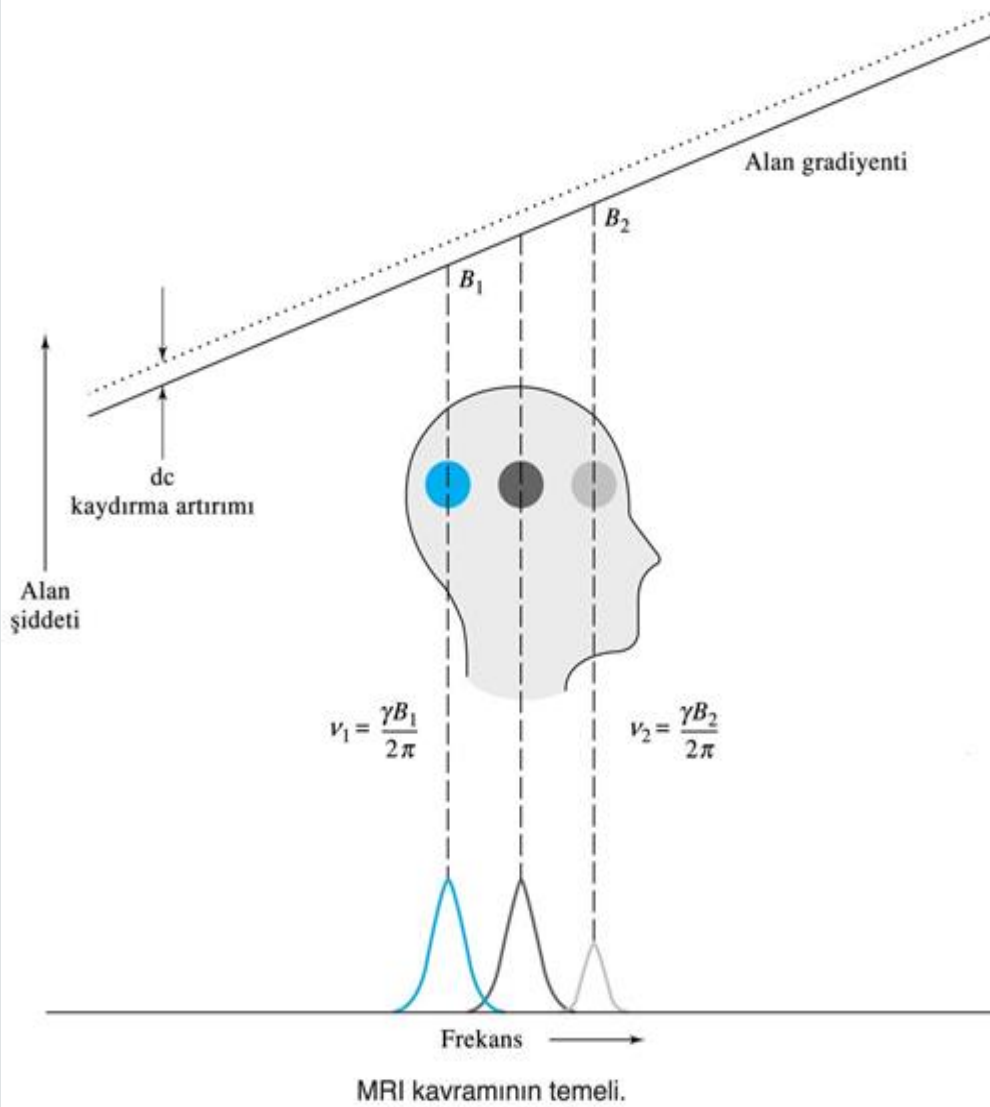
202



- 60 MHz lik NMR da
- a piki $\delta = (222\text{Hz}/60\text{ MHz}) \times 10^6 = 3,7\text{ ppm}$
- b piki $\delta = (210\text{Hz}/60\text{MHz}) \times 10^6 = 3,5\text{ ppm}$
- c piki $\delta = (130\text{Hz}/60\text{MHz}) \times 10^6 = 2,2\text{ ppm}$

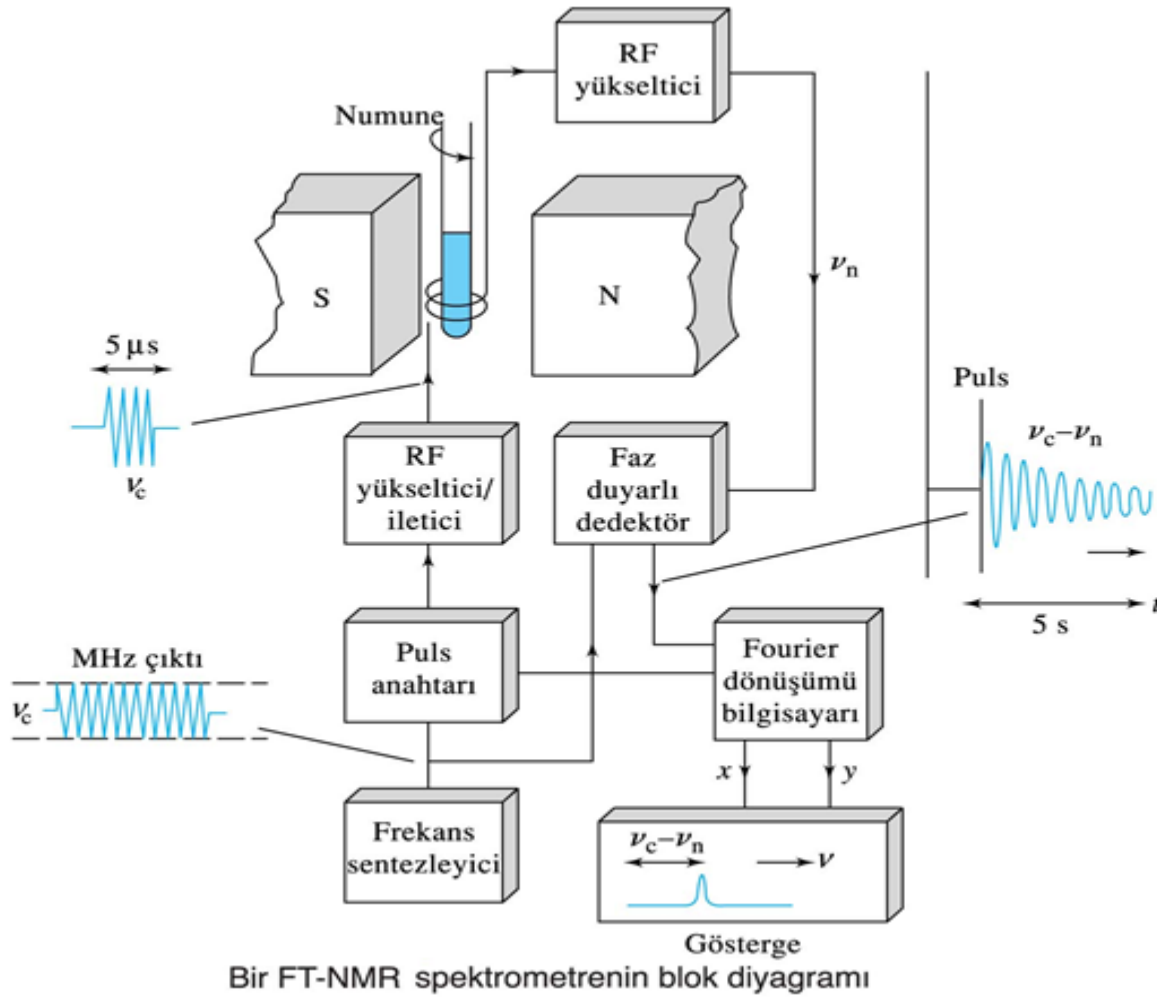
$$\delta = (\nu - \nu_{\text{TMS}}) \times 10^6 / \nu_{\text{spektr}}$$

$$\nu_{\text{TMS}} = 0 \quad \delta = (\nu) \times 10^6 / \nu_{\text{spektr}}$$



Nesneleri adlandırmaya dönük zihin süreci esnasında sol yarımküredeki beyin faaliyetlerini gösteren fMRI görüntüsü. Burada (a) ve (b) sırasıyla, beynin, konuşma sürecinde rol üstlendiği bilinen, angular gyrus ve bölge-37 adlı yörelerdir

■ NMR spektrometreleri



NMR spektrometresinde kullanılan mıknatıs elektromıknatıs veya sürekli mıknatıs olabilir. Elektromıknatısın manyetik alan değeri daha kolay değiştirilebildiğinden hem manyetik alan taraması hem de birkaç çekirdeğin aynı spektrometre ile incelenebilmesi mümkün olur. Ancak elektromıknatısın açığa çıkan ısı nedeniyle çok iyi soğutulması gerekir. Ayrıca elektromıknatısın kararlılığı kolayca sağlanamaz. 220 MHz ve daha büyük değerleri uygulayan etlerde süper iletken mıknatıslar kullanılır ve bunların sıvı helyum sıcaklığında (4 K) alıştırılması gerekir. Mıknatısın kutupları arasında 2-3 cm lik bir uzaklık bulunur.

Işık kaynağı olarak bir radyo frekans jeneratörü kullanılır. Radyo frekans ışını örneğe manyetik alan yönüne dik olacak biçimde uygulanır. Normal uygulamalarda radyo frekans jeneratörünün yaydığı frekansının sabit kalması sağlanır ve manyetik alan değeri uygun bir elektronik devre yardımı ile değiştirilir.

İft rezonans yönteminin uygulandığı durumlarda ise manyetik alan değeri sabit tutulur ve ana radyo frekans kaynağının yaydığı ışının frekansı taranır. Bu sırada ikinci radyo frekans kaynağı ile seçilen belli bir çekirdeği ışınlamakta kullanılır. Spektrometrenin dedektörü olarak bir radyo frekans dedektörü kullanılır. Rezonans olduğu zaman dedektör bu olayı bir gerilim düşmesi olarak algılar. NMR spektrometrelerinde ayrıca piklerin altındaki alanları ölçebilmek için pik alanlarını integre edecek elektronik bir devre yerleştirilmiştir.

Pulsu Spektrometreler (FT-NMR)

NMR spektrumu frekans ya da manyetik alan taraması yerine, molekülde bulunan ve eşitli kimyasal çevrelere sahip tüm çekirdeklerin aynı anda uyarılmasını sağlayacak şekilde bir uyarma yapılarak da elde edilebilir. Bunun için geniş bir frekans aralığına sahip radyo frekans ın demeti örneğe pulslar halinde uygulanır. Bu yöntem özellikle doğal bolluğu az olan çekirdeklerin NMR sinyallerini elde etmek için kullanılır. Bu tür çekirdekler içinde en önemlisi ^{13}C çekirdeğidir. 1-30 ms süren pulsların birkaç saniye aralıklarla birbiri peşine yüzlerce kez uygulanması ile spektrum yüzlerce kez kaydedilmiş olur.

İlette bulunan bir bilgisayar yardımıyla yüzlerce kez elde edilen bu bilgi kısa bir süre içinde birbirine eklenir ve ^{13}C çekirdeğinin doğal bolluğunun çok az olmasından kaynaklanan duyarlılık düşüklüğü böylece giderilmiş olur. Puls şeklinde uygulanan uyarımadan sonra elde edilen spektrum bilgisi, zaman ölçeğindedir. Bu bilginin frekans ölçeğine dönüştürülmesi amacı ile spektrometrenin bünyesinde bulunan bir bilgisayar yardımı ile ters Fourier Transformasyonu işlemi gerçekleştirilir ve frekans ölçekli spektrum elde edilir. Bu yüzden pulslu nmr spektroskopisi yöntemine FT NMR yöntemi adı da verilir.

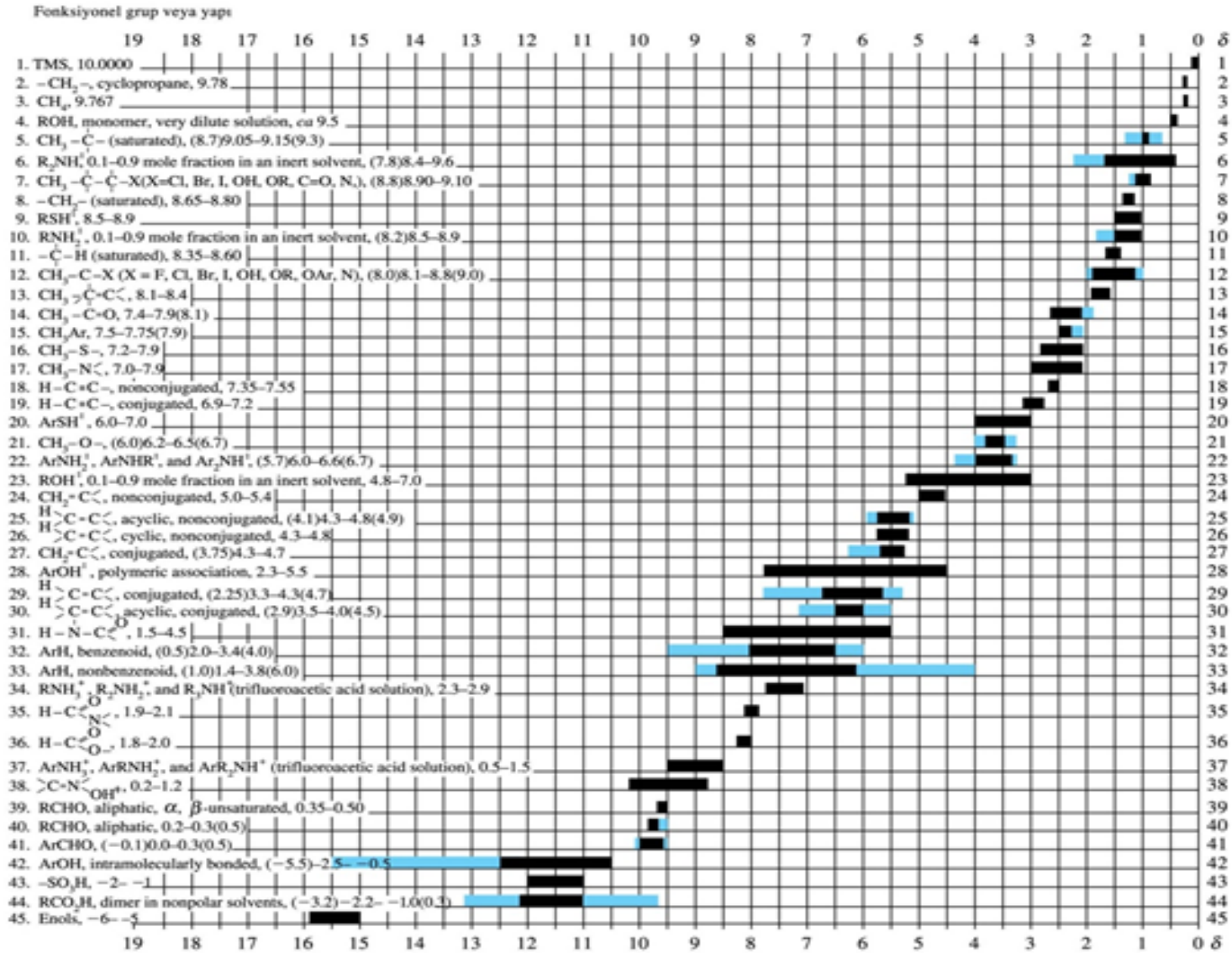
Analitik Uygulamalar

^1H -NMR için 20-50 mg kütlesindeki örnek 0,5 mL çözücünde çözülerek 15 cm uzunluğunda ve 0,5 cm çapında bir tüp içinde manyetik alana yerleştirilir. NMR spektrumları daha çok saf haldeki bileşiklerin nitel analizinde ve yapılarının belirlenmesinde kullanılır. Nitel analizde kimyasal kayma değerleri tablolaradaki değerlerle karşılaştırılır. Ayrıca spin-spin yarıma sabitleri ve piklerin altındaki alan değerleri kullanılarak nitel analiz gerçekleştirilir. Elde edilen spektrumlar şüphelenilen maddenin kataloglardaki spektrumu ile de karşılaştırılır. Ayrıca IR, Raman kütle, UV ve GB spektrumlarının ve kaynama noktası, erime noktası ve kapalı formül gibi bilgilerin değerlendirilmesi de nitel analizi kolaylaştırır.

NMR spektroskopisi ile nicel analiz de gerçekleştirilebilir. Ancak yöntem bu amaçla kullanılırken duyarlığın çok az olduğu bilinmelidir. NMR spektroskopisi örneği tahrip etmeyen bir yöntemdir. Bu yöntemle bazı karışımların nicel analizi de yapılabilir. Bunun için karışımdaki bileşenlerin birbiri ile çakışmayan piklerinden yararlanılır. Nicel analiz için çoğu kez derişimi bilinen bir iç standart maddesi kullanılır. İç standart maddesinin hem örneğe hem de kalibrasyon doğrusunu oluşturmakta kullanılan standart çözeltilere aynı miktarda eklenmesi gerekir.

NMR yöntemi ile maddeler genellikle çözelti içinde incelenir. Maddenin çözücü içinde yaklaşık %10 kadar çözünebilmesi gereklidir. Çözücüler, proton içermeyen türdendir. Bunlar arasında karbontetraklorür (CCl_4), karbon disülfür (CS_2), dötrokloroform (CDCl_3), dötobenzen (C_6D_6), heksadötörodimetilsulfoksit ($((\text{CD}_3)_2\text{SO})$), heksadötöroaseton ($((\text{CD}_3)_2\text{CO})$) sayılabilir. Bu çözücülerin polarlık dereceleri birbirinden oldukça farklı olduğundan bir maddenin bir çözücünde elde edilen spektrumu başka bir çözücünde elde edilene göre bazı küçük değişiklikler gösterebilir. Bu nedenle spektrumun hangi çözücü kullanılarak elde edildiğinin belirtilmesi gerekir. Örneğin CHCl_3 molekülündeki proton için sikloheksan çözücüsünde $\delta = 7.3$ ppm, benzen çözücüsünde ise $\delta = 6.74$ ppm kimyasal kayma değerleri ölçülür. Burada benzen kloroforma karşı Lewis bazı olarak etki göstermekte ve bu yüzden perdelama derecesi artmaktadır.

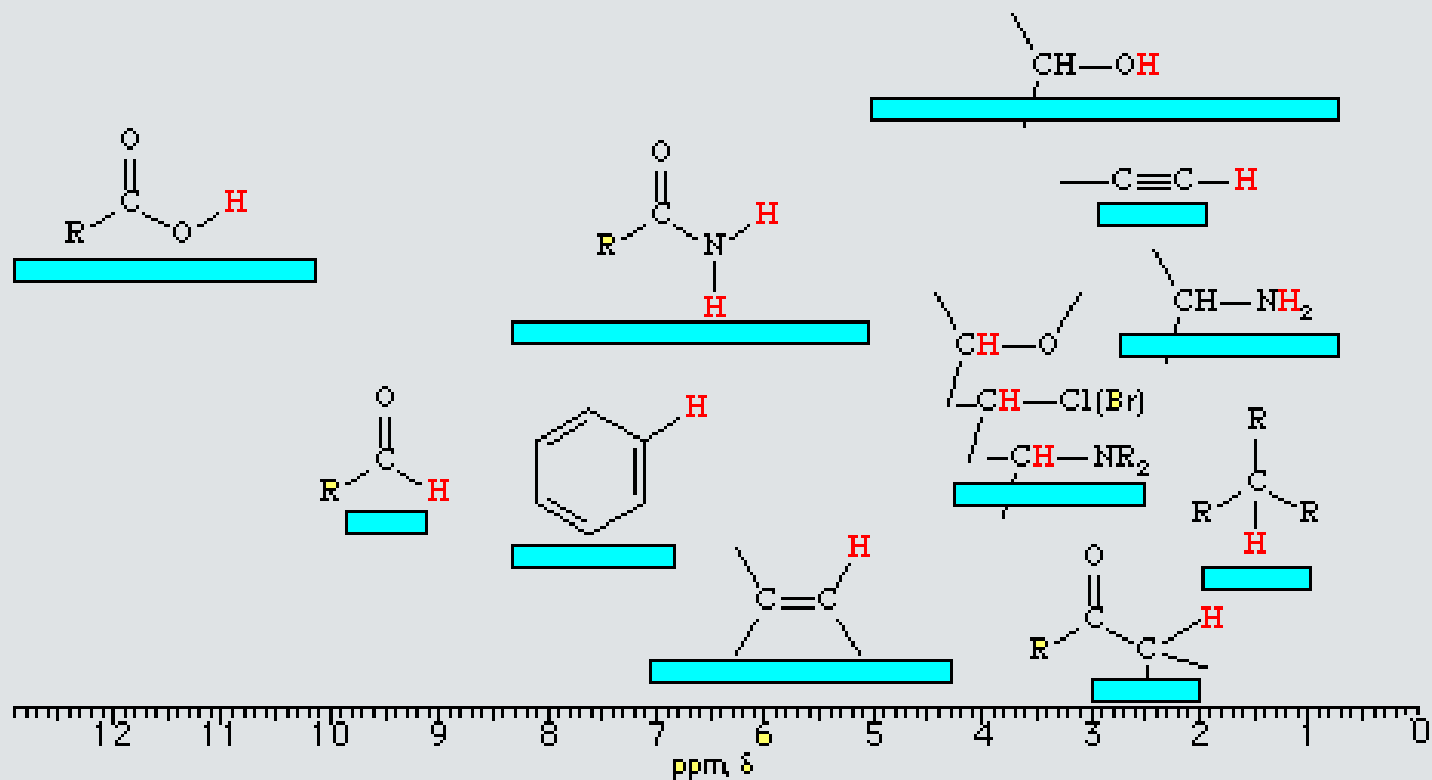
- Örneğin; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ bileşiğinin OH protonuna ait NMR piki bu madde CCl_4 çözücüsü içinde çözülmüşse $\delta = 2.3$ ppm değerinde saf sıvı halinde iken ise $\delta = 5$ ppm değerinde gözlenir. Saf halde alkol moleküllerinin arasında hidrojen bağlarının oluşması sonucu bu protonun hissettiği elektron yoğunluğu azalır yani daha az perdelenir ve bu yüzden kimyasal kayma değeri artar. Sıcaklığın arttırılması ile hidrojen bağları bozulacağından bu tür protonlara ait NMR sinyali daha küçük kimyasal kayma değerlerinde gözlenir. Molekül içi türden hidrojen bağları ise sıcaklık ve derişim değışikliklerinden az etkilendiğı için bu tür bağlardaki protonların NMR sinyali sıcaklığa ve derişime bağılı değildir.
- Örneğin; salisilaldehitin OH protonunun CCl_4 çözeltisindeki kimyasal kayma değeri $\delta = 10,9$ ppm olup bu madde saf halde iken elde edilen kimyasal kayma değeri $\delta = 11,2$ ppm dir.
- Karmaşık bir NMR spektrumunu basitleştirmenin yani birbirine çok yakın çıkan pik gruplarını birbirinden daha belirgin olarak ayırmanın daha basit bir yolu örneğe *kimyasal kayma reaktifi* adı verilen para manyetik Eu(III) kompleksini eklemektir. Bu maddenin varlığında bazı organik bileşiklerin NMR pikleri daha büyük kimyasal kayma değerlerine kayar ve birbirinden iyice ayrılır. Bu yolla elde edilen kaymalar 20 ppm kadar olabilir. Bu yöntemin başarılı olabilmesi için organik molekülde bağlanmaya katılmamış elektronların bulunması gereklidir. Bu nedenle bu yönteme aminler, alkoller, ketonlar, Aldehitler, eterler, esterler ve nitrillerde başvurulabilir.



[†]Normalde, verilen fonksiyonel grupların NMR pikleri, gösterilen aralıkta çıkar. Kimi zaman bir fonksiyonel grup, bu aralık dışında da absorpsiyon yapabilir.

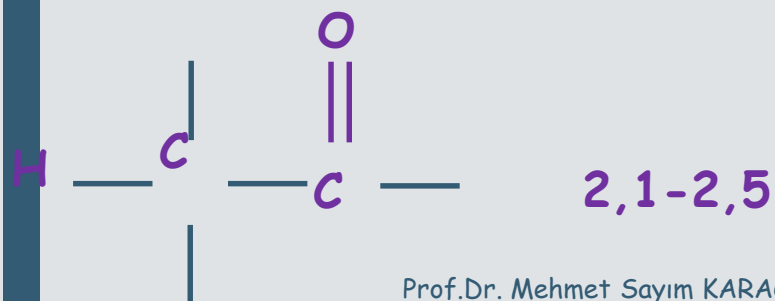
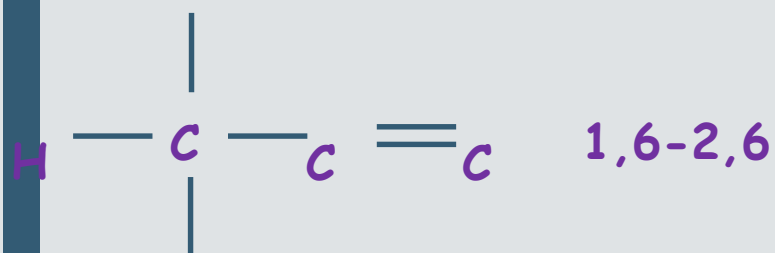
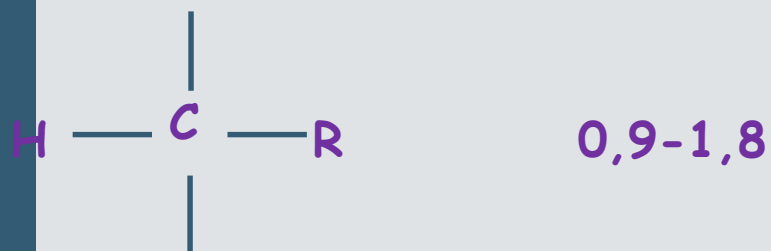
[‡]Böyle istisnai sapmaların alt ve üst sınırları parantez içinde rakamlarla ve şekil üzerinde gölgeleme şeklinde gösterilmiştir. Bu grupların NMR pik konumları derişime bağlıdır ve çözelti seyrelidikçe daha düşük δ değerlerine kayar.

Çeşitli fonksiyonel gruplara ait kimyasal kayma aralıkları

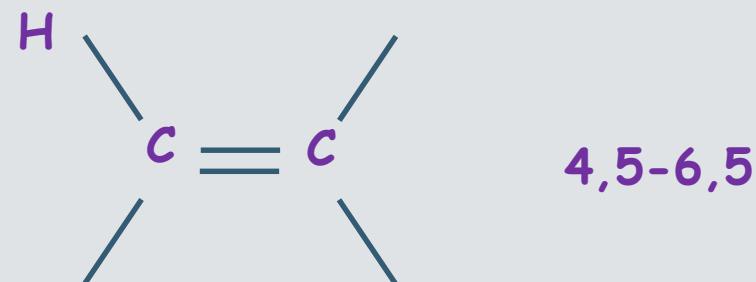
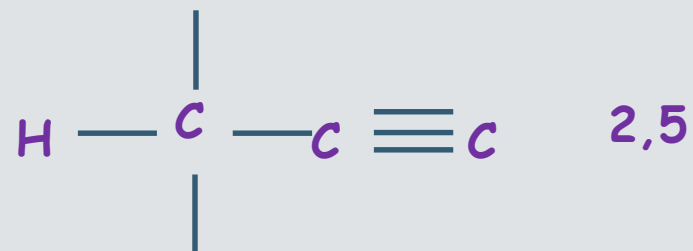


Çeşitli fonksiyonel gruplara ait kimyasal kayma değerleri

proton tipi Kimyasal kayma (δ),
ppm

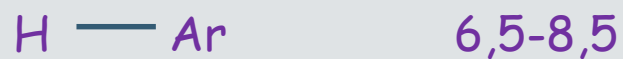


proton tipi Kimyasal kayma (δ),
ppm

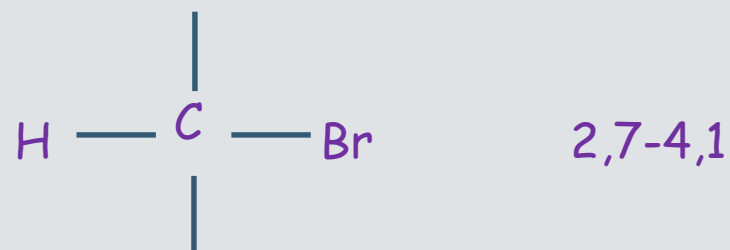
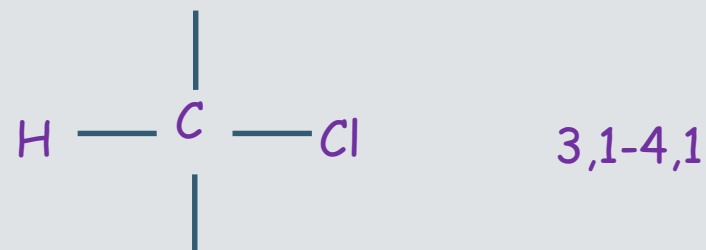


Çeşitli fonksiyonel gruplara ait kimyasal kayma değerleri

proton tipi Kimyasal kayma (δ),
ppm



proton tipi Kimyasal kayma (δ),
ppm



Çeşitli fonksiyonel gruplara ait kimyasal kayma değerleri

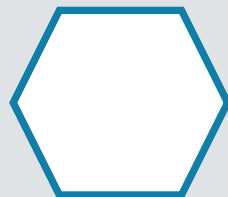
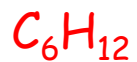
proton tipi	Kimyasal kayma (δ), ppm
-------------	-------------------------------------

$\text{H} - \text{NR}$	1-3
------------------------	-----

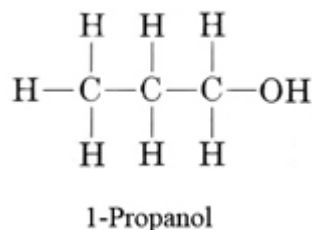
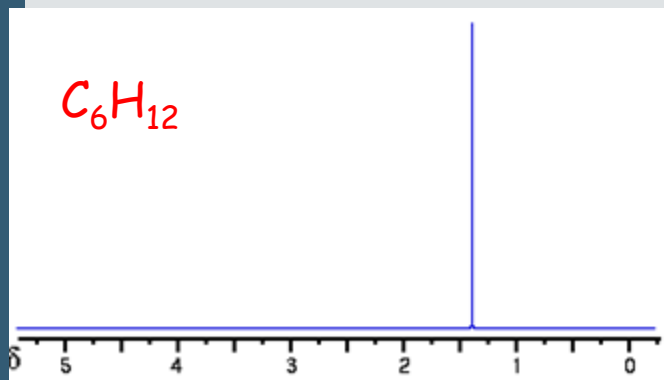
$\text{H} - \text{OR}$	0,5-5
------------------------	-------

$\text{H} - \text{OAr}$	6-8
-------------------------	-----

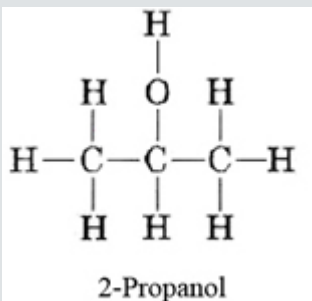
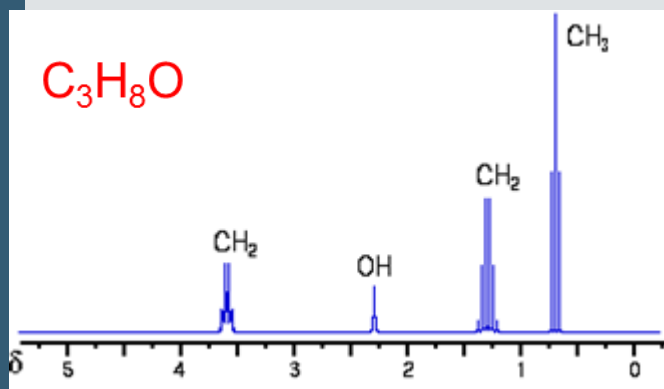
$\text{HO} - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} -$	10-13
---	-------



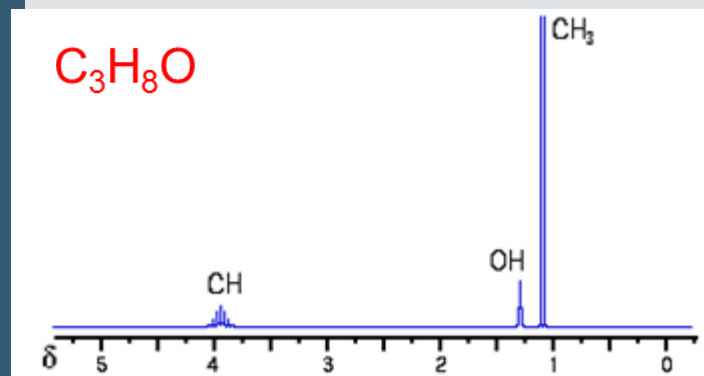
Sikloheksan- $CDCl_3$

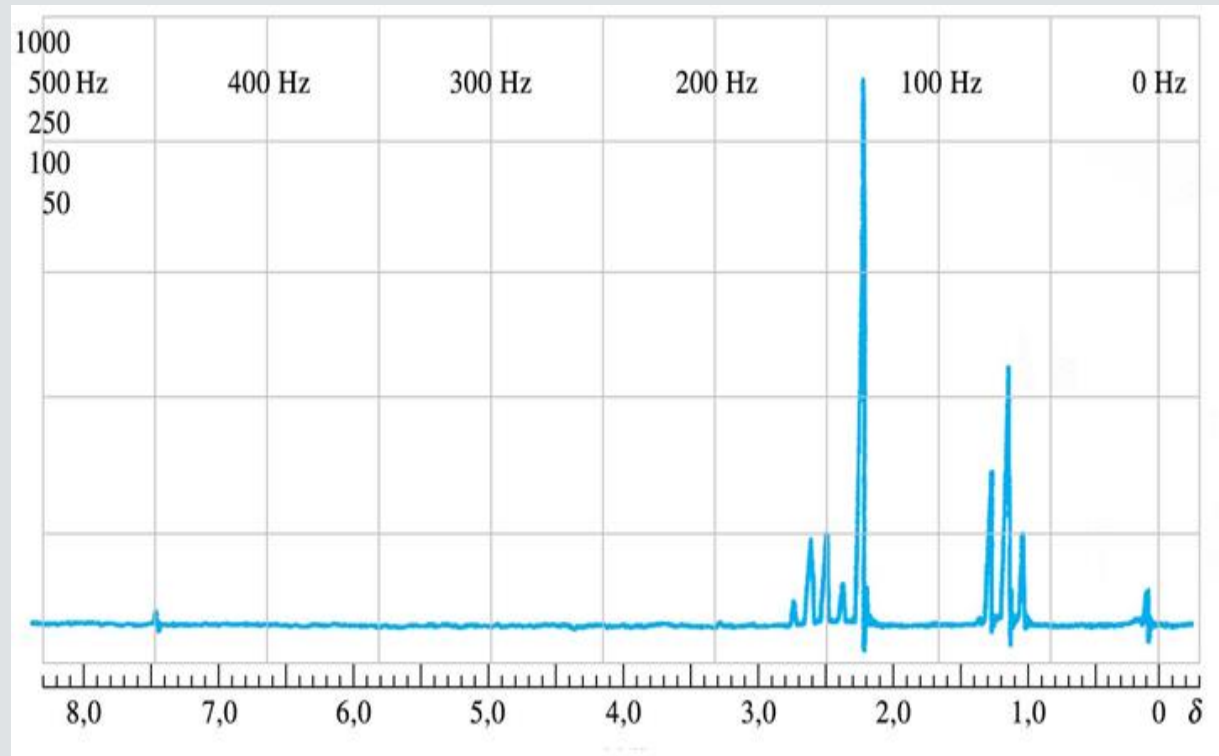
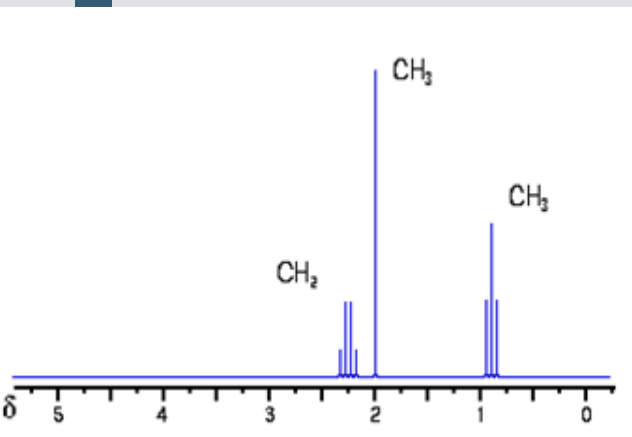


1- propanol- $CDCl_3$

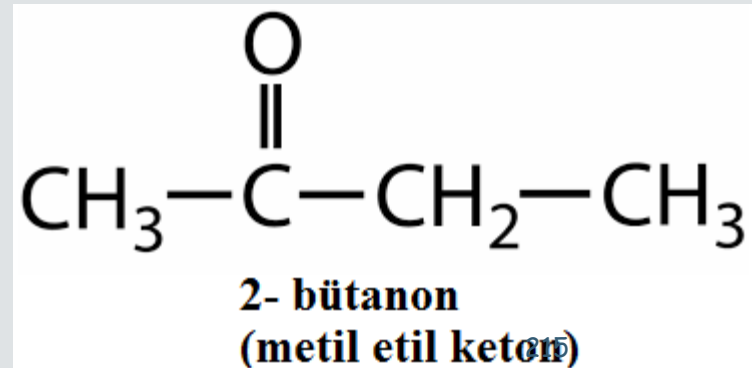


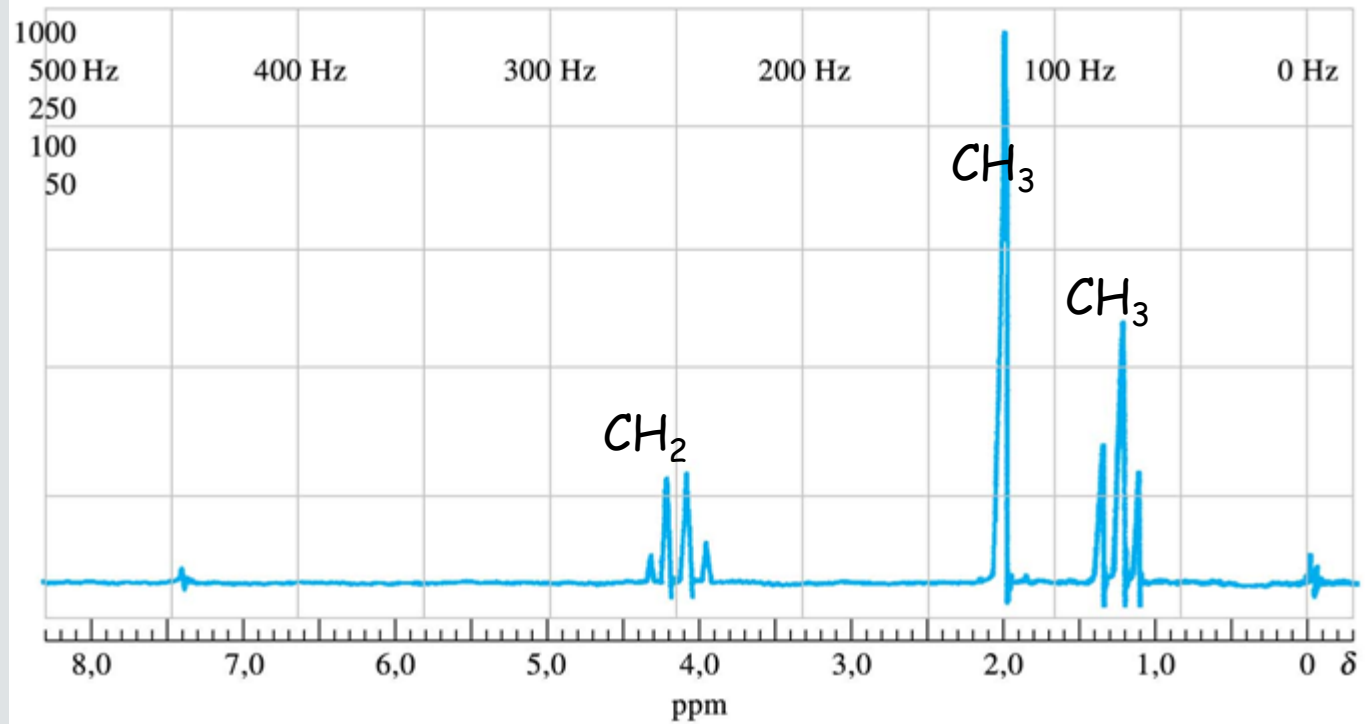
2- propanol- $CDCl_3$



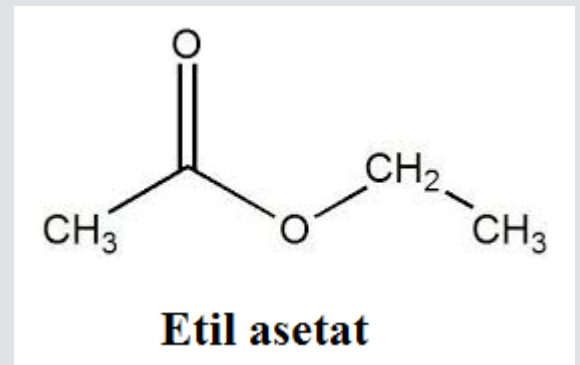


Kapalı formülü $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ olan bileşiğin ^1H NMR spektrumuna göre yapısını belirleyiniz.





Kapalı formülü $C_4H_8O_2$ olan bileşiğin 1H NMR spektrumuna göre yapısını belirleyiniz.

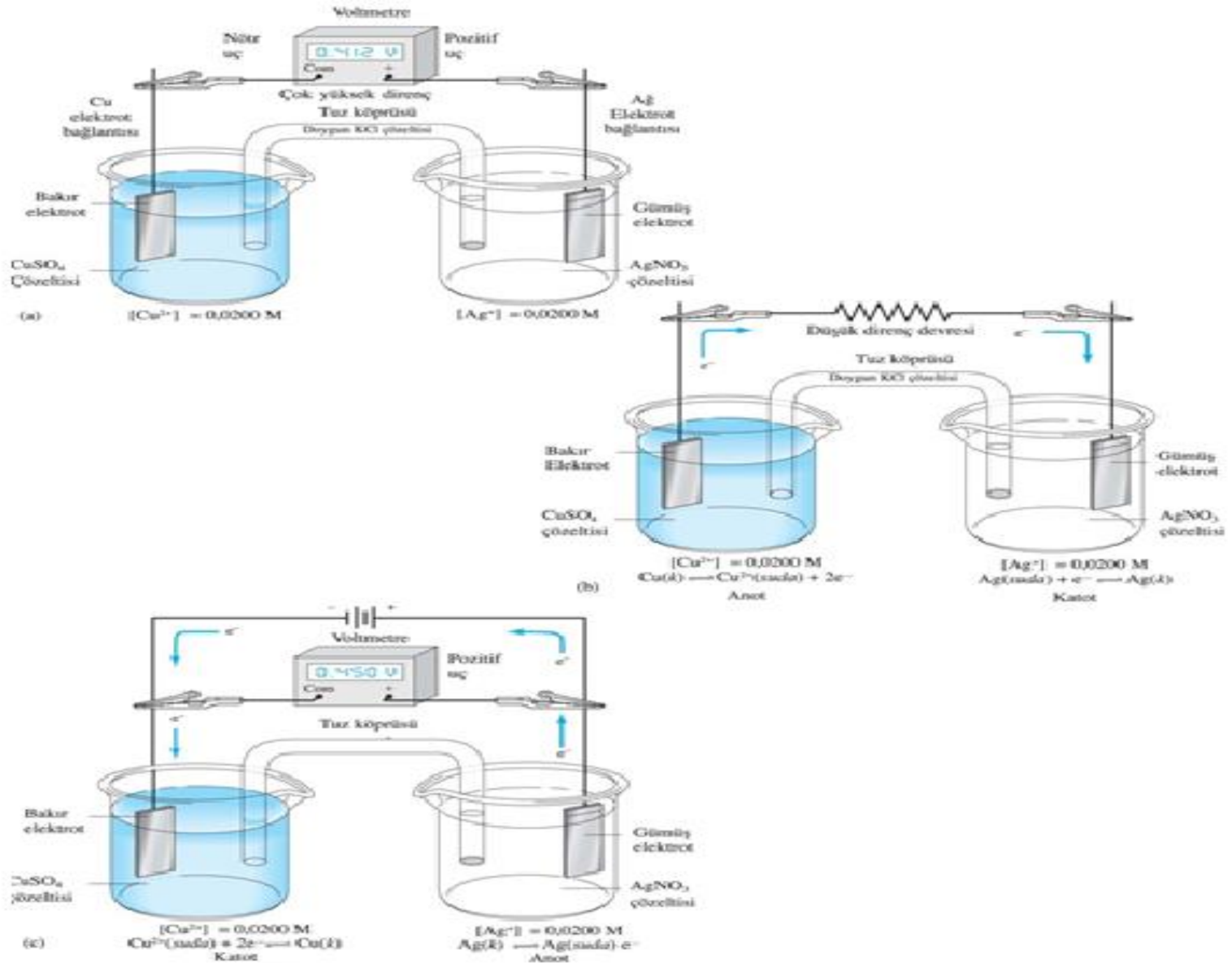


ELEKTROANALİTİK KİMYA

Elektroanalitik Kimya , bir elektrokimyasal hücredeki analit çözeltisinin elektrokimyasal özelliklerine dayanan bir grup kantitatif yöntemi kapsar. Elektroanalitik yöntemler çok düşük tayin sınırlarına ulaşabilirler. Maddelerin, ara yüzeylerdeki yük aktarımının stokiyometrisi ve hızı, kütle aktarım hızı, adsorpsiyon ve kemisorpsiyon derecesi, kimyasal tepkimelerin hızı ve denge sabitleri gibi bilgiler verir.

Elektroanalitik yöntemler , diğer yöntemlere göre bazı üstünlüklere sahiptir.

- Elektrokimyasal ölçümler çoğu kez bir elementin bir yükseltgenme basamağı için spesifiktir.
- Elektroanalitik yöntemlerde kullanılan cihazlar diğerlerine göre daha ucuzdur.
- Elektrokimyasal yöntemler, kimyasal türlerin derişimlerinden çok aktiflikleri hakkında bilgi verir.



(a) Devre açıkken galvanik hücre; (b) galvanik hücre iş yaparken; (c) elektrolitik hücre.

Elektrot Potansiyellerinin Özellikleri

Bir elektrokimyasal hücrenin potansiyeli, katot potansiyeli ile anot potansiyeli arasındaki farktır ve burada bir elektrot potansiyelinin ne anlama geldiğine ilişkin açık bir görüşe sahip olmak önemlidir. Bu potansiyel bir elektrotun elektron enerjisinin bir ölçümüdür. Bir elektrolit çözeltisi içine batırılan bir metalik iletkende fazla yüklerin hepsi iletkenin yüzeyindedir ve bu yüzeydeki yük yoğunluğunu ayarlamak, iletkene bağlanan dış güç kaynağının çıkışını ayarlamakla mümkündür. Bu dış kaynak elektronları bir elektrotun yüzeyine doğru zorlar yüzeydeki elektronlar kalabalıklaşır ve Coulomb itme gücü nedeniyle enerjileri artar. Sonuçta bir *negatif* potansiyel artışı olur. Eğer dış devre elektrottan yeteri kadar elektron geri çekerse, yüzey pozitif yük kazanacaktır ve bir *pozitif* potansiyel gelişecektir.

Bütün potansiyel ölçüm aletleri, sadece potansiyeldeki farkları ölçtüğünden dolayı tek bir elektrotla mutlak potansiyelin ölçümünü mümkün kılan *bir yöntemin olmadığını* vurgulamak gerekir. Potansiyel farkını ölçen bir cihazdan çıkan bir iletken söz konusu elektroda bağlanır. Potansiyel farkını ölçmek için ikinci bir iletken, söz konusu yarı-hücrenin elektrolit çözeltisiyle temasta olmalıdır. Bu son temas kaçınılmaz olarak bir katı-çözelti ara yüzeyini kapsar ve bu nedenle eğer bir yük akışı varsa *bir kimyasal reaksiyonun da olacağı* ikinci bir yarı-hücre gibi davranır. Bu ikinci yarı-reaksiyon nedeniyle belirlenmek istenen yarı-hücre potansiyelinin mutlak değeri ölçülemez; ölçülen, ilgilenilen potansiyelle, potansiyel ölçüm aleti ile çözeltinin teması ile oluşan yarı-hücrenin potansiyeli arasındaki farktır.

Referans Elektrotlar:

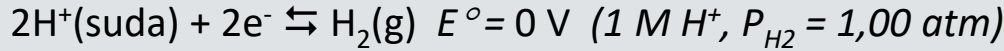
Yarı-hücre işlemleri için mutlak potansiyelleri ölçmedeki yetersizliğimiz, ciddi bir engel değildir, yaygın bir referans elektroda karşı ölçülmüş *bağıl yarı-hücre potansiyellerinden* yararlanırız. Bu bağıl potansiyeller gerçek hücre potansiyellerini vermek üzere birleştirilebilir; ayrıca bunlar yükseltgenme/indirgenme işlemlerinin denge sabitlerini hesaplamak için kullanılabilir.

Bir referans elektrot, analit çözeltisinin bileşiminden bağımsız sabit elektrot potansiyeline sahip bir yarı-hücredir.

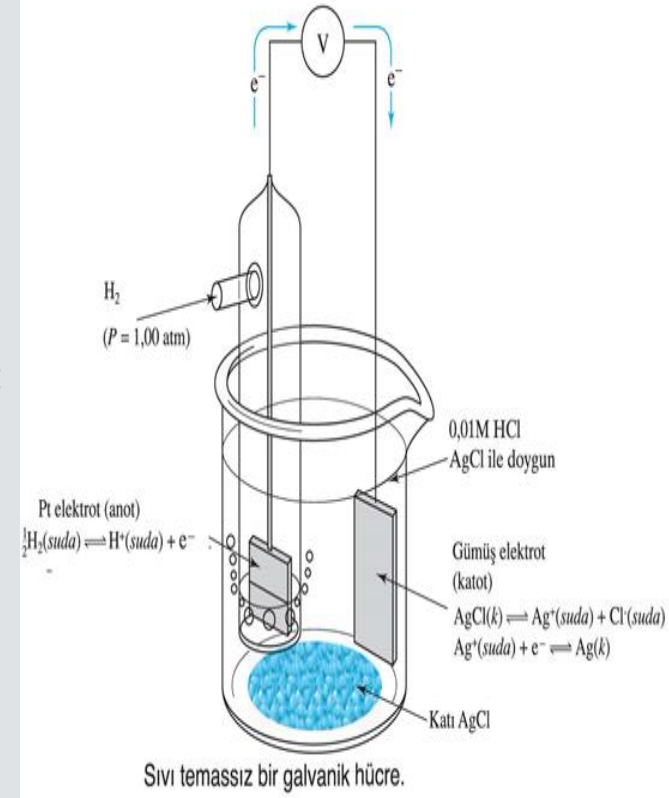
Bağıl yarı-hücre veya elektrot potansiyellerinin kullanışlı bir listesini yapmak için tür bir referans elektroda sahip olmak gerekir. *Standart hidrojen elektrot (SHE)*, veya *normal hidrojen elektrot (NHE)* böyle bir yarı-hücredir. Bunun haricinde $Ag/AgCl$ ve Doymuş kalomel elektrot kullanılır.

- **Standart Hidrojen Elektrot (SHE)**

- Hidrojen, eskiden beri elektrokimyasal çalışmalarda sadece referans elektrotlar olarak değil, aynı zamanda pH tayinlerinde indikatör elektrotlar olarak da yaygın biçimde kullanılmıştır. Elektrodun yapısı Şekilde görülmektedir. Platin yüzeyindeki potansiyel, çözeltideki hidrojen iyonunun aktivitesine ve çözeltiyi doyurmak için kullanılan hidrojenin kısmi basıncına bağlıdır. Diğer yarı hücreye bağlı olarak SHE anot veya katot olarak davranabilir. SHE bir anot olduğunda hidrojen (H_2), hidrojen iyonlarına yükseltgenir; SHE'nin katot olması durumunda ters tepkime yani indirgenme olur. Uygun şartlar altında hidrojen elektrot elektrokimyasal olarak tersinirdir.



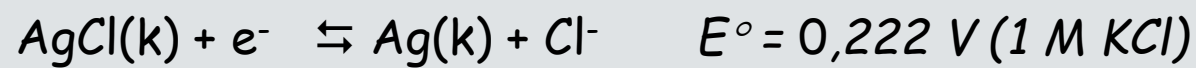
$$E_{SHE} = E_{SHE}^\circ - \frac{0,0592}{2} \log \frac{P_{H_2}}{[H^+]^2}$$



Hidrojen elektrodun potansiyeli, sıcaklığa, çözeltideki hidrojen iyonu aktivitesine (seyreltik çözeltiler için derişime eşit kabul edilebilir) ve elektrot yüzeyindeki hidrojen kısmi basıncına bağlıdır. Elektrot tepkimesi yukarıdaki gibidir.

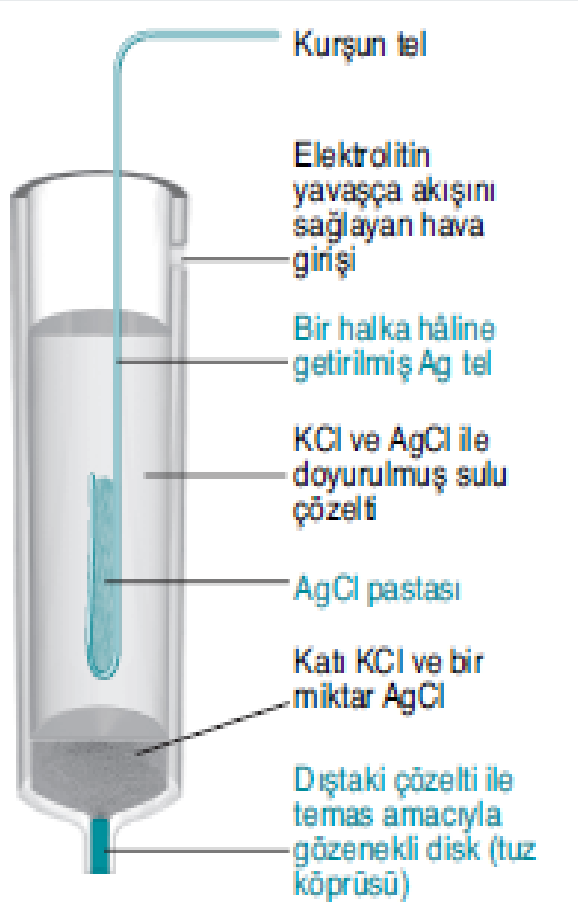
Ag/AgCl elektrodu

AgCl ile doyurulmuş KCl içerisine Ag metali daldırılarak hazırlanır. Potansiyeli elektrodun içerisindeki KCl derişimine bağlıdır. Çünkü elektrodun potansiyeli Cl⁻ derişimi ile belirlenmektedir ve Cl⁻ elektroda KCl özeltisi halinde ilave edilir. Bu elektrotta meydana gelen tepkime şöyledir:



$$E_{\text{Ag/AgCl}} = E_{\text{Ag/AgCl}}^\circ - 0,0592 \log[\text{Cl}^-]$$

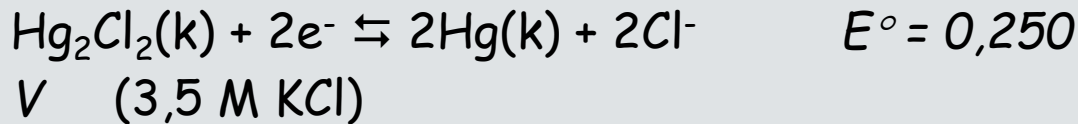
Elektrot 25 °C'da KCl ile doyurulursa oluşan elektrodun potansiyeli 0,197 V olur.



Şekil 3 Ag/AgCl elektrodun şematik gösterimi

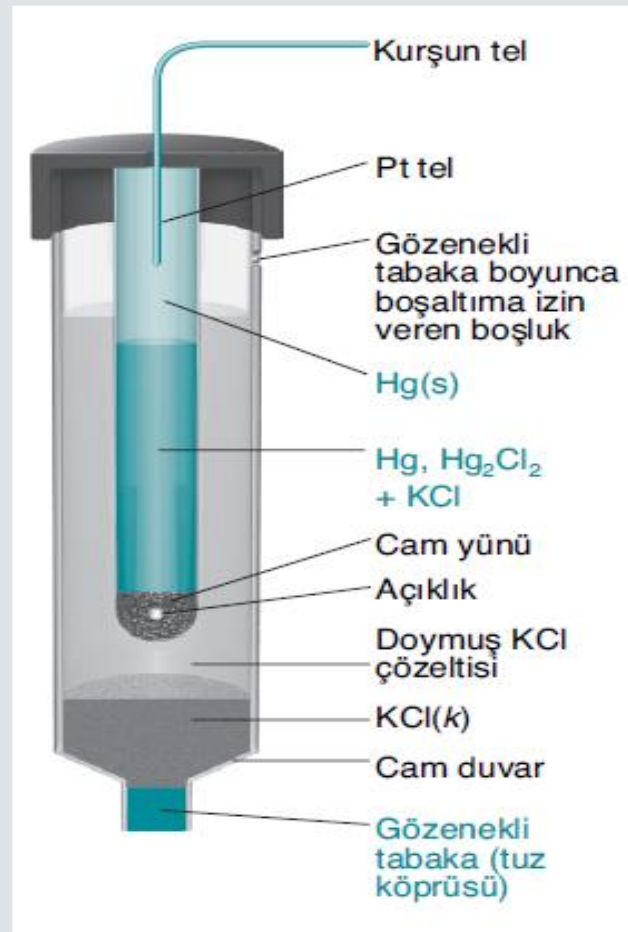
Doymuş Kalomel elektrot (DKE)

Kalomel elektrot: Bu elektrotlar, doymun Civa(I) klorür (Kalomel) ile temasta olan civadan oluşur ve ayrıca bilinen derişimde KCl içerir. Elektrodun şematik gösterilişı Şekil 2'de verilmiştir. Elektrot tepkimesi aşağıdaki gibi yazılır.



$$E_{DKE} = E_{DKE}^\circ - \frac{0,0592}{2} \log[\text{Cl}^-]^2$$

Hücrenin potansiyeli klorür derişimi ile değıştiğinden bu değerin elektrot tanımında belirtilmesi gerekir. Elektrot 25° Cda KCl ile doyurulursa oluşan elektrot doymuş kalomel elektrot olup potansiyeli 0,241 V olur.



- **Standart Elektrot Potansiyeli E^0**

- $$E_{\text{hücre}} = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{Cl}^-}^2} \quad \text{de aktiviter 1, basınç, 1 atm olduğunda } E_{\text{hücre}} = E^0 \text{ olur.}$$

- Böylece standart potansiyel genellikle reaktiflerin ve ürünlerinin birim aktivitede Olduğu bir yarı-hücre reaksiyonunun elektrot potansiyeli (SHE karşı) olarak tanımlanır .
- Standart elektrot potansiyeli, bir yarı-hücre için, bağıl yürütücü gücün kantitatif ölçüsünü veren önemli bir fiziksel sabittir. Bu sabitle ilgili 4 gerçek akılda tutulmalıdır.
- (1) Elektrot potansiyeli sıcaklığa bağlıdır; önemli olması durumunda tayin sıcaklığı belirtilmelidir.
- (2) Standart elektrot potansiyeli, gerçekte, anodu dikkatle tarif edilmiş bir referans elektrot potansiyeli sıfır volt olarak (SHE) kabul edilmiş olan bir elektrokimyasal hücrenin potansiyeline eşit bağıl bir büyüklüktür.
- (3) Standart potansiyelin işareti, galvanik hücrede incelenen yarı-hücre ile temasta olan iletkenin işaretine eşittir. Bu galvanik hücrenin diğer yarısı standart hidrojen elektrottur.
- (4) Standart potansiyel, bir yarı-reaksiyon için yürütücü gücün bir ölçüsüdür.

Standart Elektrot Potansiyelleri (SHE ye göre ölçülmüştür).

Standart Elektrot Potansiyelleri

Reaksiyon	E^0 (25°C'ta), V
$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	+1,359
$\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	+1,229
$\text{Br}_2(\text{suda}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	+1,087
$\text{Br}_2(\text{s}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	+1,065
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{k})$	+0,799
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	+0,771
$\text{I}_3^- + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 3\text{I}^-$	+0,536
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{k})$	+0,337
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{k}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Hg}(\text{s}) + 2\text{Cl}^-$	+0,268
$\text{AgCl}(\text{k}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{k}) + \text{Cl}^-$	+0,222
$\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{k}) + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	+0,010
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g})$	0,000
$\text{AgI}(\text{k}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{k}) + \text{I}^-$	-0,151
$\text{PbSO}_4(\text{k}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb}(\text{k}) + \text{SO}_4^{2-}$	-0,350
$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cd}(\text{k})$	-0,403
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{k})$	-0,763

Kolayca indirgenir, karşısındaki yükseltir

Kolayca yükseltir, karşısındaki indirir

Elektrokimyasal hücrede elektrik,

- iletken tel üzerinden,
- çözelti elektrot ara yüzeyinde
- çözeltide iyonlar tarafından iletilir.

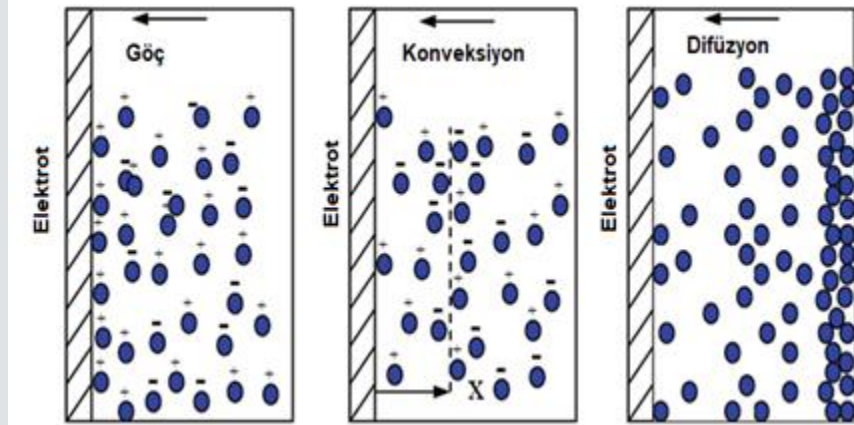
Hücrelerde Akım Geçişiyile Kütle Aktarımı

Bir elektrot, sadece elektrot yüzeyindeki çok ince bir çözelti tabakasında etkili olabildiğinden , faradayik bir akım, ana çözeltiden elektrot yüzeyine reaksiyona giren türlerin devamlı kütle aktarımını gerektirir. Kütle aktarımı üç mekanizmayla olur: *konveksiyon, göç ve difüzyon*.

Konveksiyon, karıştırma veya elektrotun yüzeyinden geçen çözeltinin akışı sonucunda ortaya çıkan mekanik hareketi kapsamaktadır.

Göç, iyonlarla, yüklü elektrot arasındaki elektrostatik çekimin neden olduğu iyonların hareketidir.

Difüzyon, türlerin derişim farkı nedeniyle yaptıkları harekettir.



Çözeltideki iyonların elektrot yüzeyine taşınması

Göç ve konveksiyon akımı derişimle doğru orantılı olmadığından, iyonların Elektrot yüzeyine difüzyonla gelmesi istenir. . Hücreye destek elektrolit (KCl, NaNO₃, HCl, NaAc/HAc.. gibi) adı verilen derişimi analitin en az 100 katı olacak şekilde, elektroaktif olmayan bileşikler konarak göç akımı engellenir. Çözelti durgun vaziyette bulunduğundan konveksiyon etkileri de akıma etki etmez. Elektrot yüzeyinde ilk elektrokimyasal tepkime sonucunda elektrot yüzeyi ile çözeltinin diğer bölgeleri arasında derişim farkı oluşur, bu sayede analit iyonları elektrot yüzeyine difüzyonla gider.

- **ELEKTROKİMYASAL HÜCRELERDE AKIMLAR**

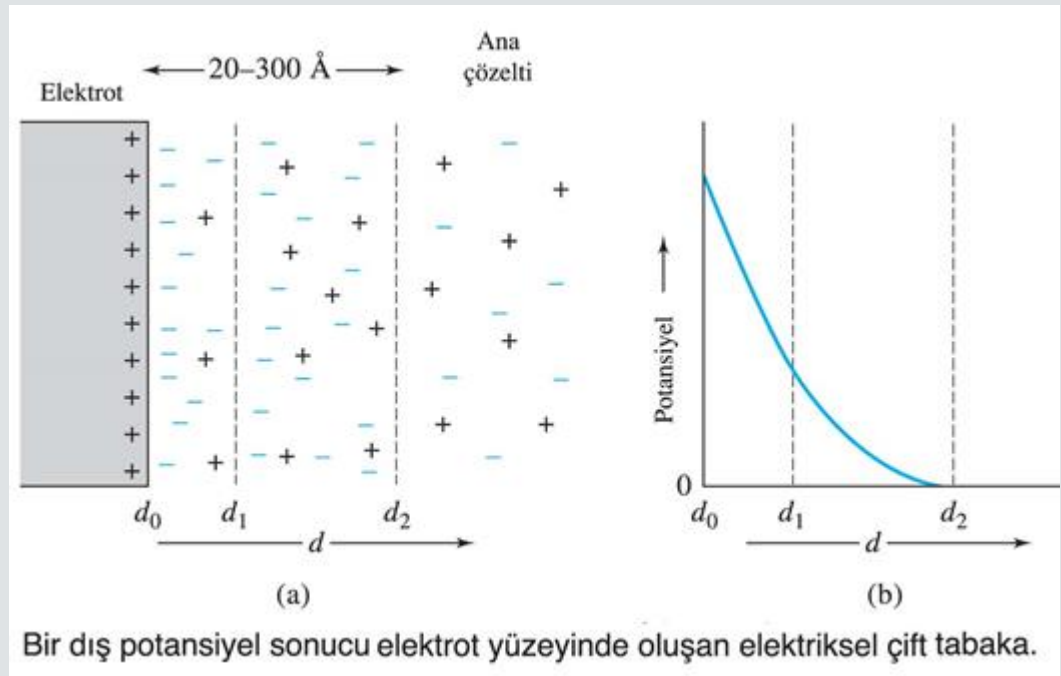
- **Ohm Kanunu** $E = IR$
- burada E volt cinsinden iyonların hareketini sağlayan potansiyel farkıdır,
- I amper olarak akım şiddetidir,
- R ohm cinsinden elektrolitin akıma direncidir. Bu direnç, çözeltideki iyonların cinsine ve derişimine bağlıdır.

- **FARADAYİK VE FARADAYİK OLMAYAN AKIMLAR**

- Elektrot çözelti ara yüzeyinden akım iki tip işlemle iletilir. Birincisinde, elektrotlardan birinde yükseltgenme reaksiyonu olurken diğerinde indirgenme reaksiyonu olur, bu sırada elektronların doğrudan aktarımı ile akım iletilir. Bu tip işlemlere, bir elektrottaki kimyasal reaksiyon miktarının geçen akımla orantılı olduğunu ifade eden Faraday yasalarına uygun olması nedeniyle Faradayik işlemler adı verilir, bu şekilde oluşan akımlara Faradayik akımlar denir.
- Bazı koşullarda bir hücre termodinamik veya kinetik nedenlerden dolayı, faradayik işlemlerin elektrotlardan birinde veya her ikisinde de engellendiği bir potansiyel aralığı gösterecektir. Burada sürekli alternatif akımların iletimi hala mümkün olacaktır. Bu tür akımlarla yük ilişkisinin her yarı döngüde tersine dönüşü nedeniyle, önce negatif sonra pozitif iyonlar alternatif olarak elektrot yüzeyine çekileceklerdir. Elektrik enerjisi tüketilir ve bu iyonik hareketin ortaya çıkardığı sürtünme nedeniyle ısıya dönüştürülür. Böylece her elektrot yüzeyi, kapasitansı büyük olabilen (cm^2 başına birkaç yüzden birkaç bin mikro farad kadar) bir kapasitörün bir tabakası gibi davranabilir. Kapasitif akım faradayik olmayan bir akımdır.

■ ÇÖZELTİ YAPISI: ÇİFT TABAKA

- Elektrokimyasal Ölçümlerin heterojen sistemlere neden olduğunu fark etmek önemlidir, çünkü elektrot hemen kendisine bitişik çözelti tabakasındaki bir tür elektron verebilir veya ondan elektron alabilir. Bu nedenle bu tabakanın bileşimi çözeltinin diğer kısımlarının bileşiminden önemli ölçüde farklı olabilir.



Örneğin ilk önce elektroda pozitif bir potansiyel uygulandığında, elektroda bitişik çözeltinin yapısını dikkate alalım. Potansiyel, uygulandıktan hemen sonra eğer elektrodun yüzeyinde reaksiyona girebilecek aktif bir tür yoksa, hızlı bir şekilde sıfıra düşen anlık bir akım dalgası oluşacaktır. Bu akım her iki elektrodun da yüzeyinde bir negatif yük fazlalığı (veya eksikliği) yaratan bir yükleme akımıdır. Fakat, iyonik hareketliliğin bir sonucu olarak elektrotlara bitişik olan "çözelti tabakalarında derhal bir zıt yüklenme oluşur. Bu etkileşim Şekilde görülmektedir. Metal elektrodun yüzeyinde uygulanan pozitif potansiyelin bir sonucu olarak oluşan pozitif yük fazlalığı gösterilmektedir. Yüklü çözelti tabakası iki kısımdan oluşmaktadır: (1) bir yoğun iç tabaka (d_0 'dan d_1 'e), bu tabakada elektrot yüzeyinden uzaklaştıkça potansiyel mesafe ile doğrusal ilişkili olarak azalır ve (2) bir difüze tabaka (d_1 'den d_2 'ye), burada elektrot yüzeyinden uzaklaştıkça ortaya çıkan potansiyel üstel olarak azalır. Elektrot yüzeyindeki yüzeye bitişik çözeltideki bu yük topluluğu bir **elektriksel Çift tabaka** olarak adlandırılır

- **AKIMIN HÜCRE POTANSİYELİNE ETKİSİ**

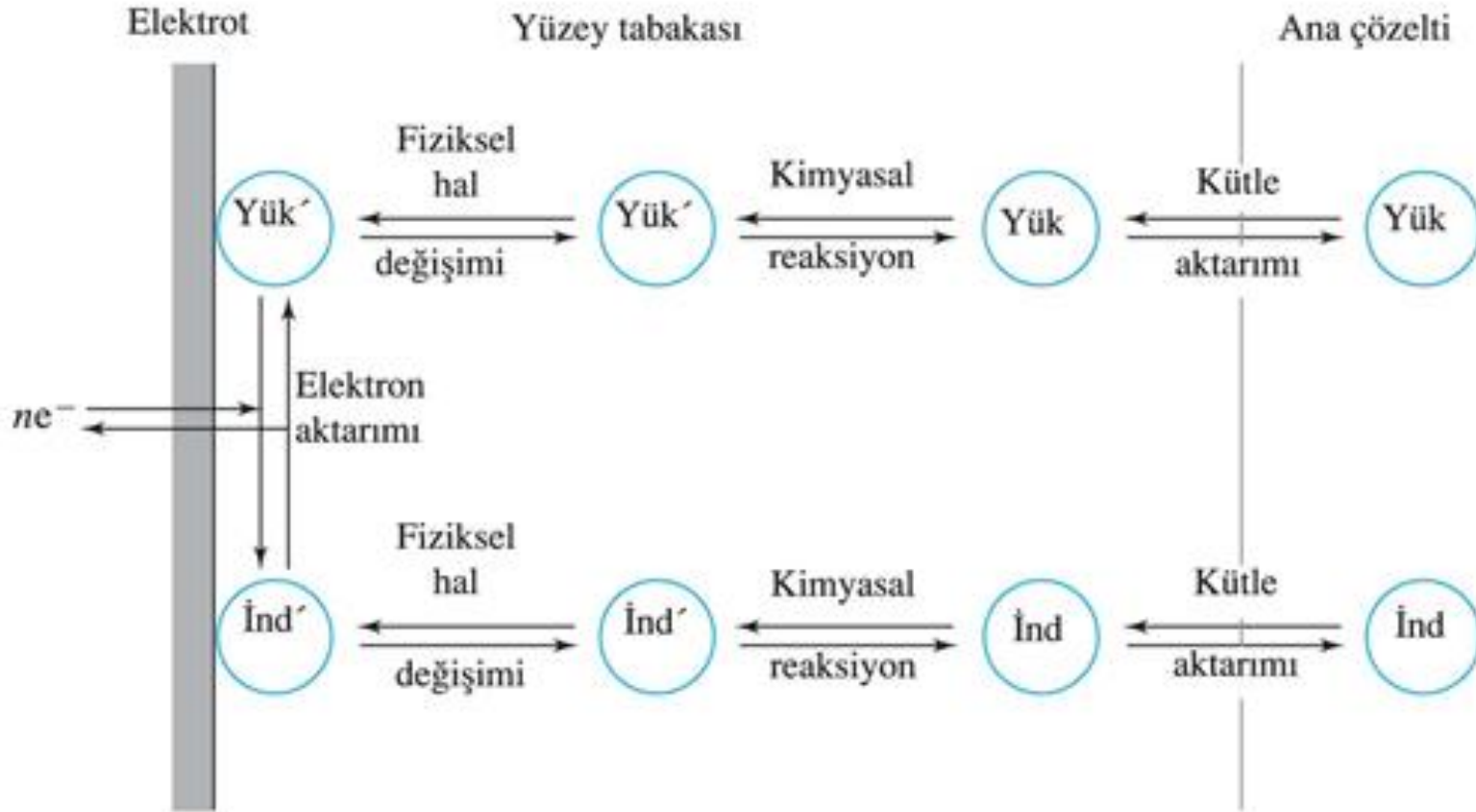
- Doğru akım bir elektrokimyasal hücreden geçtiğinde ölçülen hücre potansiyeli termodinamik hesaplamalardan elde edilmiş sonuçlardan normal olarak sapar. Bu fark bir dizi olayın göstergesi olabilir, bunlar ohmik direnç ve yük-aktarım polarizasyonu, reaksiyon polarizasyonu, difüzyon polarizasyonu gibi çeşitli etkilerden olabilir. Genellikle, bu olaylar, bir galvanik hücrenin potansiyelini azaltma veya bir elektrolitik hücrede akım oluşması için gereken potansiyeli artırma etkisine sahiptirler.

- **Ohmik Potansiyel düşmesi**

- Galvanik veya elektrolitik hücrelerin her ikisinde de bir akım oluşturmak için iyonların anot ve katoda doğru hareketlerine olan direnci yenmek üzere potansiyel şeklinde bir itici güce ihtiyaç vardır. Metalik iletkenlikte olduğu gibi, bu güç Ohm yasaşına uyar ve amper olarak akımın ve ohm olarak hücre direncinin çarpımına eşittir. Bu güç genellikle *ohmik potansiyel* veya *IR düşüşü* olarak verilir.
- IR düşüşünün net etkisi, bir elektrolitik hücreyi çalıştırmak için gereken potansiyeli artırmak veya bir galvanik hücrenin ölçülen potansiyelini azaltmaktır. Bu nedenle, *IR düşüşü* daima teorik hücre potansiyelinden çıkarılır.
- $E_{\text{hücre}} = E_{\text{katot}} - E_{\text{anot}} - IR$

- **Polarizasyon**

- Bir çok önemli elektroanalitik yöntem, hücredeki akımın değişimini potansiyelin değişiminin bir fonksiyonu olarak ölçen *akım-potansiyel eğrilerine* dayanır. Yukarıdaki eşitlik, sabit elektrot potansiyellerinde hücre potansiyeli ile akım arasında doğrusal bir ilişkinin geçerli olması gerektiğini göstermektedir. Gerçekte, doğrusallıktan uzaklaşılacak durumlarla sıklıkla karşılaşılır; bu koşullarda hücre *polarize olmuştur* denir. Polarizasyon bir elektrotta veya her iki elektrotta birden ortaya çıkabilir. İdeal bir polarize elektrot, geniş bir aralıkta akımın potansiyelden bağımsız ve sabit kaldığı bir elektrottur. Bir elektrodun polarizasyon derecesi *aşırı gerilim* veya *aşırı potansiyelle* (η) ölçülür
- **AşırıGerilim , Derişim Polarizasyonu, Yük Aktarım Polarizasyonu**

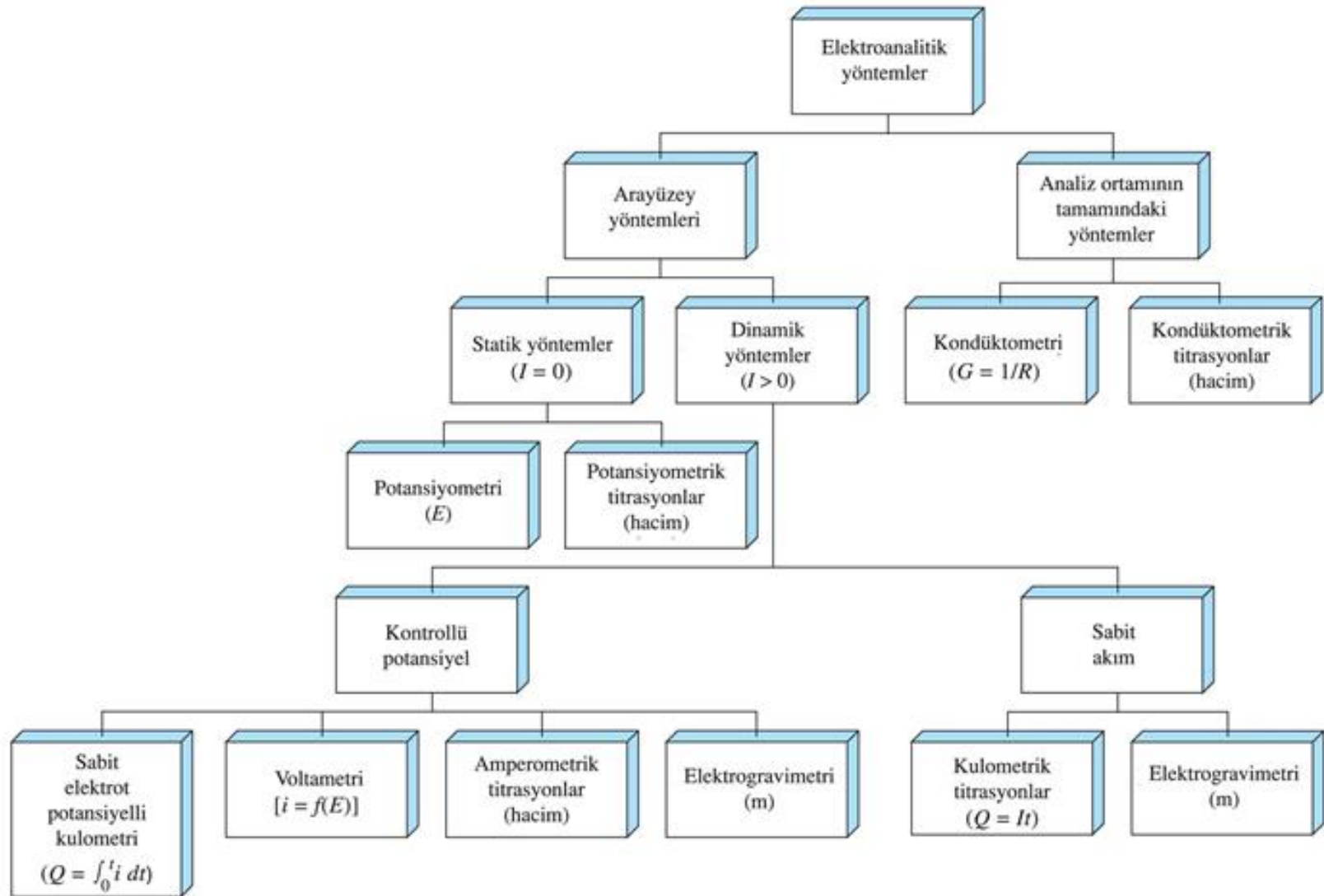


Bir elektrottaki $Yük + ne^- \rightleftharpoons İnd$ reaksiyonunun basamakları.

Yüzey tabakasının (filminin) sadece bir kaç molekül kalınlığında olduğuna dikkat ediniz

■ ELEKTROANALİTİK YÖNTEMLERİN TİPLERİ

- Çok çeşitli elektroanalitik yöntemler önerilmektedir. Bunlardan en yaygın kullanılanlar Aşağıdaki Şekilde gösterilmiştir. Bu yöntemler, ara yüzeyde gerçekleşen yöntemler ve tüm analiz ortamında gerçekleşen yöntemler olarak ikiye ayrılırlar. Ara yüzeylerde gerçekleştirilen yöntemlerin daha genel bir kullanım alanı vardır. Ara yüzey yöntemleri, elektrot yüzeyleri ve bu yüzeylere hemen bitişik olan ince çözelti tabakası, arasındaki ara yüzeyde oluşan olaylara dayanmaktadır. Tüm analiz ortamı yöntemleri, aksine çözeltinin tamamında oluşan olaylara dayalıdır ve ara yüzey etkilerinden kaçınmak için her yola başvurulur.
- Ara yüzey yöntemleri, elektrokimyasal hücrelerin akımın varlığında veya yokluğunda işleyişine göre statik ve dinamik olmak üzere iki ana sınıfa ayrılırlar. Potansiyometrik ölçümleri içeren statik yöntemlerin hızları ve seçicilikleri nedeniyle ayrı bir önemi vardır.
- Elektrokimyasal hücrelerdeki akımların hayati bir rol oynadığı dinamik anı yüzey yöntemlerinin çeşitli tipleri vardır. Bu yöntemlerden Şeklin solunda görülen üç tanesinde diğer değişkenlerin ölçümleri yapılırken hücrenin potansiyeli kontrol edilmektedir. Genellikle bu yöntemler duyarlıdırlar, oldukça geniş çalışma aralığı vardır (10^{-3} - 10^{-8} M), Ayrıca bu analizlerin çoğu mikrolitre, hatta nanolitre seviyesindeki numune miktarlarıyla gerçekleştirilebilir. Gözlenebilme sınırları pikomol seviyesinde olabilir.



Yaygın elektroanalitik yöntemlerin özeti. Ölçülen büyükler parantez içinde verilmiştir (i = akım, E = potansiyel, R = direnç, G = iletkenlik, Q = yük miktarı, t = zaman, hacim = standart çözelti hacmi, m = elektrokimyasal olarak biriktirilen türün kütlesi).

Potansiyometri

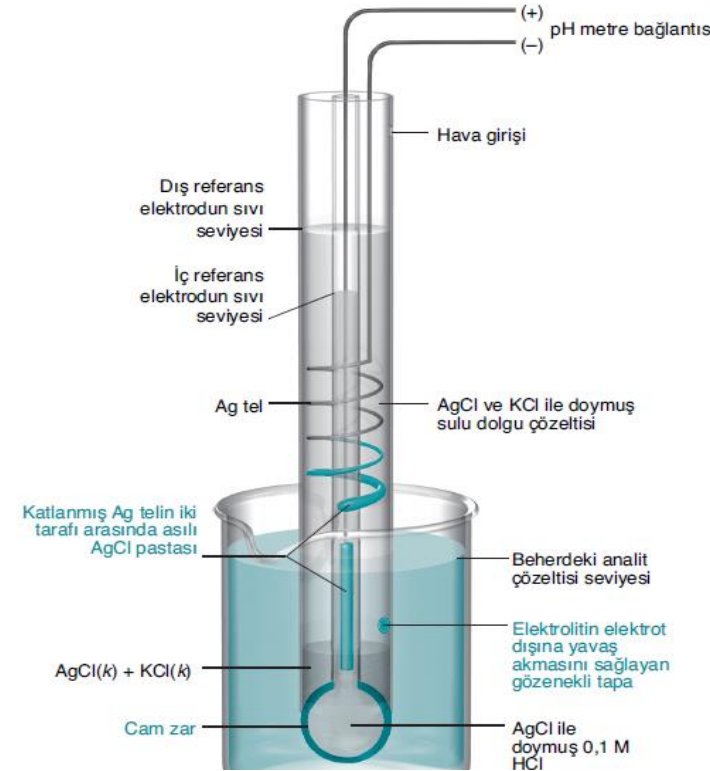
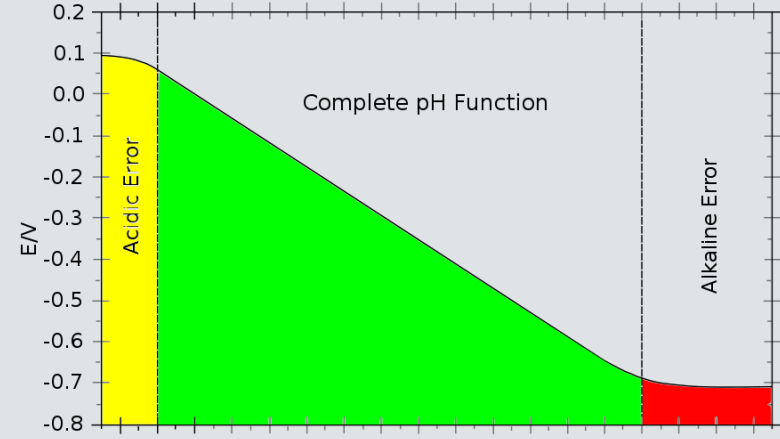
- **Çalışma ilkesi:** Karşılaştırma elektrodu ile uygun bir ikinci elektrottan oluşan Elektrokimyasal hücreden akım geçmezken Potansiyel ölçümüne dayanarak çözeltideki elektrokimyasal değişim hakkında bilgi verir.
- Referans elektrot/tuz köprüsü/analit çözeltisi/ indikatör elektrot ve potansiyel ölçüm cihazından oluşur.
- Bir indikatör elektrot, analit derişimindeki değişmelerle bilinen şekilde potansiyeli değişen bir elektrot sistemidir. İki tip indikatör elektrot vardır. Metalik elektrotlar ve membran elektrotlar.
- Metalik elektrotlar da 4 tiptir.
- 1.sınıf elektrotlar (elektrot metalinden oluşan katyonla dengededir)
- 2.sınıf elektrotlar (Az çözünen tuzun doyyun çözeltisi ile dengede olan metaller)
- 3.sınıf elektrotlar (Bir metal elektrot farklı bir katyona cevap verebilir)
- 4. Metalik redoks elektrotlar (Pt, Au gibi inert metaller üzerinde yükseltgenme-indirgenmeye cevap verebilir)
- Membran elektrotlar(Yüksek seçicilikte olduklarından iyon seçici elektrotlar da denir. pH, pCa, pNO₃⁻ gibi p fonksiyonu olarak çıktı verirler.)

Cam elektrotla pH ölçümü

Cam elektrot tak başına kullanılabildiği gibi uygulamada bir referans elektrotla (genellikle Ag/AgCl elektrot) birlikte de kombine cam elektrot olarak kullanılabilmektedir. Şekil 4'ten görüldüğü gibi, kombine elektrotta aynı gövde içinde cam membran ve gümüş/gümüş klorür referans elektrot bir arada bulunur. Cam elektrot pH değeri bilinmeyen çözeltiye daldırılır, poröz tıpa sıvı seviyesinin altında kalır. Cam zarlı hazne, gümüş klorür ile doymurulmuş hidroklorik asit çözeltisiyle) doldurulur. Çözeltiye gümüş bir tel daldırılır ve bir kablo ile potansiyel-ölçme cihazının bir ucuna bağlanır; Ag/AgCl da cihazın diğer ucuna bağlanır. İki gümüş elektrot cam membran boyunca oluşan voltajı ölçer. Buradaki önemli husus hücrede iki referans elektrot bulunması ve bunların potansiyellerinin sabit ve pH'ya bağlı olmamasıdır. Referans elektrotlardan biri çözeltiye daldırılmış olan Ag/AgCl referans elektrot, diğeri ise cam elektrotun içinde bulunan fakat pH değerine karşı duyarlı olmayan gümüş/gümüş klorür elektrotudur. Gerçekte pH değişikliklerini algılayan, elektrotun ucunda bulunan geçirgen membrandır.

Şekilde görülen hücrenin şematik diyagramı aşağıda verilmiştir. İki referans elektrot cam zarın iki tarafında oluşan potansiyel farkını ölçer.

$$E_{ind} = L + 0,0592 \log a_1 = L - 0,0592 \text{ pH}$$

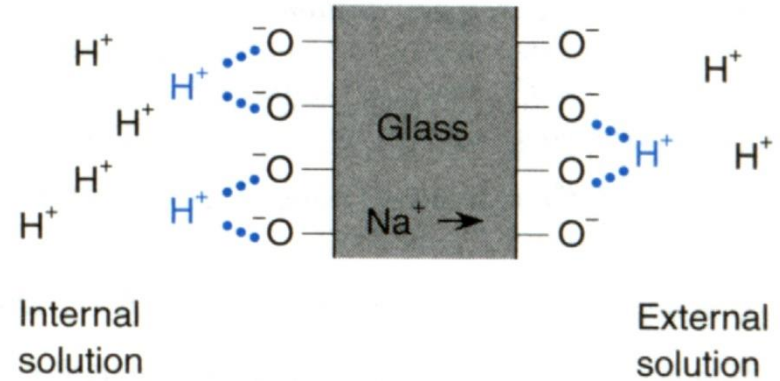
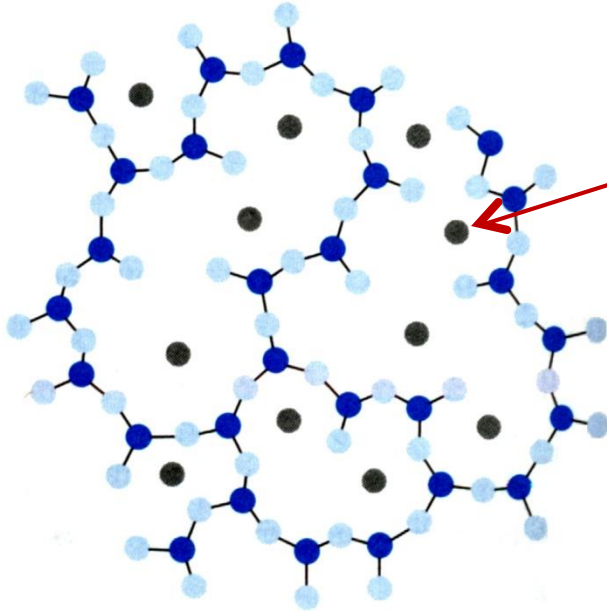


Şekil 4. Cam kombine hücrenin şematik gösterimi

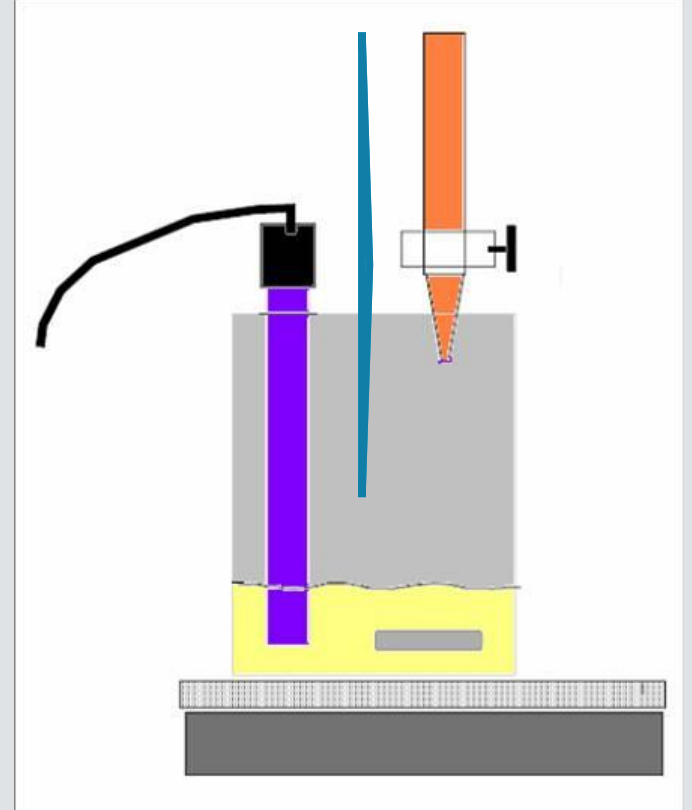
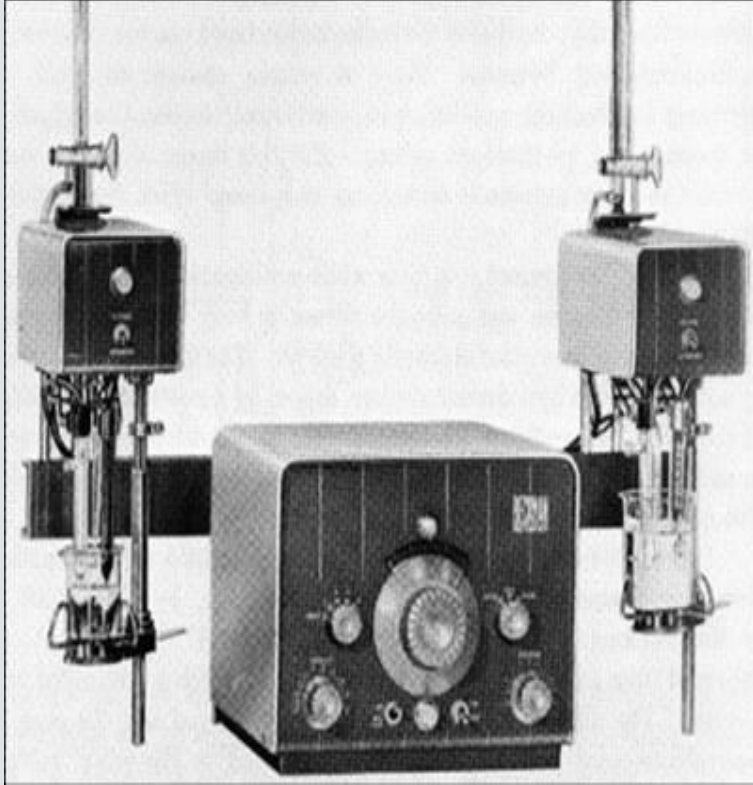
Cam membran



SiO_4 yapısındaki
Oksijene bağlı Na^+



Potansiyometre ve potansiyometrik titrasyon



Potansiyometrik Titrasyon

Çeşitli duyarlıkları ya da seçicilikleri olan elektrotlar kullanılarak her bir titrant ilavesiyle çözeltinin potansiyeli ölçülerek nicel analiz yapılır.

Potansiyometrik titrasyonda her titrant eklenmesinden sonra ölçülen gerilim değeri eklenen titrant hacmine karşı grafiğe geçirilerek Potansiyometrik titrasyon eğrisi oluşturulur. S şeklinde olan Potansiyometrik titrasyon eğrisinde dönüm noktası eğrinin eğiminin en büyük olduğu noktadır. Dönüm noktasının hatasız bir biçimde elde edilebilmesi için eşdeğerlik noktası civarındaki titrant eklenmesi çok özenli olarak yapılmalıdır. Potansiyometrik titrasyon ile doğru ve kesin sonuçlar elde edilir ve sürekli olarak bir gerilim değişmesi ölçüldüğünden sıvı temas geriliminin ve aktiflik katsayısının ölçümlere etkisinin dikkate alınması gerekmez. Yükseltgenme-indirgenme tepkimelerinin potansiyometrik yoldan izlenmesi için bir Pt elektrot kullanılırken, asit-baz, çökeltme ve kompleksleşme tepkimelerinin olduğu titrasyonların potansiyometrik yoldan izlenmesinde uygun bir iyon seçici elektrot kullanılır.

Potansiyometrik titrasyon sudan başka çözücülerde de uygulanabilir. Sudan daha asidik olan asetik asit ve formik asit gibi çözücülerde çok zayıf bir baz olmaları nedeniyle sulu ortamda titre edilemeyen bazlar titre edilebilir. Örneğin, asetik asitte çözünen aminler yine asetik asitte hazırlanmış perklorik asit gibi kuvvetli bir asit çözeltisi ile titre edildiğinde belirgin bir titrasyon eğrisi elde edilir. Sudan daha bazik olan etilendiamin ve piridin gibi çözücülerde ise çok zayıf bir asit olmaları nedeniyle sulu ortamda titre edilemeyen asitler titre edilebilir.

Örneğin, etilendiaminde çözülmüş, naftol gibi bir zayıf asit yine aynı çözücüde hazırlanmış sodyum metoksit gibi kuvvetli bir baz çözeltisi ile titre edildiğinde belirgin bir dönüm noktası elde edilir.

Potansiyometrik titrasyon, Fe^{2+} nın Ce^{4+} ile titrasyonu

Titrasyon
tepkimesi :



Hücre Tepkimesi: $\text{Fe}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$ Katot



$$E_h = \{0,771 - 0,059 \log [\text{Fe}^{2+}] / [\text{Fe}^{3+}]\} - \{0,222 - 0,059 \log [\text{Cl}^-]\}$$

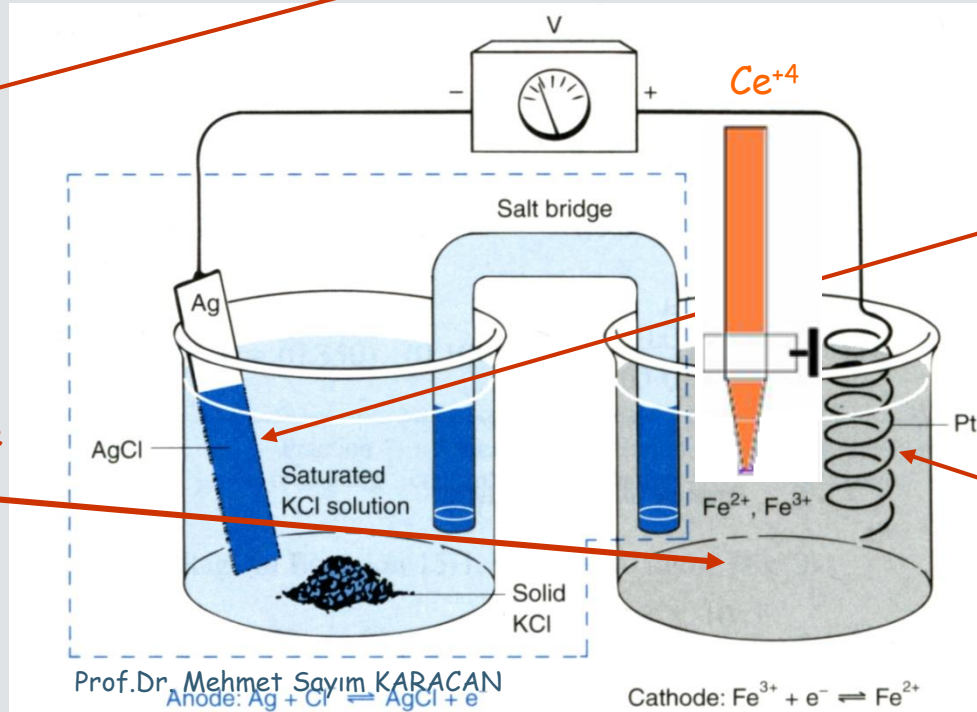
Virginia Teknik
Üniversitesinde 180 öğrenci
el ele tutuşarak bir tuz
köprüsü oluşturmuşlardır.
Öğrenci başına ölçülen
direnç $10^6 \Omega$ iken,
öğrenciler ellerini ıslatınca
 $10^4 \Omega$ değerine düşmüştür.

Hücre Potansiyeli
 $[\text{Fe}^{2+}]$ & $[\text{Fe}^{3+}]$
izleyerek bulunur

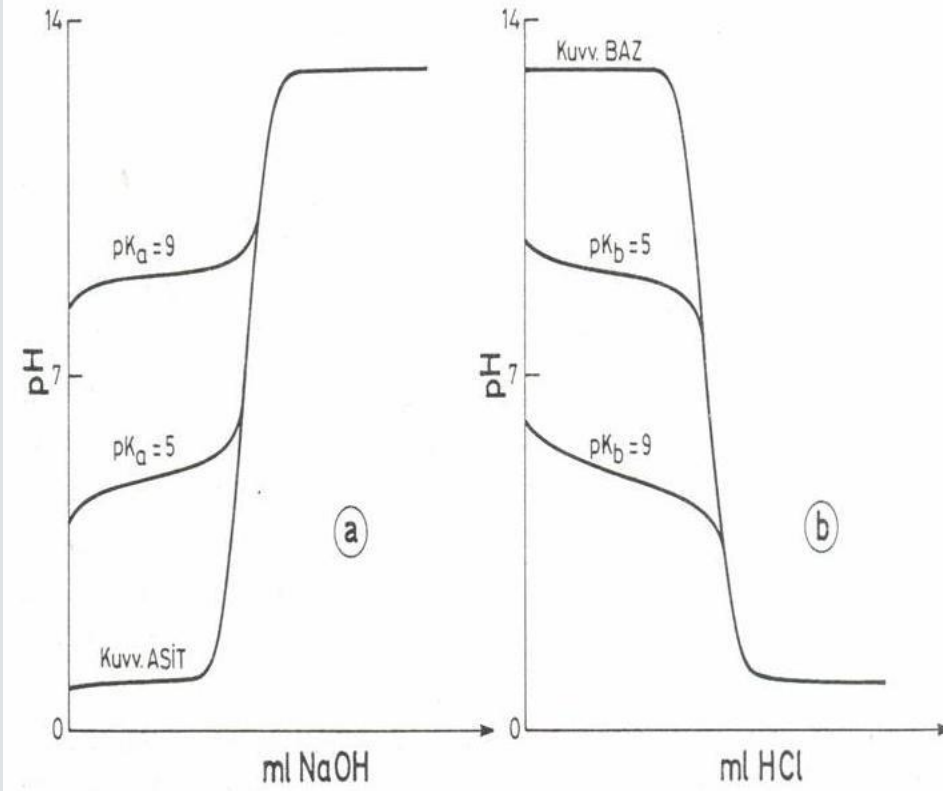
Bilinmeyen derişimde
 $[\text{Fe}^{2+}]$ & $[\text{Fe}^{3+}]$

Referans elektrot,
 $[\text{Cl}^-]$ sabit

Pt tel indikatör
elektrot ; $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}]$
potansiyel değişimini
ölçer



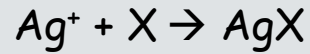
■ Asit-baz tepkimelerinde kullanılan iyon seçici elektrot cam elektrottur. Bu titrasyonlarda eşdeğerlik noktasında pH değerinde birdenbire büyük bir değişme olur. Asitin veya bazın kuvveti azaldıkça yani pK_a veya pK_b değerleri arttıkça dönüm noktasında gözlenen pH değişmesinin büyüklüğü ve keskinliği azalır. Aynı durum, kullanılan titrant derişiminin azaldığı zaman ve zayıf bir asidin kuvvetli bir baz yerine zayıf bir bazla titre edildiğinde de gözlenir. Şekilde çeşitli kuvvetteki asitlerin bir kuvvetli bazla ve çeşitli kuvvetteki bazların bir kuvvetli asitle titre edildiklerinde elde edilen titrasyon eğrileri görülmektedir. Potansiyometrik olarak bulunan dönüm noktaları, indikatör kullanılan titrasyonlardan daha doğru sonuç verir.



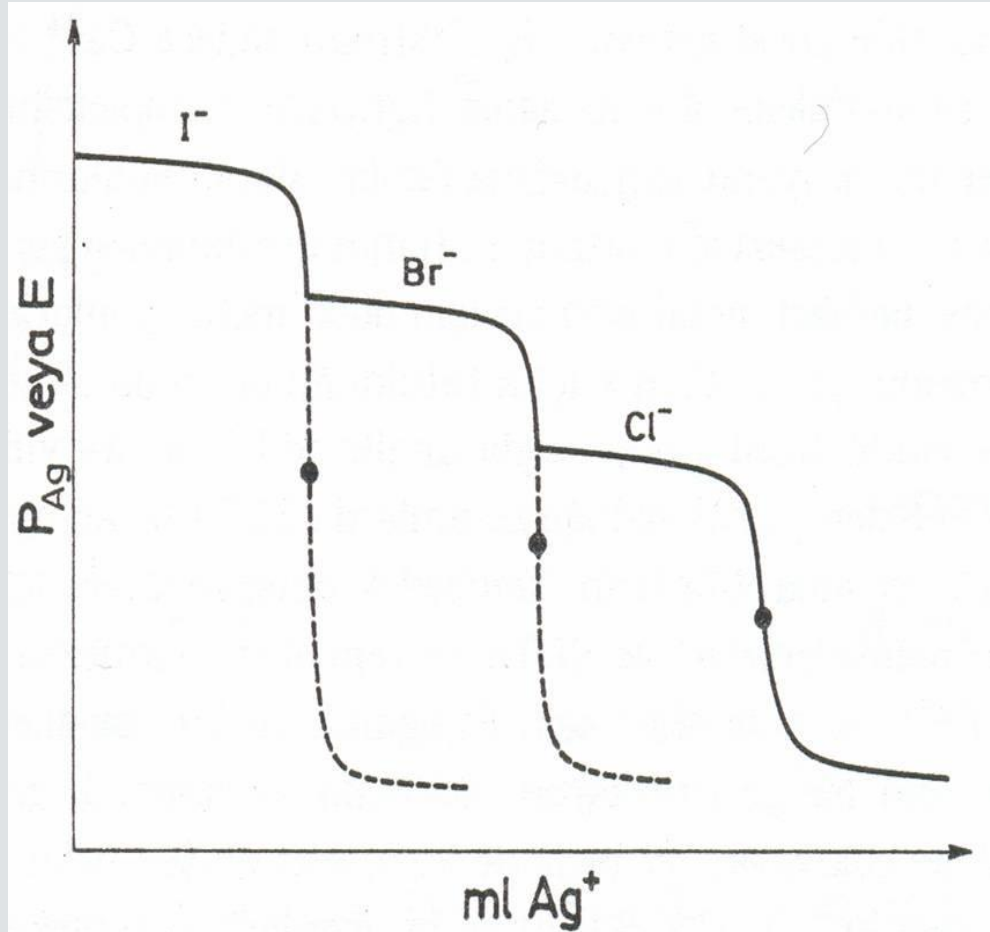
Çeşitli kuvvetteki (a) asitlerin kuvvetli bir bazla, (b) bazların kuvvetli bir asitle titrasyonunda elde edilen potansiyometrik titrasyon eğrileri.

Normalleştirme titrasyonlarında kuvvetli asitler için derişim 3×10^{-4} ve daha büyük, zayıf asitler için ise derişim ile asitlik sabiti çarpımı 10^{-7} ve daha büyük olduğu zaman analiz yapılabilir. Titrasyon eğrilerinden görüldüğü gibi, kuvvetli asit veya bazların titrasyon eğrilerinin dönüm noktası pH değeri 7 dir. Zayıf asitlerin titrasyonunda elde edilecek dönüm noktası pH değeri 7 den büyük, zayıf bazların titrasyonunda elde edilecek dönüm noktası pH değeri ise 7 den küçüktür.

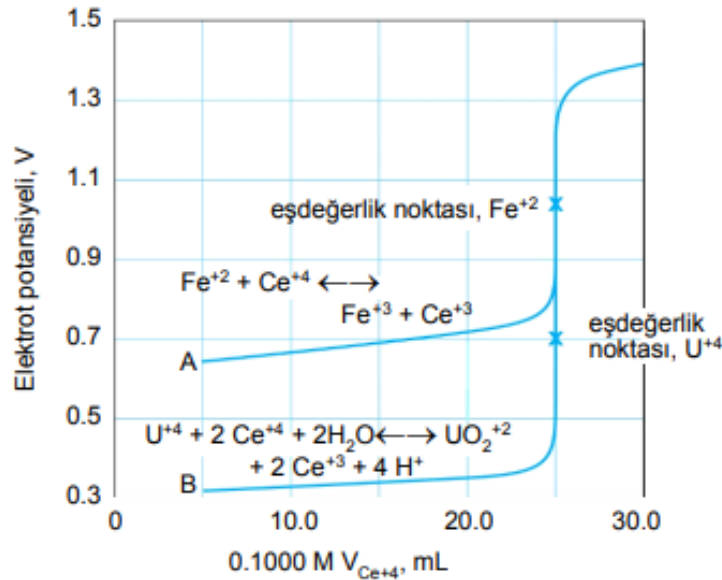
Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , SCN^- , S^{2-} iyonları, AgNO_3 ile titre edilerek ve bu iyonlar için seçicilik gösteren katı hal iyon seçici elektrotlar kullanılarak potansiyometrik yöntemle tayin edilebilir. Ag^+ İyonlarının tayini ise aynı yöntemle ve NaI titrantı kullanılarak yapılır.



türü çökeltme tepkimesine göre titrasyonun dönüm noktasında $[\text{Ag}^+] = [\text{X}^-] = (\text{K}_{\text{çç}})^{1/2}$ olur. Eşdeğerlik noktasındaki pX^- veya pAg^+ sıçramasının büyüklüğü, çöken maddenin ne kadar az çözünür bir tuz oluşuna bağlıdır. Şekilde, halojenür karışımının Ag^+ ile titre edilmesi gösterilmektedir. Buradaki kesikli çizgiler ortamda sadece o türün varlığında titrasyon eğrisinin alacağı şekil verilmiştir.



Eşit derişimde I^- , Br^- , Cl^- iyonlarını içeren çözeltinin potansiyometrik titrasyonu



1. Eşdeğerlik noktasından önce

kalan Fe^{+2} miktarı = başlangıçtaki Fe^{+2} - ilave edilen Ce^{+4} (~ kullanılan Fe^{+2})
oluşan Fe^{+3} = kullanılan Fe^{+2}

$$[Fe^{+2}] = \frac{Fe^{+2} \text{ (mmol)}}{\text{hacim (mL)}} \quad [Fe^{+3}] = \frac{Fe^{+3} \text{ (mmol)}}{\text{hacim (mL)}}$$

$$E_{\text{hücre}} = E_{\text{katot}} - E_{\text{anot}} = E_{\text{çözültü}} - E_{\text{SCE}} = 0.767 - 0.241 \quad E_{\text{hücre}} = 0.526 \text{ V}$$

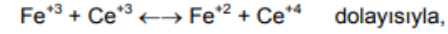
$$E_{\text{hücre}} = 0.767 - \frac{0.0591}{1} \log \frac{[Fe^{+2}]}{[Fe^{+3}]} - 0.241$$

$$E_{\text{hücre}} = 0.526 - 0.0591 \log \frac{[Fe^{+2}]}{[Fe^{+3}]}$$

$$V = \frac{1}{2} V_e \longrightarrow [Fe^{+2}] = [Fe^{+3}] \quad E_{\text{hücre}} = 0.526 \text{ V}$$

2. Eşdeğerlik noktasında, Ce^{+4} ve Fe^{+2} reaksiyonu sonucunda,

$$[Fe^{+3}] = [Ce^{+3}]$$



$$[Fe^{+2}] = [Ce^{+4}]$$

$$E_{\text{esd.}} = E_{Ce^{+4}}^0 - 0.0591 \log \frac{[Ce^{+3}]}{[Ce^{+4}]}$$

$$E_{\text{esd.}} = E_{Fe^{+3}}^0 - 0.0591 \log \frac{[Fe^{+2}]}{[Fe^{+3}]}$$

$$2 E_{\text{esd.}} = E_{Ce^{+4}}^0 + E_{Fe^{+3}}^0 = -0.05916 \log \frac{[Ce^{+3}]}{[Ce^{+4}]} - 0.05916 \log \frac{[Fe^{+2}]}{[Fe^{+3}]}$$

$$2 E_{\text{esd.}} = E_{Ce^{+4}}^0 + E_{Fe^{+3}}^0 = -0.05916 \log \frac{[Ce^{+3}][Fe^{+2}]}{[Ce^{+4}][Fe^{+3}]}$$

$$2 E_{\text{esd.}} = E_{Ce^{+4}}^0 + E_{Fe^{+3}}^0 = 1.70 + 0.767 = 2.467 \text{ V}$$

$$E_{\text{esd.}} = \frac{E_{Ce^{+4}}^0 + E_{Fe^{+3}}^0}{2} = 1.23 \text{ V}$$

$$E_{\text{hücre}} = E_{\text{sag}} - E_{\text{kalomet}} = 1.23 - 0.241 = 0.99 \text{ V}$$

3. Eşdeğerlik noktasından sonra

$$[Fe^{+2}] = 0$$

$$E_{\text{hücre}} = E_{+} - E_{\text{kalomet}}$$

$$E_{\text{hücre}} = (1.70 - 0.05916 \log \frac{[Ce^{+3}]}{[Ce^{+4}]}) - 0.241$$

kalan Ce^{+4} = ilave edilen Ce^{+4} - kullanılan Ce^{+4} used

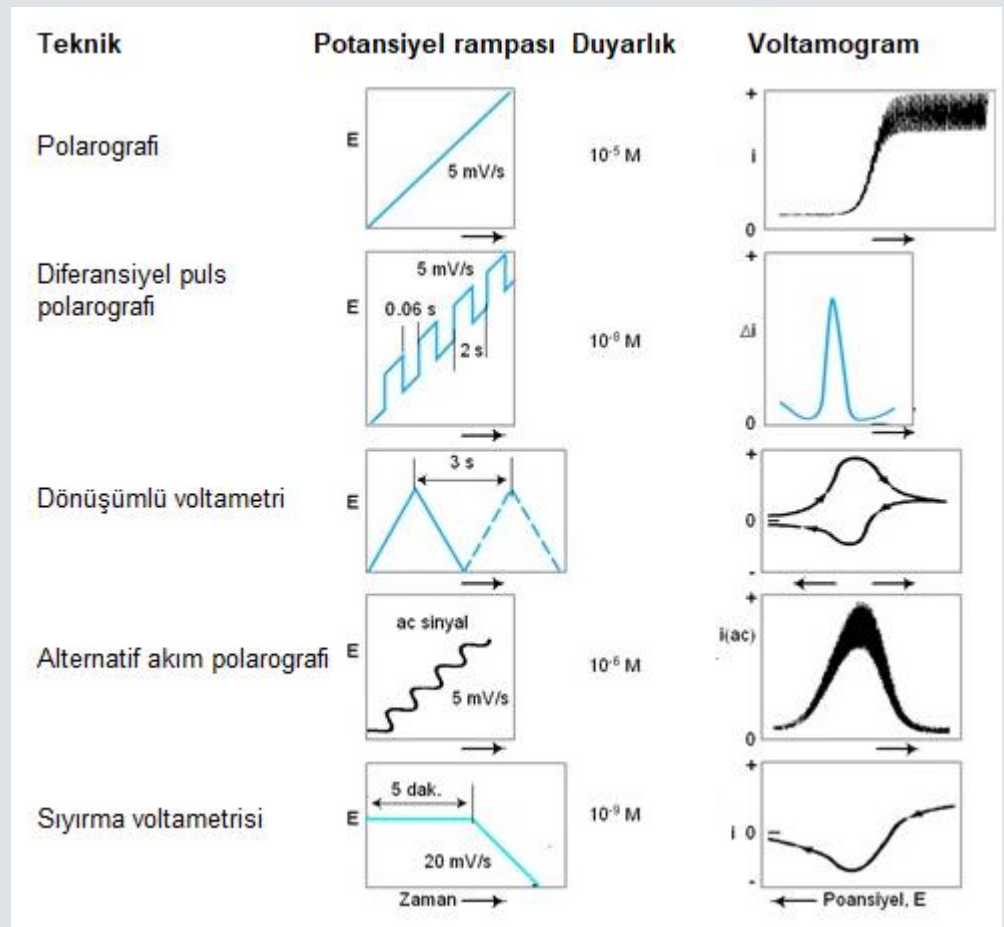
kalan Ce^{+4} = ilave edilen Ce^{+4} - (başlangıçtaki Fe^{+2} x reaktif oranı)

Voltametri

Voltametri, çalışma elektroduna uygulanan potansiyelin fonksiyonu olarak akımın ölçümüne dayanır. Voltametri, elektrokimyasal bir hücreye uygulanan potansiyel (E) sonucu olarak elektrokimyasal değişim nedeniyle hücrede oluşan akımın (i) ölçüldüğü yöntemlerin genel adıdır. Voltametrizde genellikle uygulanan potansiyel ya da izlenen akım, zamanın (t) bir fonksiyonudur. Voltametrik yöntemler, potansiyometri gibi yöntemlerin aksine, uygulanan potansiyel, elektrot yüzeyinde, elektrokimyasal indirgenme veya yükseltgenme ile elektroaktif türlerin derişiminde bir değışime yol açtığından, aktif yöntemler olarak kabul edilebilir.

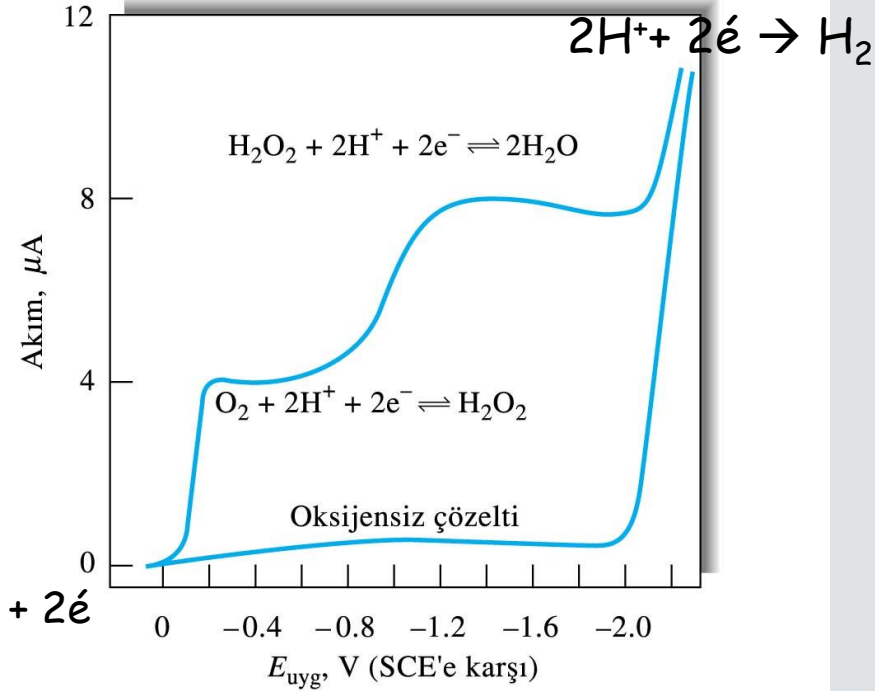
Voltametrik yöntemlerle organik, inorganik ve biyolojik türlerin düşük derişimlerde tayinleri mümkündür. Çalışma ortamında bulunan çözücü, destek elektrolit seçimi ve pH, elektrokimyasal cevabın alınmasında kritik rol oynar. Voltametrik yöntemlerle hızlı ve kısa sürede tayin yapılabilmesi nedeniyle analitik kimyada çokça araştırma konusunda kullanılmaktadır.

Voltametri'de elde edilen akım-potansiyel eğrisine voltamogram adı verilmektedir. Hücrede elektrolizin ortaya çıkmasına yol açan potansiyel, uyarıcı sinyal olarak nitelendirilebilir ve sinyalin zamanla değişimi sinyalin dalga şeklini oluşturur. Uygulanan sinyalin şekline göre voltametri değişik isimler alır. (Doğrusal tarama voltametrisi (LSV), Dönüşümlü voltametri (CV), Karedalga voltametrisi (SWV), vb.)



Voltametrizde sulu ortam yaygın olarak kullanılır. Sulu ortamda Oksijenin ortamdaki uzaklaştırılmadığı durumlarda -0,1 ve -0,9 V ta (DKE'ye göre) iki adımlı bir indirgenme akımına neden olur. Hem de birinci indirgenme ürünü olan H_2O_2 incelenen madde veya bunun elektroliz ürünü ile tepkimeye girebilir.

Ortamdan Oksijenin uzaklaştırılması için deneye başlamadan önce ortamdan N_2 , Ar gibi inert gazlar geçirilir.

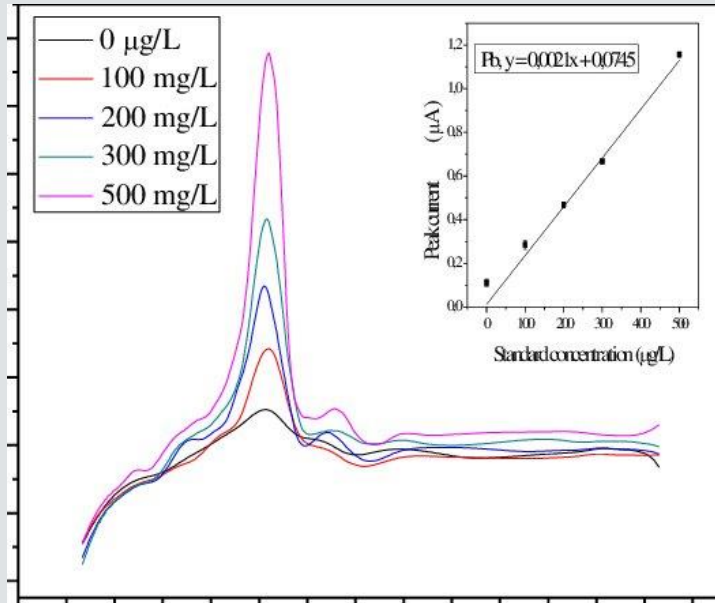


ŞEKİL 25-16 Hava ile doyurulmuş 0,1 M KCl çözeltisinde oksijenin indirgenmesi ile ilgili voltamogram. Altındaki eğri oksijensiz 0,1 M KCl içindir.

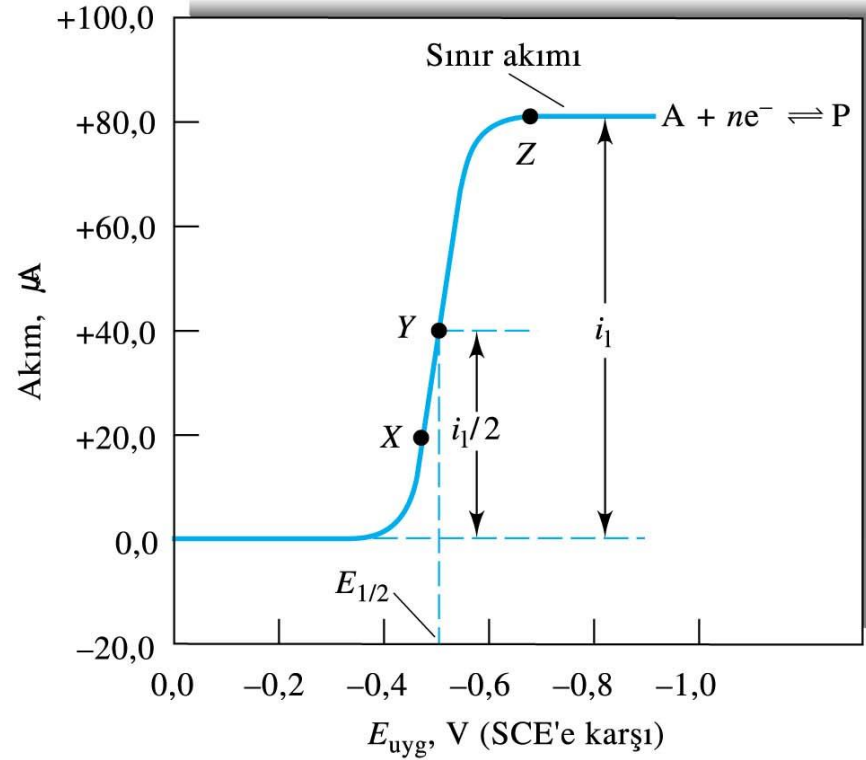
Voltamogram

Voltametri de difüzyon (i_d) akımı derişimle doğru orantılı olduğundan artık akımla difüzyon akımı arasındaki yüksekliğin ölçümü esastır.

Difüzyon akımının yarıya ulaştığı yerdeki potansiyel değeri (yarı dalga potansiyeli) maddeler için karakteristik olduğundan kalitatif analizde kullanılır.

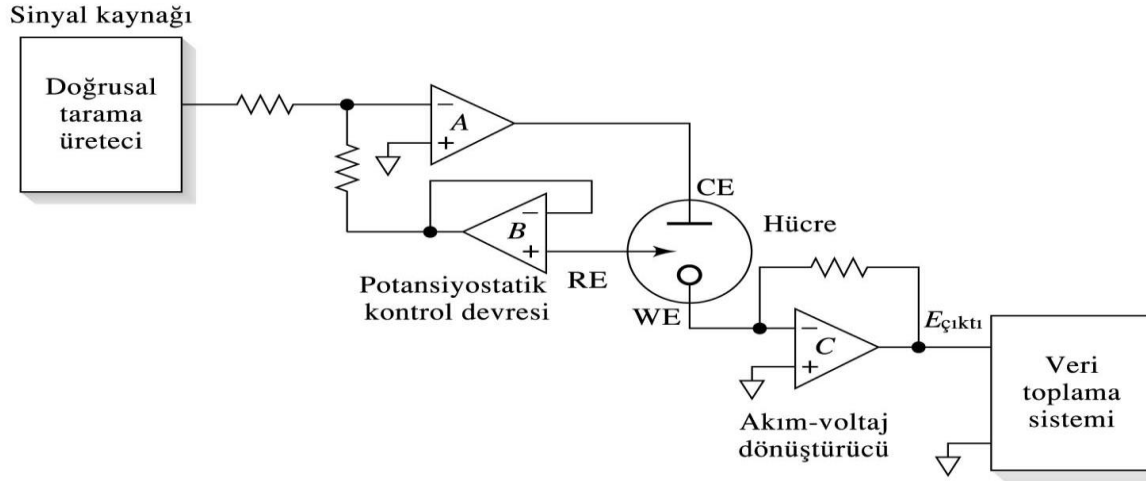


Prof. Dr. Mehmet Özyürek

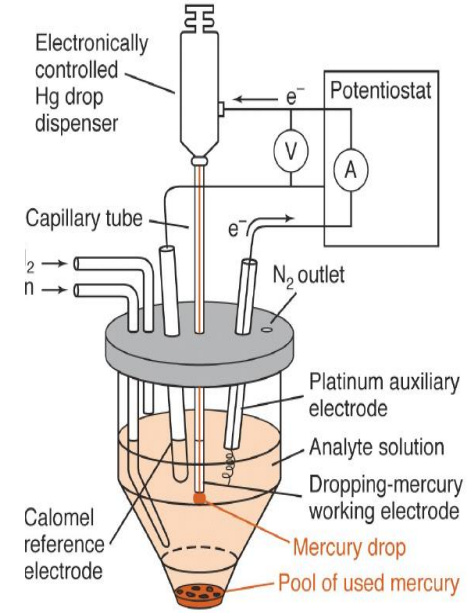


ŞEKİL 25-6 Hipotetik bir A türünün P ürününe indirgenmesi olayı için doğrusal-taramalı voltamogram. Sınır akımı i_l analit derişimi ile orantılı olup nicel analizde kullanılır. Yarı-dalga potansiyeli $E_{1/2}$ ise, yarı-reaksiyonun standart potansiyeli ile ilgilidir ve genelde türün nitel tayininde işe yarar. Yarı-dalga potansiyeli, akımın (i), $i_1/2$ olduğu noktada uygulanan potansiyeldir.

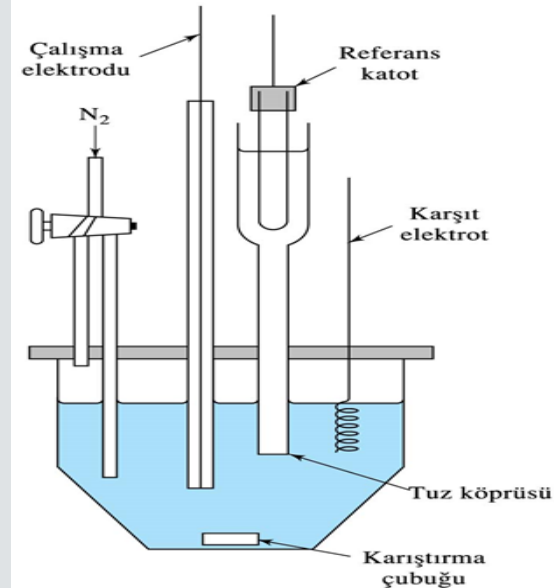
Voltametri cihazı



ŞEKİL 25-2 İşlemsel yükselticili bir potansiyostat. Üç elektrotlu hücrede, bir çalışma elektrodu (WE), bir referans elektrot (RE) ve bir karşıt elektrot (CE) bulunur.



Voltametrizde 3 elektrotlu sistem kullanılır. Bunlardan çalışma elektrodu; Damlayan civa elektrot(indirgenme veya yükseltgenmenin olduğu elektrot), Karşıt elektrot, üzerinden akımın ölçülmesi için kullanılır(genelde Pt gibi metaller seçilir). Referans elektrot (DKE, Ag/AgCl) çalışma elektroduna uygulanan potansiyelin ölçümünde kullanılır.



1 M H₂SO₄ içerisindeki çalışma elektrodunun yaklaşık potansiyel aralığı

Elektrot	Potansiyel aralığı (V, D.K.E'ye karşı)
Pt	-0,2 ilâ +0,9 V
Au	-0,3 ilâ +1,4 V
Hg	-1,3 ilâ +0,1 V
Camsı karbon	-0,8 ilâ +1,1 V
B-katkılı elmas ^a	-1,5 ilâ +1,7 V
Florlanmış B-katkılı elmas ^b	-2,5 ilâ +2,5 V

Analitik Uygulamalar

Voltamogramlarda ölçülen $E_{p/2}$ değerleri belli bir ortamda her elektroaktif madde için belirgin bir özellik olup nitel analizde kullanılır.

Voltametrizde Difüzyon akımının derişimle doğru orantılı olmasından yararlanarak nicel analiz yapılır. Voltametrizde nicel analiz standart çözeltilerle bir kalibrasyon doğrusu oluşturularak veya standart ekleme yöntemi ile yapılır. Kalibrasyon doğrusu oluşturulurken ortamın aynı iyonları içermesine dikkat edilmelidir.

Bazen ortama derişimi bilinen başka bir iyon eklenir ve bu iç standardın difüzyon akımı ile bilinmeyen derişimdeki maddenin difüzyon akımları birbiriyle karşılaştırılır. İç standart ekleme yöntemi ile iki kez voltamogram elde etmek yeterlidir. Özellikle karışımların analizinde, iç standart ekleme yöntemi kullanmak daha uygundur. Sabit miktarda iç standart ve değişen miktarda analizi yapılacak madde içeren bir dizi çözelti ile kalibrasyon doğrusu da oluşturulabilir. Bu doğrunun analizde kullanılabilmesi için iç standardın nicel analizin yapılacağı çözeltiye de aynı miktarda eklenmesi gerekir. Bu tür bir yöntemin kullanılması ile yapılan ölçümlerin ortamın sıcaklığında ve viskozitesinde olabilecek değişimlerden etkilenmesi önlenmiş olur.

Voltametrik yöntemlerde elde edilen gözlenebilme sınırın yaklaşık 10^{-7} M dır. Ancak biriktirme ve tarama basamaklarını içeren sıyırma voltametrisiyle daha düşük derişimleri tayin etmek mümkündür (10^{-9} M)

- İki elektroaktif maddenin birbirinden ayrı voltametrik pik verebilmeleri için bunların $E_{p/2}$ değerleri arasında 100 mV tan daha fazla bir farkın olması gerekir. Bu farkın 100 mV tan daha az olduğu durumlarda iki pik birbiri ile örtüşür. Örneğin nötral bir ortamda Pb^{2+} ve Tl^+ iyonlarının ayrı voltamogramları yerine birleşik voltamogramları elde edilir.
- Eğer bu ikili karışımın voltamogramı bazik ortamda incelenirse Tl^+ iyonunun pikinin olduğu gerilimler ortam değişikliğinden etkilenmezken Pb^{2+} iyonunun indirgenmesi 300 mV daha negatif gerilimlere kayar ve böylece iki pik ayrı ayrı gözlenmiş olur. Örtüşen pikler ortamın pH'ını veya destek elektrolit türünü değiştirerek ya da ortama analizi yapılacak maddelerden biri ile kompleks oluşturabilen bir ligand ekleyerek birbirinden ayrılabilir.
- Anorganik katyonlar anyonlar ve nötral moleküller ve çok çeşitli türden organik bileşikler voltametrik yöntemlerle analiz edilebilir.
- Metaller, alaşımlar, filiz, gübre ve polimer örnekleri, petrol ürünleri, tekstil malzemesi, pestisitler, herbisitler, insektisitler, gıda maddeleri, biyolojik maddeler, bitki ve toprak örnekleri doğal ve endüstriyel su örnekleri, kirlenmiş havadaki kirlilikler ve oksijen voltametrik yoldan analiz edilebilirler. Puls, diferansiyel puls, kare dalga voltametrisi yöntemleri oldukça duyarlı yöntemler olduğundan, eser analizde kullanılırlar. Bu yöntemlerin uygulandığı sistemlerde yöntemin duyarlılığı, atomik ve moleküler absorpsiyon spektroskopisi yöntemlerindeki duyarlıktan daha fazladır. Ayrıca voltametrik yöntemler örneğin yükseltgenme basamağı hakkında da bilgi verdiği için bazı durumlarda spektroskopik yöntemlerden daha üstündür.

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu										

Elements which can be determined by polarography

Elements which can be determined by stripping voltammetry

FIGURE 3. Elements which can be determined by voltammetry.

İletkenlik Yöntemleri

Elektriksel alanın varlığında bir elektrolit çözeltisinde elektrik yükü iyonlar tarafından taşınır. Elektrik akımının çözeltideki herhangi bir iyon tarafından taşınan kesrine o iyonun taşıma sayısı, t , denir. Çözeltide birçok tür iyon bulunacağından bunların taşıma sayılarının toplamı bire eşittir:

$$\sum t_i = 1$$

Bir çözeltinin iletkenliği L , elektrik akımına o çözeltinin gösterdiği direncin tersidir ($L=1/R$).

$L=K(A/l)$ (1 cm² lik 2 elektrot arasında 1 cm uzaklık varken ki iletkenlik özgül iletkenlik)

eşitliği ile verilen iletkenliğin birimi S (siemens) veya Ω^{-1} (ohm⁻¹) dir. Bu eşitlikteki K özgül iletkenlik olup incelenen bileşiğin belirgin bir özelliğidir ve birimi siemens/cm dir. Bu eşitliğe göre iletkenlik elektrik alanının bulunduğu bölgenin kesiti (A) ile doğru orantılı, alanın var olduğu bölgenin uzunluğu (l) ile ters orantılıdır. (l / A) değeri iletkenlik ölçümünün yapıldığı hücre sabiti adını alır. ($A/l=1$ ise $L=K$)

Özgül iletkenlik çözeltide bulunan tüm iyonik türlerin katkısı ile oluşur. İyonların özgül iletkenliğe katkıları bunların elektrik alanındaki hareketliliği (u =mobilité) ile belirlenir. Birim şiddette elektrik alanı etkisinde kalan iyonun hızı olarak tanımlanan mobilitenin birimi cm/s, V/cm veya cm²Vs⁻¹ dir. u simgesiyle gösterilen mobilité ile özgül iletkenlik arasında

$$K = 10^{-3} F \sum [z_i] u_i c_i$$

bağıntısı vardır. Burada F ; 96487 kulomb, z_i ; iyonun yükü ve c ise iyonun molar derişimidir.

Eşdeğer iletkenlik (Λ) İletkenlik (L) ile doğru orantılıdır.

Bir cm lik elektrot uzaklığındaki çözeltinin 1 eşdeğer gramının iletkenliği olarak tanımlanır.

$$\Lambda = 1000 K/C \quad C; \text{Normalite}$$

$\Lambda_0 = \lambda_{+0} + \lambda_{-0}$ Sonsuz seyreltik çözeltide toplam iletkenlik çözeltideki iyonların iletkenlikleri toplamıdır.

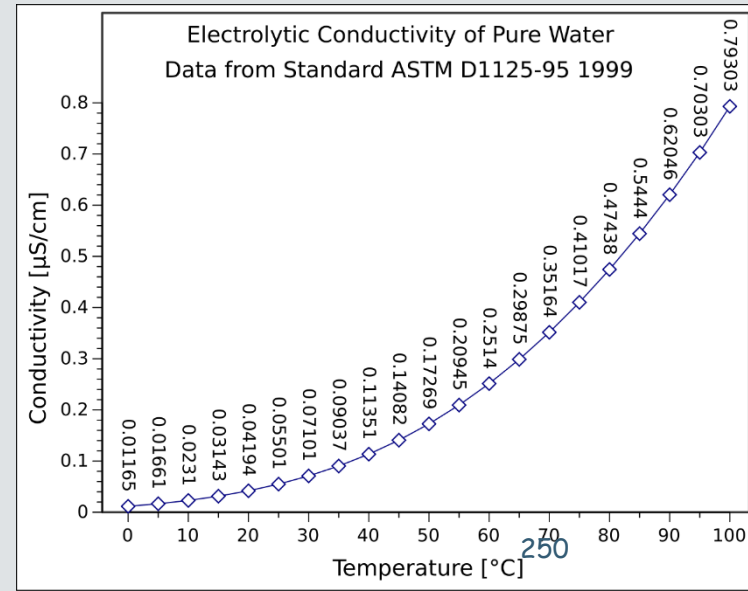
Bazı iyonların sonsuz seyreltik çözeltideki iyonik eşdeğer iletkenlikleri, λ_0

H ⁺	349.8	OH ⁻	198.0
K ⁺	73.5	F ⁻	55.4
Na ⁺	50.1	Cl ⁻	76.3
Li ⁺	38.7	Br ⁻	78.4
NH ₄ ⁺	73.5	NO ₃ ⁻	71.4
Ag ⁺	61.9	SCN ⁻	66.0
(CH ₃) ₄ N ⁺	44.9	CH ₃ COO ⁻	40.9
(C ₂ H ₅) ₄ N ⁺	33.0	ClO ₄ ⁻	68.0
(C ₄ H ₉) ₄ N ⁺	19.0	1/2 SO ₄ ²⁻	79.8
1/2 Ca ²⁺	59.5	1/2 CO ₃ ²⁻	69.3
1/2 Cu ²⁺	53.6	1/2 C ₂ O ₄ ²⁻	74.0
1/2 Zn ²⁺	52.8	1/3 PO ₄ ³⁻	70.0
1/2 Pb ²⁺	69.5	Fe(CN) ₆ ³⁻	101.0
1/3 Fe ³⁺	68.0		

Derişik çözeltilerde Çözelti derişimi arttıkça eşdeğer iletkenlik azalır. Seyreltik çözeltilerde, ayrışma derecesi artacağından iletkenlik artar.

$$\Lambda = \Lambda_0 - KC^{1/2}$$

Elektrik akımı, düşük frekanslarda iyonların elektrik alanındaki göçü ile taşınır. Çok yüksek frekanslarda ise, çözücünün elektriksel polarlanması oluşur ve akımın taşınmasına çözücünün de katkısı olur. İletkenlik sıcaklık



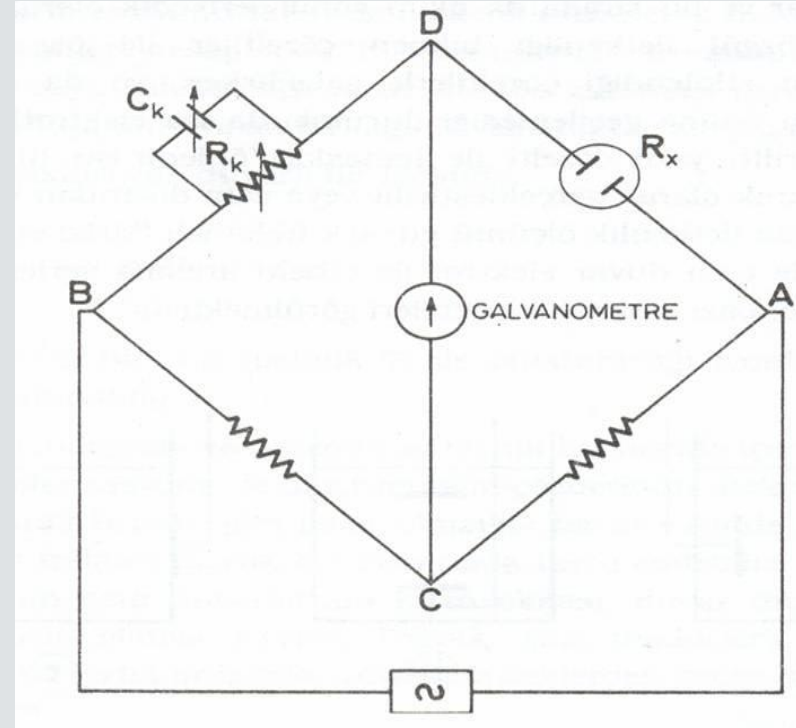
İletkenlik Ölçümü

İletkenlik yandaki gibi bir elektronik devreyle ölçülür. İki Pt levha arasına yerleştirilen çözelti bu elektronik devreye bağlanır. A ve B noktaları arasına 50-1000 Hz frekanslı bir alternatif akım uygulanır. R_x değişken direncinin ayarlanması ile D ve C noktalarından akımın geçmemesi yani galvanometrenin sıfır göstermesi sağlanır. Alternatif sinyalin uygulanması elektrotlarda ortaya çıkan elektrolizle madde kaybını en aza indirir. Alternatif akımın bir yarı çevriminde bir yönde yürüyen elektroliz, akımın ikinci yarı çevriminde geriye döndürülür ve böylece elektrolizle kaybedilen madde yeniden kazanılmış olur.

$R_x = R_{AC} R_K / R_{BC}$ $L_x = 1 / R_x$ den iletkenlik hesaplanır.

Kullanılan hücrelerde alanı bilinen ve platinlenerek edilerek etkin alan değeri artırılmış iki Pt elektrot kullanılır.

Bu hücrelerin hücre sabitleri, özgül iletkenliği bilinen çözeltiler ile ölçüm yapılarak bulunur. Elektrotların korozyondan etkilendiği çözeltilerle çalışılırken, ya da elektrolizle ortaya çıkabilecek madde kaybının önüne geçilemediği durumlarda ise elektrotlar hücrenin cam duvarlarının dışına yerleştirilir, yani çözelti ile temasları önlenir. Bu hücrelerde elektrotların camla dıştan teması mekanik olarak gerçekleştirilir veya cam dışarıdan bir metal filmi ile kaplanır.



Analitik Uygulamalar

İletkenliğin doğrudan ölçülmesi ile bir çözeltideki toplam iyon derişimi saptanır. Seçimli bir ölçüm olmamakla beraber toplam iyon derişiminin bilinmesi bazı durumlarda önemli olabilir. Örneğin ultra saf suyun iletkenliği $0.05 \mu\text{S/cm}$, saf suyunki ise $2 \mu\text{S/cm}$ dir. Damıtma sırasında istenen nitelikte suyun elde edilip edilmediği iletkenlik ölçümü ile anlaşılır. Tek bir elektrolit içeren çözeltideki derişim tayini de iletkenlik ölçülerek yapılabilir. Bu tür çözeltilerde derişim-iletkenlik ilişkisi kütlece %20 derişim değerlerine kadar doğrusaldır.

İletkenlik ölçümleri ile bazı denge sabitleri de bulunabilir.

Örneğin, zayıf bir asidin ayrışma derecesi, α , iletkenlik ölçülerek hesaplanır.

Burada Λ_0 HA asidinin tamamen ayrıştığında ölçülebilecek eşdeğer iletkenlik değeri olup tablolardan bulunan sonsuz seyreltik eşdeğer iletkenlik değerlerinden (H^+ ve A^- için Λ_0 değerleri toplanarak) hesaplanır. Λ ise, ölçülen eşdeğer iletkenlik değeridir. Böylece bulunan α ile,

$\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$ başlangıç HA derişimi C_0 , Dengede $[\text{H}^+] = x$, $[\text{HA}] = C_0 - x$

$\alpha = x/C_0$ aynı zamanda $\alpha = \Lambda / \Lambda_0$ $x = C_0 \cdot \alpha$ ve $K_a = x^2 / (C_0 - x) = (C_0 \cdot \alpha)^2 / (C_0 - C_0 \cdot \alpha)$

$$K_a = \alpha^2 C_0 / (1 - \alpha)$$

formülü kullanılarak asidin asitlik sabiti hesaplanır.

Bazı az çözünen tuzların çözünürlükleri de iletkenlik ölçülerek bulunabilir ve bu değerler ile bunların çözünürlük sabitleri hesaplanabilir. çözünürlük çarpımının 10^{-8} den küçük olduğu durumlarda kullanılan suyun iletkenliğinin de hesaba katılması gerekir. İletkenlik ölçümleri, kaplama banyolarının bileşiminin ve su kirliliğinin denetimi amacıyla da yapılmaktadır.

Suda çözünmüş O_2 miktarı çok duyarlı bir biçimde, tepkimeye göre O_2 molekülünün metalik TI ile oluşturacağı iyonlar nedeni ile artan iletkenliğin ölçülmesi ile bulunabilir.

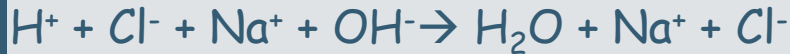


Yüksek frekans uygulandığında ve çözücünün iyonik bir madde içermediği durumda ölçülen iletkenlik çözücünün polarizasyonu ile oluştuğu için çözücünün dielektrik sabiti ile orantılıdır. Bu özellikten yararlanarak benzen gibi polar olmayan bir sıvı içinde safsızlık olarak bulunan su gibi polar bir sıvının miktarı büyük bir duyarlılıkla tayin edilebilir. Bu yöntemde duyarlılığın arttırılması için hücrenin cam duvarlarının kalın olması, duvar dışında tutulan elektrotlar arası uzaklığın ise büyük olması gerekir. Toprak, gıda maddeleri, ağaç, tekstil gibi maddelerdeki nem miktarı, iki levha arasında tutulan örneklerden geçen yüksek frekans dielektrik akımının değeri ile bulunur.

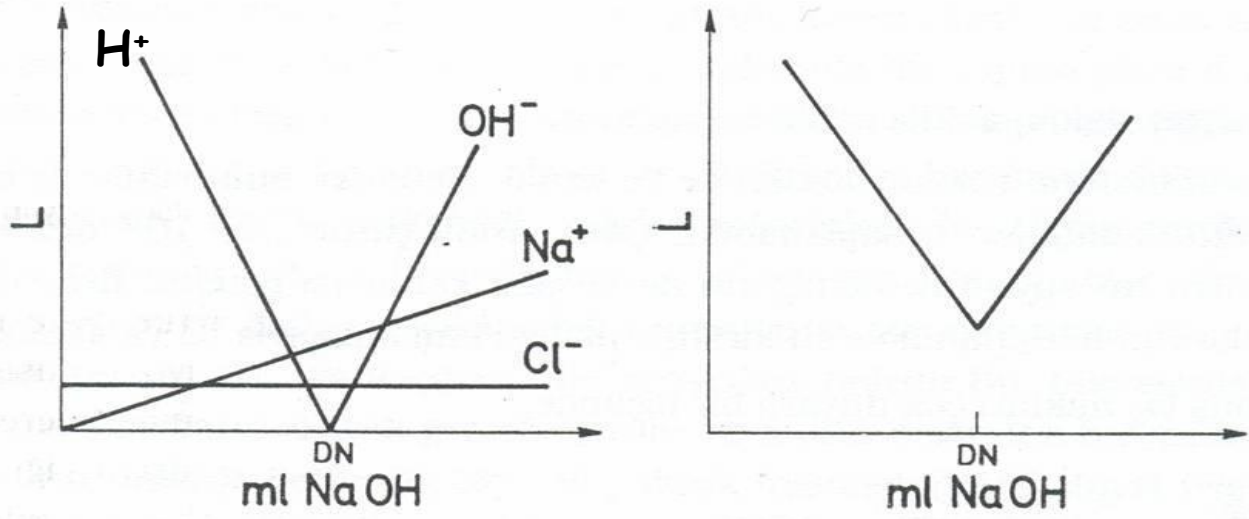
İletkenlik Titrasyonları

Herhangi bir tepkimede tepkenleri ve ürünleri oluşturan iyonların iletkenlikleri arasında bir fark oluşuyorsa bu tepkime iletkenlik ölçülerek izlenebilir. Bir tepkime sırasında iyonik olmayan bir tür, iyonik bir türe veya iyonik türler molekül halindeki türlere dönüşüyorsa, bu tepkimeye dayalı bir titrasyonun dönüm noktası iletkenlik ölçümü ile belirlenir.

Örneğin bir kuvvetli asidin bir kuvvetli baz ile titre edildiği durumdaki tepkimede,

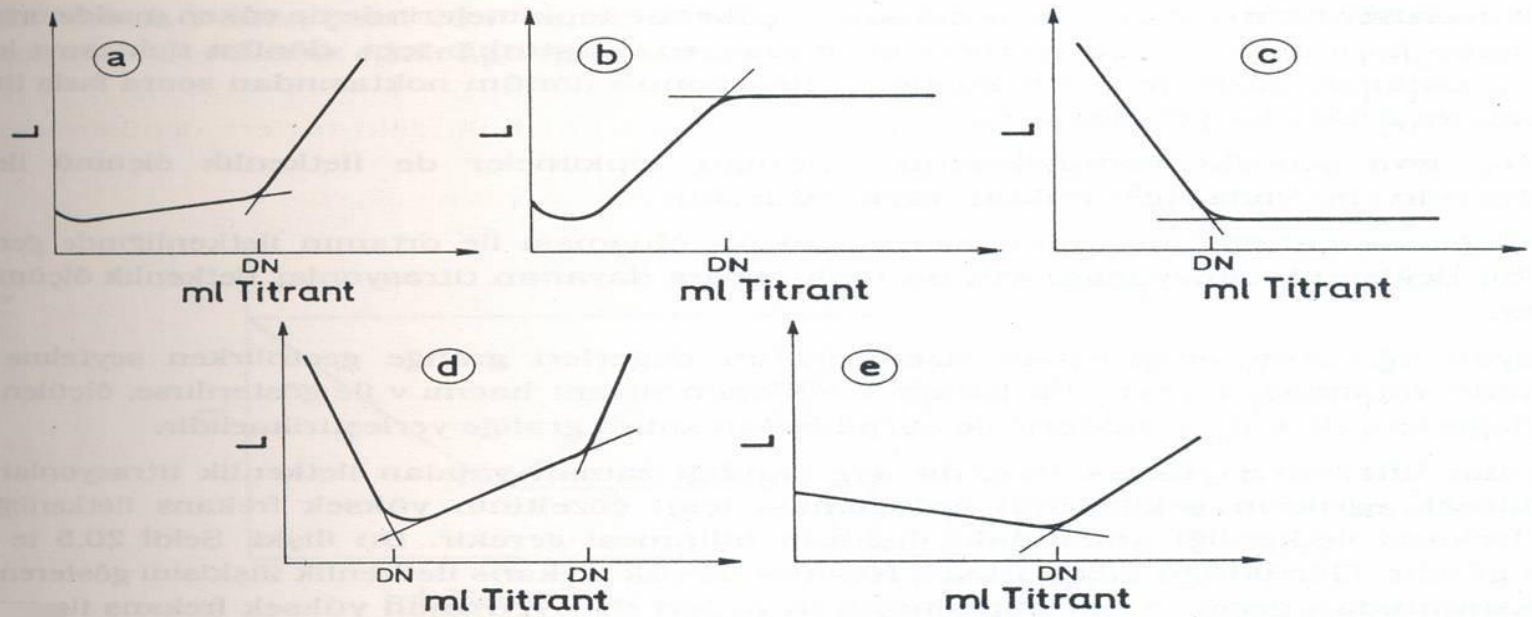


iletkenliğe katkısı olmayan su moleküllerinin oluşması ve bu sırada iletkenliğe büyük katkısı olan H^+ iyonlarının ortamdan sürekli olarak uzaklaşması sonucu iletkenlik dönüm noktasına kadar azalır. Dönüm noktasından sonra eklenen fazla Na^+ ve OH^- iyonları iletkenliği yeniden arttırır.



HCl'in NaOH ile titrasyonunda (a) iyonik iletkenliklerdeki değişme, (b) titrasyon eğrisi.

Bu tür grafiklerin şekli her bir iyonun verilen eşdeğer iletkenlik değerlerinden yararlanarak öngörülebilir. Yukarıdaki tepkimede, dönüm noktasına kadar çözeltiye ortamdan uzaklaşan H^+ yerine Na^+ iyonu eklenmektedir. Na^+ iyonunun λ değeri, H^+ iyonunun λ değerinden çok küçük olduğundan, iletkenlikteki azalmayı önleyememektedir. Bu tür titrasyon izleme yönteminde dönüm noktası, elde edilen iki doğru parçasının birbiriyle kesiştirilmesi ile elde edilir. Dönüm noktasının elde edilmesi için eşdeğerlik noktası civarındaki ölçümlere özen göstermek gerekmez, ölçüm sonuçlarını kullanarak iki doğru parçasını oluşturabilmek yeterlidir.



- (a) Zayıf bir asidin kuvvetli bir bazla,
 (b) Zayıf bir asidin zayıf bir bazla,
 (c) Kuvvetli bir asidin zayıf bir bazla,
 (d) Kuvvetli ve zayıf asit karışımının kuvvetli bir bazla,
 (e) Halojen iyonlarının gümüş nitratla titrasyonu sırasında elde edilen iletkenlik titrasyon eğrileri.

(a) Zayıf bir asidin kuvvetli bir baz ile titrasyonunda iletkenlikte başlangıçtaki azalma, ortamda oluşan konjuge anyonun, asidin iyonlaşmasını ortak iyon etkisiyle azaltması nedeniyle gözlenir. Bu etki daha sonra da devam etmekle beraber ortamda giderek artan miktarlarda oluşan bu anyon, kendi iyonik iletkenliğinden dolayı toplam iletkenliği dönüm noktasına kadar arttırır. Dönüm noktasından sonra iletkenliğin daha hızlı bir biçimde artması ortama katılan fazla miktardaki kuvvetli bazdan ötürüdür. İletkenlik yöntemi ile asitlik sabiti 10^{-10} olan zayıf asitler bile titre edilebilir. Orta kuvvetteki asitler için elde edilen dönüm noktası, çözelti seyreltildiğinde daha da belirginleşir.

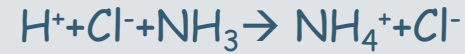
$\text{HAc} + \text{NaOH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{Na}^+ + \text{Ac}^-$, DN' a kadar, NaOH eklendikçe, Na^+ ve Ac^- artar ve iletkenliği artırır. DN'den sonra eklenen NaOH, Na^+ ve OH^- derişimini artırır. Ve iletkenlik daha da artar. OH^- nin Λ_0 değeri diğer iyonlarınkinden daha büyüktür.

(b) Zayıf bir asidin zayıf bir bazla titrasyonunda dönüm noktasına kadar olan durum aynıdır. Dönüm noktasından sonra ortama fazladan katılan zayıf baz iletkenliğe bir katkı getirmez ve bu yüzden iletkenlikteki artış durur.



Başlangıçta ortamın iletkenliğini HAc'ın iyonlaşması belirler, bu da çok düşüktür. DN' a kadar NH₃ ekledikçe ortamda NH₄⁺ ve Ac⁻ derişimi artar, ve iletkenliği belirler. DN den sonra ortamın iletkenliğini ortamda mevcut NH₄⁺ ve Ac⁻ belirler, eklenen NH₃ .ın iyonlaşmasından gelen iyon miktarı az olduğundan değıştirmmez.

(c) Dönüm noktasından sonra iletkenliğin değışmediğı durumla kuvvetli bir asidin zayıf bir bazla titrasyonunda da karşılaşılr.

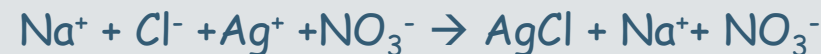


(d) Kuvvetli bir asitle zayıf asidin karışımının kuvvetli bir bazla titrasyonunda iki dönüm noktalı bir titrasyon eğrisi elde edilir. Kuvvetli asit tüketildikten sonra zayıf asit tepkimeye girdiğı için birinci dönüm noktası kuvvetli asidin miktarını ikinci dönüm noktası ise zayıf asidin miktarını belirler.



(e) Az çözünen bir tuzun ürün olarak oluştuğı çökme tepkimelerinde, iyonlar çökerek azaldığından dönüm noktasına kadar iletkenlikte azalma gözlenir. Dönüm noktasından sonra ise titrant ilavesiyle iletkenlik artar. (Ag titrantıyla Cl⁻ titre edilirken Ortamda mevcut Cl⁻ derişiminin oluşturduğu iletkenlikten dolayı başlangıçta yüksek bir iletkenlikten başlanır.

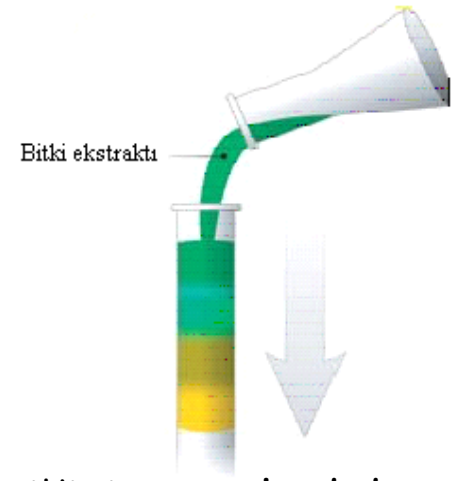
Her ilave Ag⁺ ile Cl⁻ derişimi azalacağından iletkenlik düşmeye başlar. Ortamdaki Cl⁻ bitince (dengeden oluşan Cl⁻ nun etkisi çok küçüktür) Eklenen Ag⁺ ile iletkenlik tekrar artmaya başlar.



KROMATOGRAFI

1903 Yılında Rus botanikçi Michail Semenovich Tswett tarafından bulunmuştur.

chroma (renk) + *graphein* (yazmak) → *kromatografi*



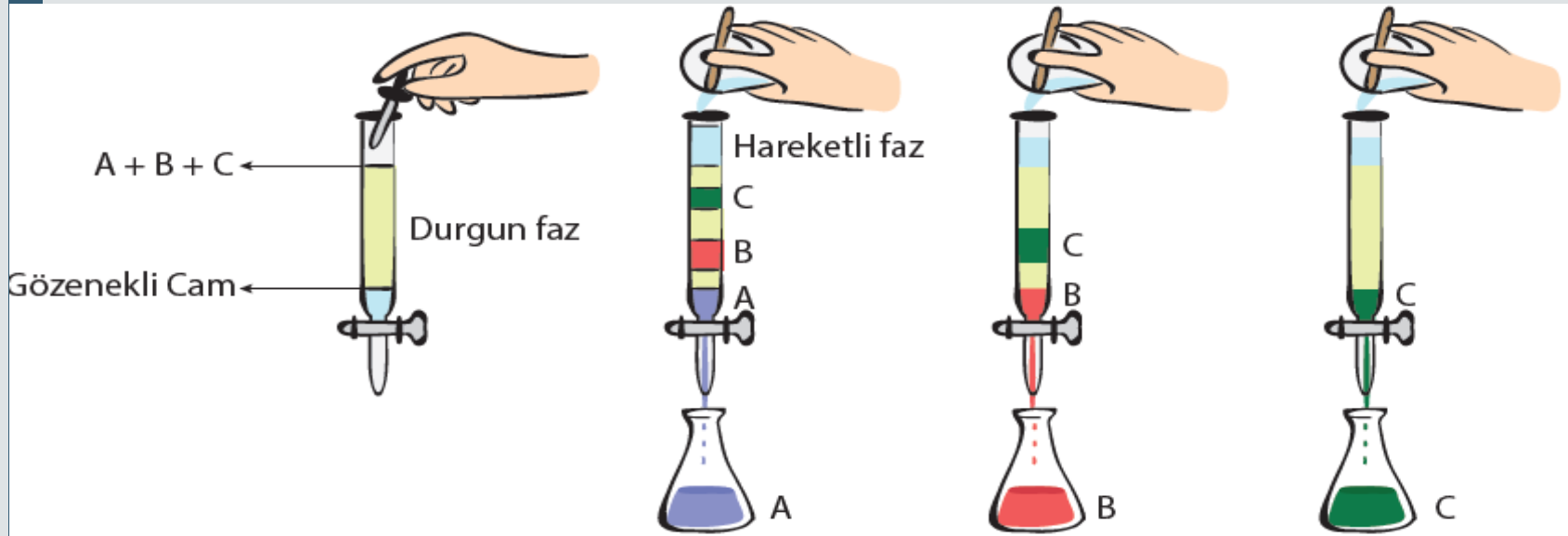
Kromatografi yaygın olarak kullanılan birçok ayırma tekniğinin genel adıdır. İlk defa 1906 yılında Rus botanikçi Mikhail Tsvett tarafından uygulanmıştır.

Tsvett, bitkilerden elde ettiği özütü petrol eteri ve etanolde çözerek bu çözeltiyi

toz halde CaCO_3 ile doldurulmuş bir kolona uyguladı. Aynı çözücü ile bu karışımı kolonda yürütmeyi deneyen Tsvett, bitki pigmentlerinin (A,B,C) kolonda farklı hızlarla ilerlediğini ve birbirinden ayrıldığını görmüştür.

Kromatografi, ayrılacak bileşenlerin biri sabit(**sabit faz**), diğeri belirli bir yönde hareket eden(**hareketli faz**) iki faz arasında dağıldığı fiziksel bir ayırma yöntemidir (IUPAC).

Kromatografi, bir karışımda bulunan maddelerin, sabit fazda farklı tutunma kuvvetlerine dayanarak hareketli faz yardımıyla ayrılması ve saflaştırılması yöntemidir.



Genel olarak **kromatografi**, bir karışımdaki bileşenlerin durgun bir katı yüzeyi

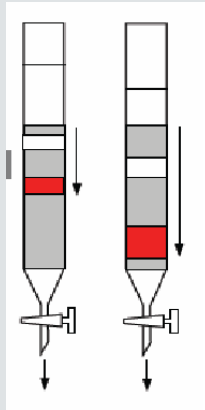
ile hareketli bir akışkan (sıvı veya gaz) arasında dağılması esasına dayanır. Maddenin katı yüzeyine tutunması ya adsorpsiyon ya da yüzeydeki bir sıvı filmi içinde çözünmesi sonucu gerçekleşir. Başka bir deyişle durgun faz ya bir katı yüzeydir ya da katı yüzeyini kaplamış bir sıvı filmidir. Akışkan katı yüzeyinde akarken dağılma işlemi art arda binlerce kez tekrarlanır. Yani yüzeye tutunmuş bileşen akışkan ortama geçer. Sonra akışkan ortamdan yüzeye tekrar tutunur. Bu süreç bileşen kolonu terk edene kadar devam eder.

Her bileşenin durgun ve akışkan fazlar arasında dağılma oranları farklıdır. Bazı bileşenler durgun fazda daha uzun süre tutunurken bazıları akışkan ortama geçme eğilimi taşır. Sonuçta akışkanın farklı bileşenleri taşıma hızı

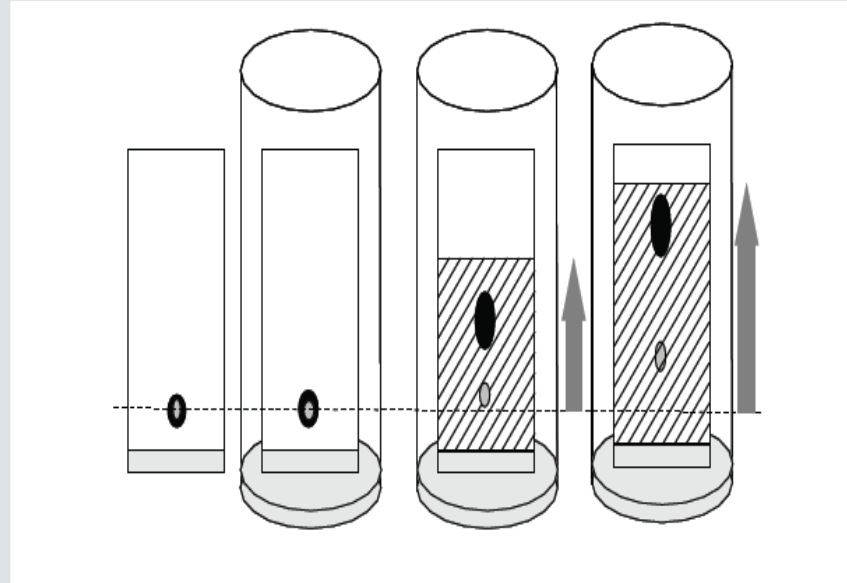
Kromatografik yöntemlerin sınıflandırılması

Sabit fazın şekline göre aşağıdaki gibi sınıflandırılır.

1. Kolon kromatografisi



2. Düzlemsel kromatografi



Hareketli (mobil) fazın fiziksel durumuna göre aşağıdaki gibi sınıflandırılır.

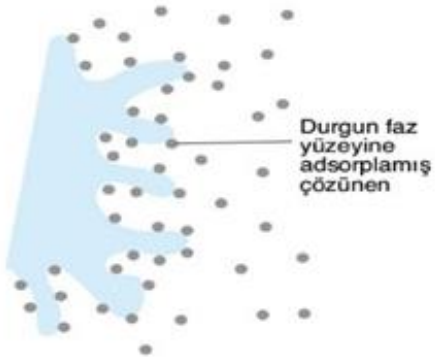
1. Gaz kromatografisi (GC)
2. Sıvı kromatografisi (LC)
3. Süperkritik-akışkan kromatografisi (SFC)

Hareketli ve Sabit faz arasında gerçekleşen işlemlere göre aşağıdaki gibi sınıflandırılır.

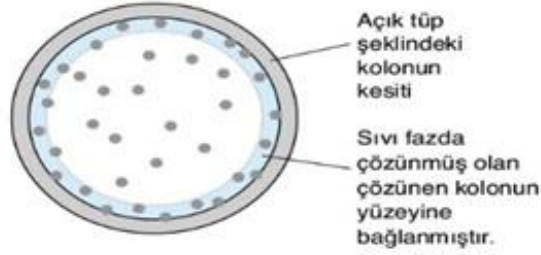
1. Adsorpsiyon kromatografisi
2. Dağılım (partisyon) kromatografisi
3. İyon-değiştirme kromatografisi
4. Eleme (ekskülizyon, boyut ayırma) kromatografisi
5. Afinite (affinity, benzeşme) kromatografisi

Kolon Kromatografik yöntemlerin Sınıflandırılması

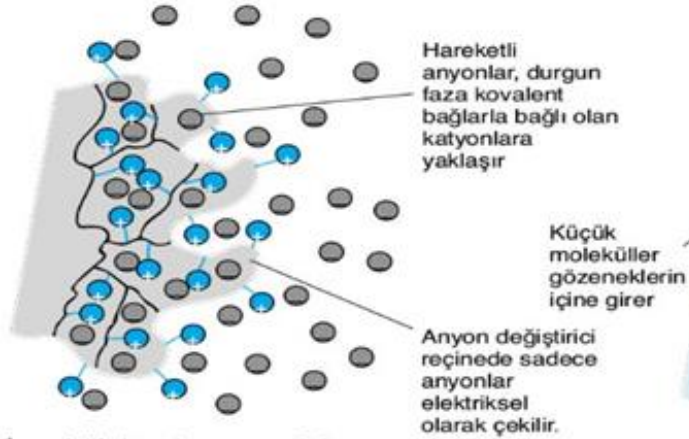
Genel Sınıflandırma	Kromatografi tekniği	Durgun Faz	Denge türü
Gaz Kromatografisi	Gaz-sıvı	Bir katı yüzeye bağlanmış sıvı	Gaz veya sıvı arasında dağılma
	Gaz-katı	Katı	Adsorpsiyon
Sıvı Kromatografisi	Sıvı-sıvı (dağılma)	Bir katı yüzeye bağlanmış sıvı	Birbiri ile karışmayan iki sıvı arasında dağılma
	Sıvı-katı	katı	Adsorpsiyon
	İyon değiştirme	İyon değiştirici reçine	İyon değiştirme
	Boyut ayırma	Bir polimer katının gözeneklerindeki sıvı	Dağılma/eleme
	Afinite (Etkileşim)	Bir katı yüzeye bağlanmış sıvı	İki sıvı arasında dağılma
Süper kritik akışkan Kromatografisi		Bir katı yüzeye bağlı organik türler	Süper kritik akışkan ile bağlı yüzey arasında dağılma



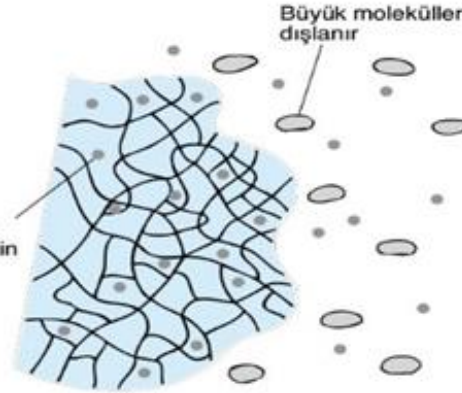
Adsorpsiyon kromatografisi



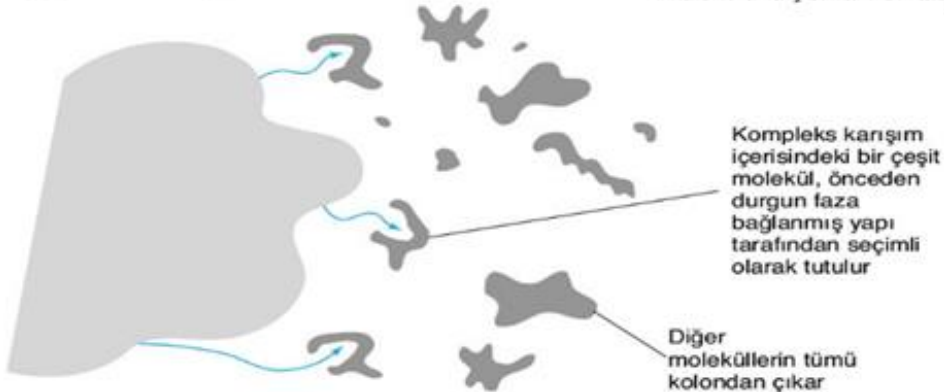
Dağılıma kromatografisi



İyon değiştirme kromatografisi



Moleküler dışlama kromatografisi

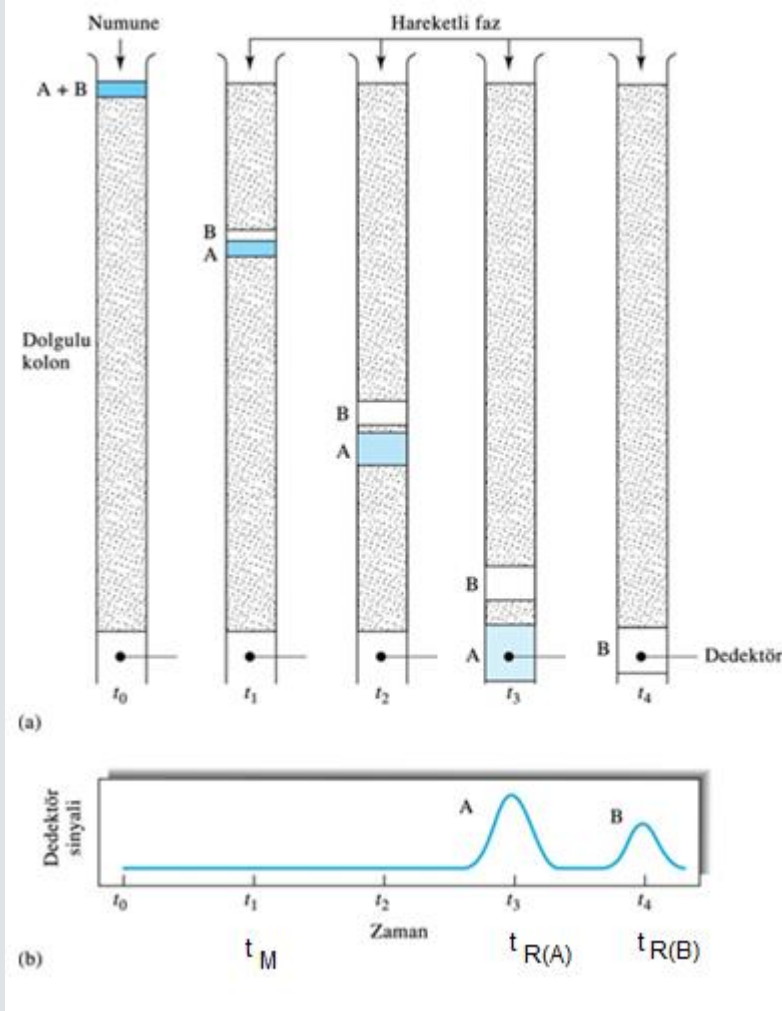


Etkileşim (afinite) kromatografisi

Yaygın kromatografik yöntemlerin tanecik bazında işleyişleri

Kolon Kromatografisi

GC, LC ve SFC yöntemlerinin her üçü de kolonda gerçekleştirilir.



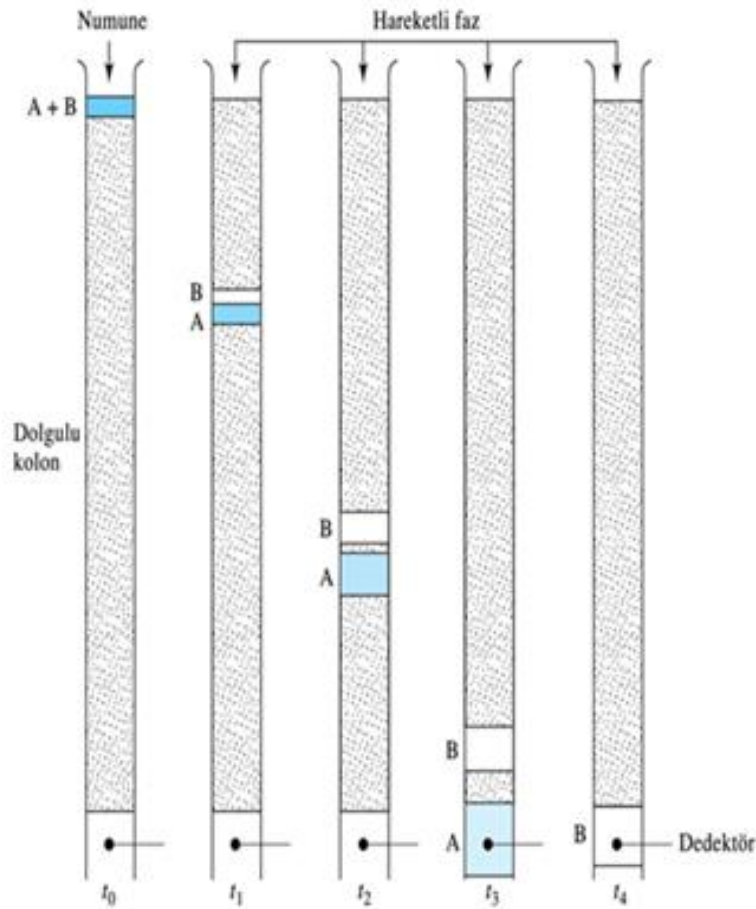
Hareketli fazın ilerlemesiyle durgun fazda tutunan maddelerin yıkanarak alınmasına **elüsyon** (geri alma) denir.

(a) A ve B bileşenlerinden oluşan bir karışımın kolonda ayrılmasının gösterimi

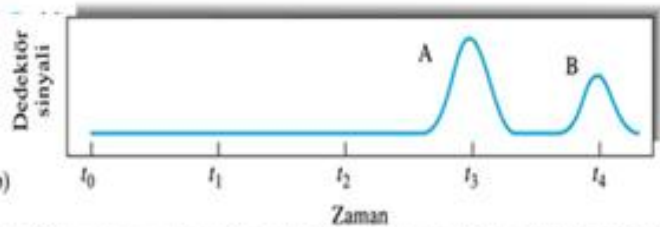
(b) (a)'da görülen elüsyonun farklı basamaklarına karşılık gelen dedektör

sinyalleri (kromatogram)

Kromatogramda, t_M :2 min olduğuna göre t_{RA} ve t_{RB} 'yi ve pik taban genişliklerini okuyunuz.



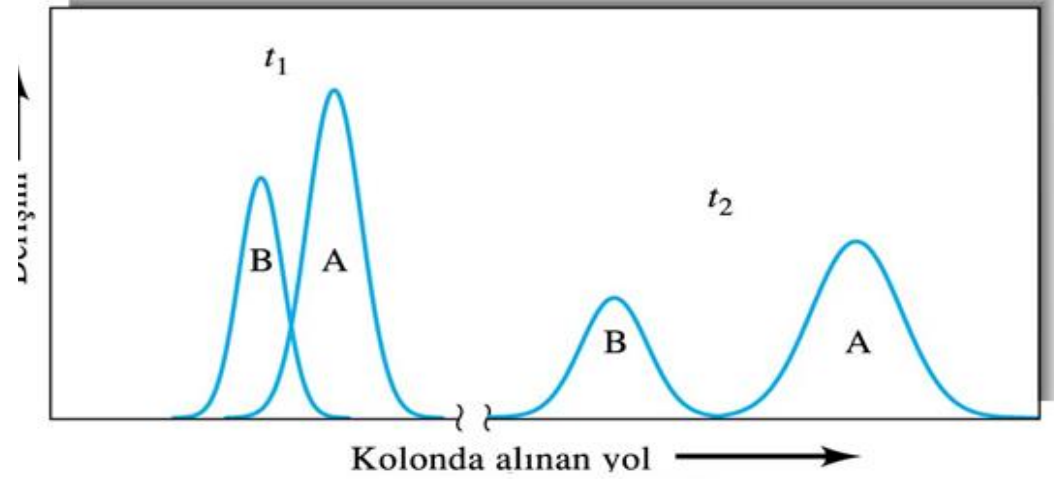
(a)



(b)

(a) Kolon elüsyon kromatografi ile A ve B bileşenlerinin ayrılma diyagramı.

(b) (a)'da gösterile elüsyonun çeşitli basamaklarında dedektör sinyali.

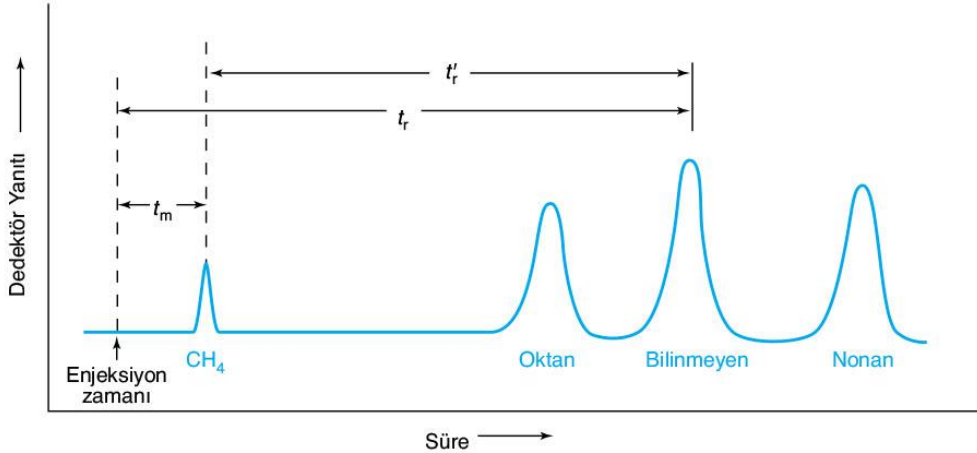


A ve B bileşen bantlarının kolonda iki değişik göç zamanındaki derişim profilleri.

Soldaki Şekilde, bir kromatografik kolonda A ve B maddeleri karışımı bir örneğin, sıyırma işleminin kısa ve uzun olması halinde verdiği konsantrasyon profili görülmektedir. A'nın ayrılma katsayısı B'ninkinden daha büyüktür; bu nedenle göç işlemi sırasında A geride kalır. Kolonun buyu uzadıkça iki pik arasındaki uzaklık artar. Aynı zamanda iki bantta da genişleme olur; bu durum kolonun ayırma verimini düşürür. Ancak göç mesafesi uzadıkça görülen bu band genişlemesi, aynı koşullarda bantların birbirinden ayrılma etkinliğine göre daha zayıftır. Böylece sağdaki şekildeki gibi iyi bir ayırım elde edebilmek için yeteri kadar uzun bir kolona gerekir.

Kromatogram

Bir kromatografi kolonundan geri alınan çözünen madde, dedektörler tarafından algılanır. **Kromatogram**, dedektör yanıtını alıkonma (geri alma) süresinin bir fonksiyonu olarak gösteren grafiklerdir. Aşağıdaki Şekilde, oktan, nonan ve bilinmeyen bir türün gaz kromatografi tekniği ile ayrılmasında elde edilen kromatogramı gösterilmektedir.



ŞEKİL 22-7 Alıkonma sürelerinin ölçülmesini gösteren şematik gaz kromatogramı.

Her bir bileşen için **alıkonma süresi**, t_r , söz konusu bileşenin kolona enjeksiyonundan dedektöre varışına kadar geçen süredir. Hareketli faz veya kolonda alıkonmayan herhangi bir çözünen, kolonu mümkün olan en kısa sürede (t_m) terk eder. Kolonda tutulan herhangi bir çözünen için **düzeltilmiş alıkonma süresi**, (t_r') çözücünün çıkışından sonra geçen süredir. $t_{R(A)}' = t_{R(A)} - t_m$

Gaz kromatografisinde t_m genellikle taşıyıcı gazın kolon boyunca hareketi için geçen süredir.

Alıkonma Faktörü (Kapasite Faktörü, k)

$$k = \frac{t_R - t_M}{t_M}$$

Kromatogramdaki her pik için alıkonma faktörü k , söz konusu pikin geri alma süresinden hareketli fazın geri alma süresinin t_M çıkartılarak, t_M 'nin katları cinsinden bulunur. Kapasite faktörü (k)'nün 1-5 arasında bir değer göstermesi idealdir.

Örnek: Benzen, toluen ve metandan oluşan bir karışım bir gaz kromatografi kolonuna enjekte ediliyor.

Metan 42 s'de keskin bir pik verirken benzen 251 ve toluen de 333 s'de geri alınıyor. (Metan taşıyıcı gazla birlikte hareket etmektedir)

Her bir çözünen için düzeltilmiş alıkonma süresi ve alıkonma faktörünü hesaplayınız.

Benzen için

$$t_R' = 251 - 42 = 209 \text{ s}$$

$$k = (251 - 42) / 42 = 5,0$$

Toluen için

$$t_R' = 333 - 42 = 291 \text{ s}$$

$$k = (333 - 42) / 42 = 6,9$$

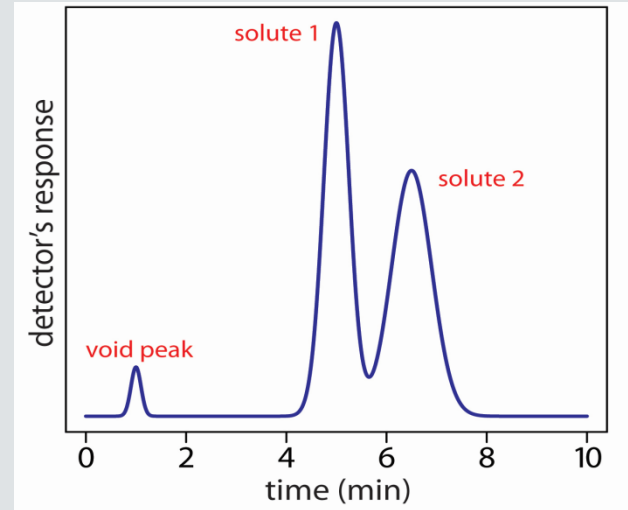
Örnek :

Düşük molekül kütleli asitlerin kromatografik analizinde bütirik asit 7,63 min alıkonma zamanıyla elüe edilmektedir. Hareketli faz için ölü zaman ise 0,31 dakikadır. Bütirik asit için kapasite faktörünü hesaplayınız.

$$k_b = (7,63 \text{ min} - 0,31 \text{ min}) / 0,31 \text{ min} = 23,6$$

Örnek : Yandaki kromatogram iki bileşenli bir karışıma aittir. 2. Bileşen olan izobütirik asit için;

- a) Alıkonma zamanını okuyunuz
- b) Düzeltilmiş alıkonma zamanını hesaplayınız
- c) Alıkonma faktörünü hesaplayınız.



a) Kromatogramdan t_{R2} yi 7, t_M 'yi 1,2 olarak okuruz.

b) $t_{R2}' = 7 - 1,2 = 5,8$ min

$$k = \frac{t_R - t_M}{t_M}$$

c) $k = (7 - 1,2) / 1,2 = 4,83$

Ayırma (seçicilik) Faktörü (α)

Birbiri ile ilişkili iki pikin göreceli alıkonmalarına ayırma faktörü(α) denir.

İki bileşen, 1 ve 2 için ayırma faktörü α , (aynı zamanda **bağıl alıkonma** olarak da bilinir), düzeltilmiş alıkonma sürelerinin birbirine oranıdır:

$$\alpha = \frac{t_{R(B)} - t_M}{t_{R(A)} - t_M} = \frac{t'_{R(B)}}{t'_{R(A)}}$$

$\alpha = 1$ ise pikler ayrılmamıştır. Mobil faz bileşimini değiştirerek veya çalışma sıcaklığını ayarlayarak α , 2'den büyük yapılabilir ve böylece iyi bir ayırma sağlanır.

Örnek:

Bir asit karışımında alıkonma zaman izobütirik asit için 5,98 min, bütirik asit için 7,63 min, hareketli faz için ölü zaman ise 0,31 min dir. Buna göre izobütirik asitle bütirik asit arasında seçicilik faktörü nedir.

$$\alpha = \frac{t_{R(B)} - t_M}{t_{R(A)} - t_M} = \frac{7,63 - 0,31}{5,98 - 0,31} = 1,29$$

Alıkonma faktörü $k = \frac{\text{çözünenin sabit fazda geçirdiği zaman}}{\text{çözünenin hareketli fazda geçirdiği zaman}}$ olarak ifade edilir.

- Eğer çözünen zamanının hepsini hareketli fazda geçirirse ve durgun fazda hiç kalmazsa t_M zamanında geri alınır.
- $t_R = t_M$ yazılırsa $k = 0$ olur.
- Çünkü çözünen durgun fazda hiç kalmamıştır. Çözünenin durgun fazda ve hareketli fazda eşit süreler kaldığını düşünelim. Bu durumda alıkonma süresi
- $t_R = 2t_M$ ve $k = (2t_M - t_M) / t_M = 1$ olacaktır. Eğer çözünen durgun fazda, hareketli fazda kaldığının üç katı ya da dört katı fazla süre kalırsa,
- $t_R = 4t_M$ ve $k = (4t_M - t_M) / t_M = 3$ olur.
- Çözünenin sabit fazda ve hareketli fazda geçirdiği zaman mol sayısı ile doğru orantılıdır.

$$k = \frac{\text{çözünenin sabit fazda geçirdiği zaman}}{\text{çözünenin hareketli fazda geçirdiği zaman}} = \frac{\text{Çözünenin sabit fazdaki mol sayısı}}{\text{Çözünenin hareketli fazdaki mol sayısı}} = \frac{C_S V_S}{C_M V_M}$$

Burada C_S çözünenin durgun fazdaki derişimi, V_S , durgun fazın hacmi,

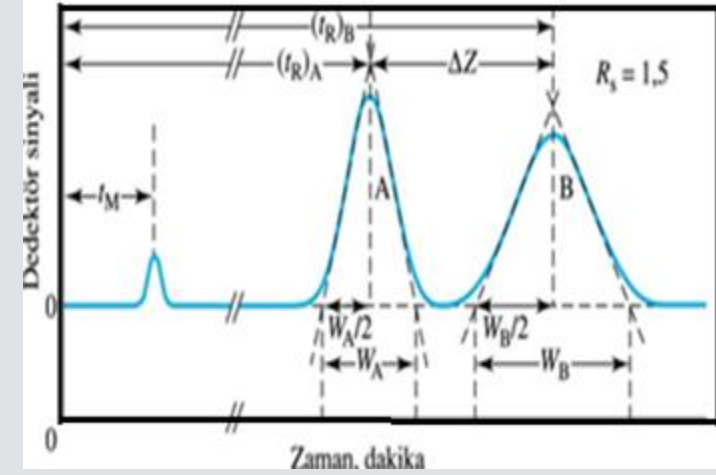
C_M çözünenin hareketli fazdaki derişimi, $k = K \frac{V_S}{V_M}$

V_M , hareketli fazın hacmidir.

C_S/C_M oranı çözünenin sabit ve hareketli fazlardaki derişimlerinin oranıdır ve dağılım katsayısı (K) adını alır.

Ayrırmanın Etkinliği

Kromatografide bileşiklerin ne kadar iyi ayrılacağı konusunda iki faktör etkilidir. Birincisi pikler arasındaki geri alma sürelerinin farkıdır: Pikler ne kadar ayrı olursa, ayrılmaları o kadar iyidir. İkinci faktör bantların genişliğidir: Bantlar genişledikçe ayırma daha kötü olur.



Ayrırma Gücü (R_s) Bir kromatografi kolonunda hareket eden çözünen, standart sapması σ olan bir Gauss eğrisi şekline gelme eğilimindedir. Bir çözünen kolonda ne kadar uzun süre kalırsa bant da o kadar geniş olur. Bant genişliği;

(1) pik yüksekliğin yarısında ölçülen $w_{(1/2)} = 2,35 \sigma$

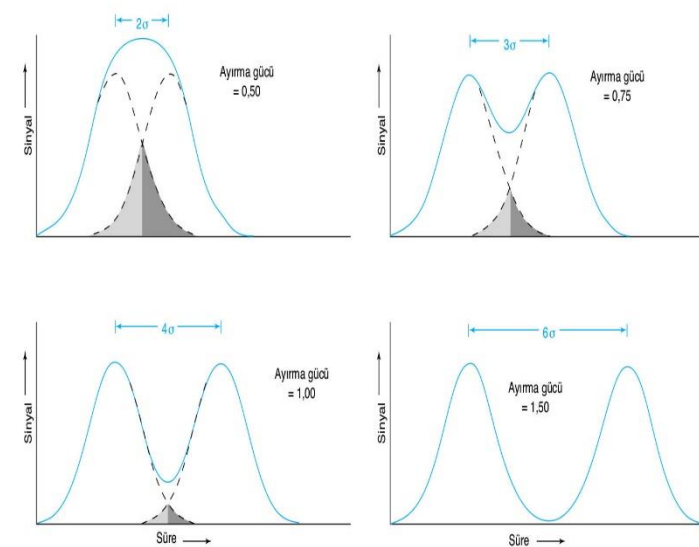
(2) zemin çizgisinde pikin en dik kısımlarına çizilen teğetler arasındaki genişlik, w ile ifade edilir. Yaygın olarak w kullanılır ($w = 4\sigma$)

$$R_s = \frac{2[t_{R(B)} - t_{R(A)}]}{W_A + W_B} = \frac{2\Delta t_R}{(W_A + W_B)/2}$$

$$\frac{\Delta t_R}{W_{ort}} = \frac{\Delta t_R}{1,7w_{(1/2)ort}} = \frac{0,589\Delta t_R}{W_{1/2(ort)}}$$

Ayrırma gücü, iki kromatografik pikin birbirinden ayrılma derecesini tanımlayan bir büyüklüktür.

Prof.Dr. Mehmet Sayım KARACAN



ŞEKİL 22-10 Eşit alan ve genliktaki Gauss piklerinin ayrılması. Kesikli çizgiler her bir piki, sürekli çizgiler iki pikin toplamı göstermektedir. Üst üste binen alanlar taranmıştır.

ÖRNEK**Ayırma Gücünün Ölçülmesi**

Alıkonma süresi 407 s olan bir pikin yarı yüksekliğindeki pik genişliği 7,6 s olsun. Ona komşu olan ve $w_{1/2} = 9,4$ s olan pikin de 17 s sonra geldiğini düşünelim. Bu iki bileşen için ayırma gücünü bulunuz.

Çözüm

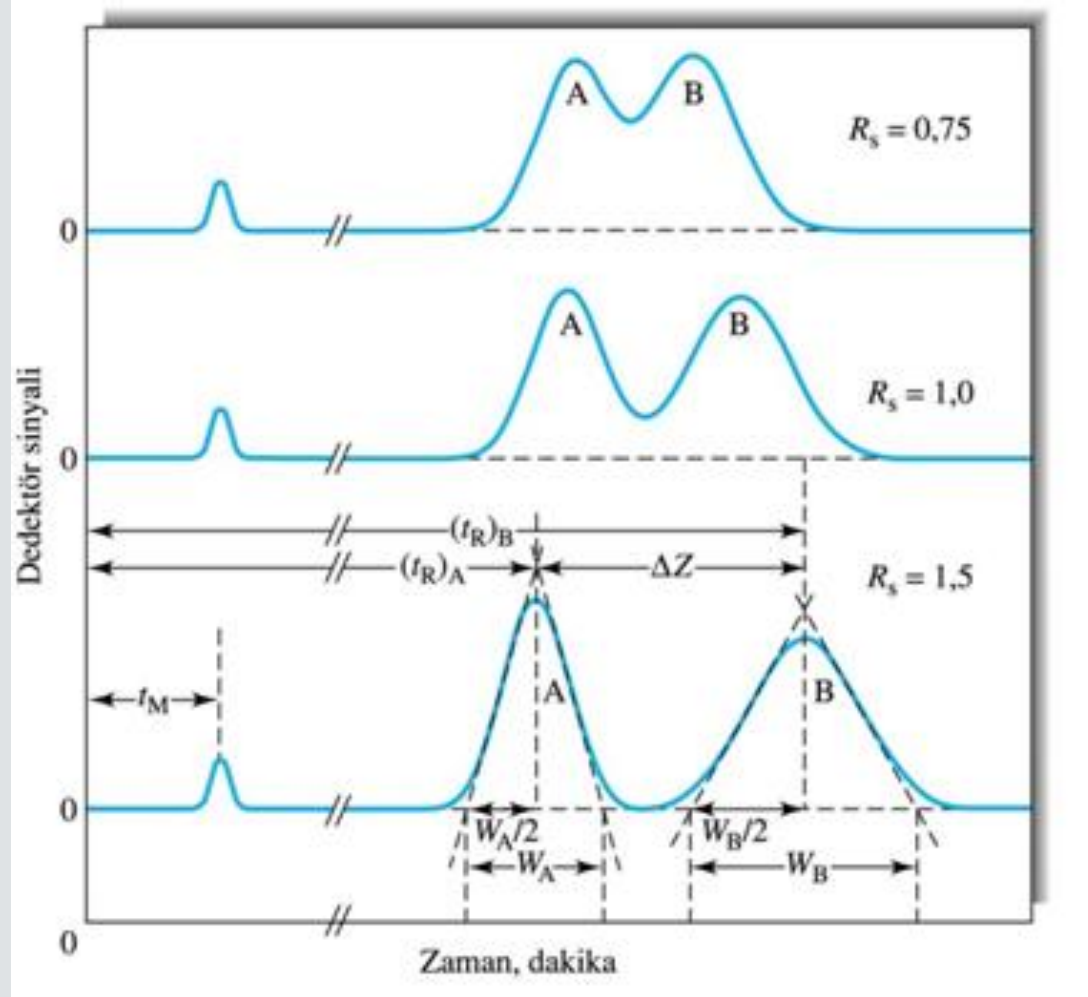
$$\text{Ayırma gücü} = \frac{0,589\Delta t_r}{w_{1/2av}} = \frac{0,589(17 \text{ s})}{\frac{1}{2}(7,6 \text{ s} + 9,4 \text{ s})} = 1,18$$

Deneme Sorusu 1,5 düzeyindeki yeterli bir ayırma gücü için piklerin alıkonma süreleri arasındaki fark ne kadar olmalıdır? (**Yanıt:** 21,6 s)

Örnek:

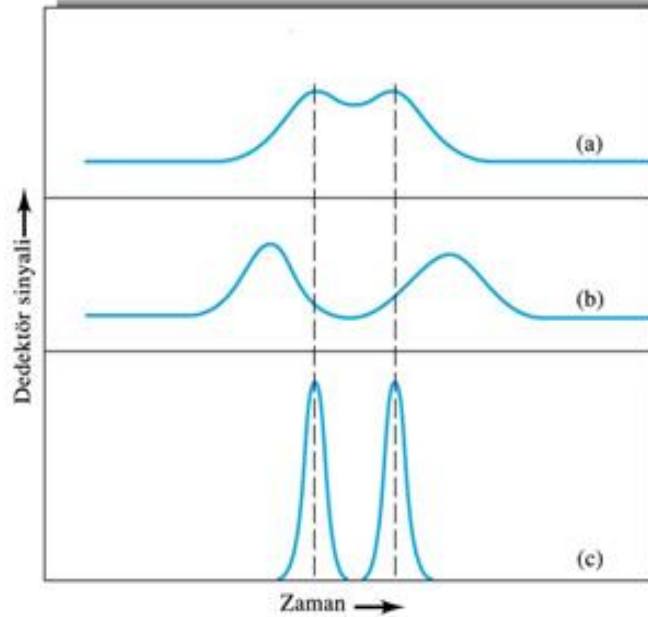
Limon yağında limonenin kromatografik tayininde limonen piki için alıkonma zamanı 8,36 min , pik taban genişliği 0,96 min olarak ölçülmüştür. Limon yağındaki terpinen ise 9,54 min da geri alınmış ve pik taban genişliği 0,64 min olarak ölçülmüştür. Bu iki piki ayırma gücü nedir.

$$R_s = \frac{2(9,54 - 8,36)}{0,64 + 0,96} = 1,48$$



Üç farklı ayırma gücündeki kromatogramlar.

- İyi bir kromatografik ayırmada,
(a) maddelerin göç etme hızı, ve
(b) (b) madde piklerinin genişlemeye başladığı
bölgenin (uzaklık) tanımlanması önemlidir.



- Ayırmayı iyileştirici iki yöntemi gösteren iki bileşenli kromatogram:
(a) pikleri örtüşen orijinal kromatogram;
(b) bant mesafesi artırılarak ayırmanın iyileştirilmesi;
(c) bantlar daraltılarak ayırmanın iyileştirilmesi.

Kromatografik "tabaka teorisi"

Kromatografideki ayırma "tabaka teorisi"ne dayanır ve göç hızını kantitatif anlamda tarif eder.

Kromatografi tabaka teorisini Martin ve Syngge geliştirmiştir. Buna göre bir kromatografik kolonun ayrı ayrı, fakat birbirine bitişik dar, yatay bir seri tabakadan (teorik plaka denen) oluştuğu varsayılır. Burada ayırmanın tabaka adı verilen ayrı ayrı plakalarda yapıldığı varsayılır.

Tabaka yüksekliği aynı zamanda *kuramsal bir tabakanın yüksekliği* olarak da bilinir. Yaklaşık olarak herhangi bir çözünen için durgun faz ile hareketli faz arasındaki dağılma dengesinin bir kez kurulabilmesi için gereken kolon uzunluğudur. Her tabakada maddenin hareketli ve sabit fazlar arasında dengeye ulaştığı kabul edilir. Madde ve çözücünün hareketi, bir tabakadan diğerine kademeler halinde hızlı geçiş şeklindedir.

Kromatografik bir kolonun bir ayırma sistemi olarak verimi, denge sayısının artmasıyla yükselir, yani teorik tabaka sayısı arttıkça kolonun verimi de artar. Buna göre yukarıda belirtilen "teorik tabaka sayısı, N " kolon veriminin bir ölçüsüdür.

- Daha küçük tabaka yüksekliği, daha dar bant genişliğine yol açar.
- Bir kolonun karışım içerisindeki bileşenleri ayırma yeteneği tabaka yüksekliğinin azalması ile artar. Etkinliği iyi olan bir kolonun tabaka sayısı, daima etkinliği düşük olanıkinden daha fazladır. Aynı kolondan geçen farklı çözünenler, farklı tabaka yüksekliklerine sahiptirler.
- Bunun nedeni farklı difüzyon katsayılarına sahip olmalarıdır. Tabaka yükseklikleri, gaz kromatografide 0,1 - 1 mm, HPLC'de yaklaşık olarak 10 μm dir.
- Tabaka yüksekliği, σ^2/x olup, σ Gauss eğrisi şeklindeki bandın standart sapması, x ise kat ettiği uzaklıktır. L uzunluğundaki bir kolona verilen çözünen için tabaka sayısı kolon uzunluğunun (L) tabaka yüksekliğine bölünmesi ile bulunur:

Bunun nedeni, $x = L$ ve $\sigma = w/4$ olmasıdır. Bu eşitlikte, w 'nin birimi uzunluk ölçüsü iken tabaka sayısı birimsizdir. Her L ve w 'yi (veya σ) uzunluk yerine zaman ile birimi ile ifade edersek, N yine birimsiz olacaktır. Ayrıca alınan yol da sabit hızda zamanla doğru orantılıdır.

- $$N = \frac{L}{H} = \frac{Lx}{\sigma^2} = \frac{L^2}{\sigma^2} = \frac{16L^2}{w^2} = \frac{16t_R^2}{w^2}$$

Bantlar Niçin Genişler

Kolonun alt bölgelerine inildikçe alınan kromatografi eğrisindeki bantların genişliği artar; çünkü taneciklerin bir fazda kalma zamanı dolayısıyla göç etme süresi uzar. Buna göre bölgesel bant genişlemesi kolondaki kalma süresi ile bağıntılıdır ve hareketli fazın akış hızıyla ters orantılıdır.

Kolon içi davranışlarla bant genişlemesine katkıda bulunan çeşitli mekanizmalar, plaka yüksekliği için Van Deemter denkleminde aşağıdaki gibi ifade edilir.

$$H = A + \frac{B}{u} + Cu$$

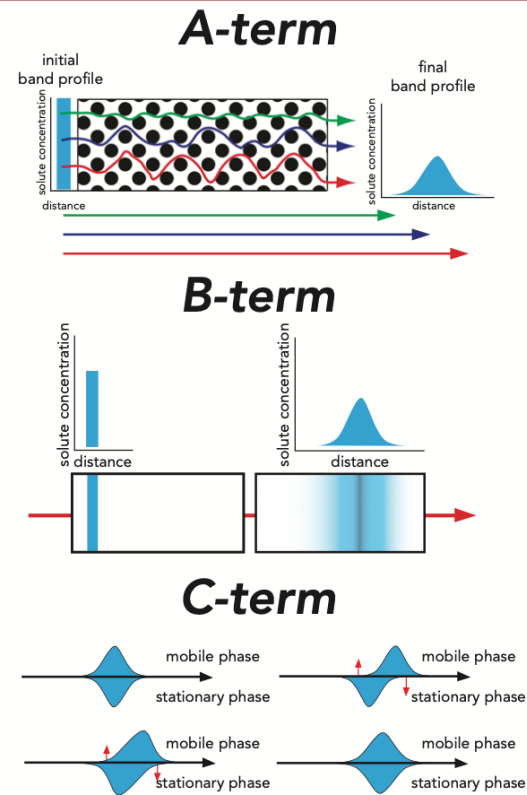
Burada u ortalama hız,

A: çoklu akış yolları (eddy difüzyonu)

B: boyuna difüzyon

C: kütle transferine direnç

Source: Adapted with permission from *Analytical Chemistry* 2.1 (David Harvey, author).



Ayrıca, kolona yüklenme esnasında da bant genişlemesi olur.

Kolon Dışında Genişleme

Çözünen hiçbir zaman kolona sonsuz küçük bir bölge halinde uygulanamaz, bu nedenle kolona girmeden önce bile bandın belirli bir genişliği vardır.

Kapasite faktörünün Ayırma gücüyle ilişkisi

Analitlerin kolonda göç etme hızlarını tanımlamak amacıyla yaygın olarak kullanılan önemli bir büyüklüktür. Kapasite (alıkonma) faktörü (k)'nün 1-5 arasında bir değer göstermesi idealdir. Uygun bir kolonun seçilmiş olması halinde k değeri mobil fazın bileşimi değiştirilerek ayarlanabilir. Kapasite faktörünün ayırma gücü ile ilişkisi aşağıdaki bağıntıyla verilir.

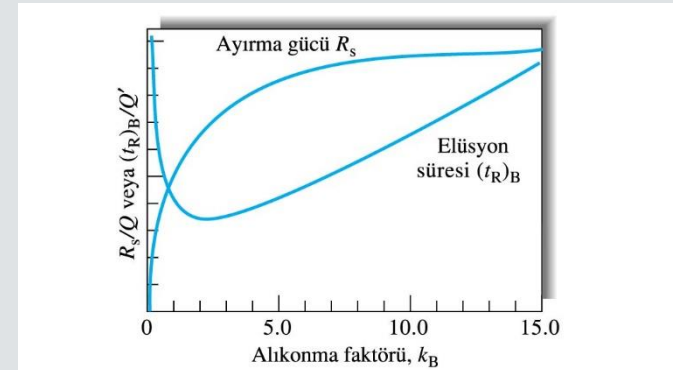
$$R_s = \underbrace{\frac{\sqrt{N}}{4} \left\{ \frac{\alpha - 1}{\alpha} \right\}}_{\text{}} \left\{ \frac{k_B}{1 + k_B} \right\}$$

Denkleminde, ilk iki terime Q dersek, denklem,

$$\frac{R_s}{Q} = \frac{k_B}{1 + k_B}$$

Olur, bunun da k_B ye karşı grafiği şekildeki gibidir.

Şekilden de görüldüğü k değeri için 1- 5 aralığında hem Ayırma gücü en fazla hem de elüsyon süresi en azdır.



ŞEKİL 26-13 Alıkonma faktörü k_B 'nin, ayırma gücü (R_s) ve elüsyon süresine $(t_R)_B$ etkisi. k_B 'deki değişim sırasında Q ve Q' 'nün sabit kaldığı kabul edilmiştir.

- **Örnek:** Bir kromatogramda klorlanmış pestisit olan dieldrinin alıkonma zamanı 8,68 dakika pik taban genişliği ise 0,29 dakika olarak okunuyor. 2 m uzunluğunda bir kolon için teorik tabaka yüksekliği nedir.

$$N = 16 \left(\frac{t_R}{W} \right)^2$$

$$N = 16 (8,68 \text{ dakika} / 0,29 \text{ dakika})^2 = 14300 \text{ tabaka}$$

$$H = L/N = 2,0 \text{ m} / 14300 \text{ tabaka} = 0,14 \text{ mm/tabaka}$$

Kolon kromatografisinde önemli deneysel büyüklükler ve bağıntıları

Deneysel büyüklüğün ismi	Sembolü	Elde edilişi
Tutulmayan türün kolondan çıkma zamanı (ölü zaman)	t_M	Kromatogramdan
A ve B bileşenlerinin alıkonma zamanları	$t_{R(A)} , t_{R(B)}$	Kromatogramdan
A bileşeni için düzeltilmiş alıkonma zamanı	$t'_{R(A)}$	$t'_{R(A)} = t_{R(A)} - t_M$
A ve B bileşenlerinin pik genişlikleri	W_A , W_B	Kromatogramdan
Kolon dolgusu (sabit faz) uzunluğu	L	Doğrudan ölçülerek
Akış hızı (hacımsal akış hızı)	F	Doğrudan ölçülerek
Sabit faz hacmi	V_S	Kolonun hazırlanma verilerinden
Analitin hareketli ve sabit fazlardaki derişimleri	C_M , C_S	Analiz ve hazırlama verilerinden

Kolon kromatografisinde önemli türetilmiş büyüklükler ve bağıntıları

Türetilmiş büyüklüğün ismi	Hesaplanması	Diğer büyüklüklerle ilişkisi
Hareketli fazın ortalama doğrusal hızı	$\bar{u} = \frac{L}{t_M}$	_____
Hareketli fazın hacmi $k = \frac{t_R - t_M}{t_M}$	$V_M = t_M \cdot F$	_____
Alıkonma faktörü (Kapasite faktörü)		$k = K \frac{V_S}{V_M}$
Dağılım katsayısı (Bileşenin iki fazdaki derişimlerinin oranı)	$K = k \frac{V_M}{V_S}$	$K = \frac{C_S}{C_M}$
Ayırma faktörü (Seçicilik faktörü)	$\alpha = \frac{t_{R(B)} - t_M}{t_{R(A)} - t_M}$	$\alpha = \frac{k_B}{k_A} = \frac{K_B}{K_A}$

Türetilmiş büyüklüğün ismi	Hesaplanması	Diğer büyüklüklerle ilişkisi
----------------------------	--------------	------------------------------

Ayırma gücü (Resolüsyon)
(iki pikin birbirinden
ayrılma derecesi)

$$R_s = \frac{2[(t_R)_B - (t_R)_A]}{W_A + W_B}$$

$$R_s = \frac{\sqrt{N}}{4} \frac{\alpha - 1}{\alpha} \frac{k_B}{1 + k_{ort}}$$

a

Kuramsal tabaka sayısı
(kolon veriminin yani
piklerin keskinliğinin nicel
ölçüsüdür)

$$N = 16 \left(\frac{t_R}{W} \right)^2$$

$$N = 16 R_s^2 \left(\frac{\alpha}{\alpha - 1} \right)^2 \left(\frac{1 + k_{ort}}{k_B} \right)^2$$

Kuramsal tabaka yüksekliği

$$H = \frac{L}{N}$$

Alıkonma zamanı

$$(t_R)_B = \frac{16 R_s^2 H}{u} \left(\frac{\alpha}{\alpha - 1} \right)^2 \frac{(1 + k_{ort})^3}{(k_B)^2}$$

Örnek:

30,0 cm 'lik bir kolonda A ve B maddelerin alıkonma süreleri sırasıyla 16,40 ve 17,63 dakikadır. Tutulmayan kısımlar kolondan 1,30 dakikada çıkmaktadır. Pik genişlikleri 1,11 ve 1,21 min olduğuna göre aşağıdaki ; (a) kolonun ayırma gücünü

(b) kolondaki ortalama tabaka sayısını,

(c) tabaka yüksekliğini,

(d) Ayırma gücünün $R_s=1,5$ olması için gerekli kolon uzunluğunu,

(e) $R_s= 1,5$ olan kolonda B maddesinin çıkması için gerekli zamanı hesaplayınız.

f) 30 cm'lik kolonda ve 1,30 dakikada 1,5 ayırma gücü elde etmek için gerekli tabaka yüksekliğini hesaplayınız.

- (a) Kolon ayırma gücü (R_S) aşağıdaki denklemden hesaplanır

$$R_S = \frac{2[(t_R)_B - (t_R)_A]}{W_A + W_B}$$

$$R_S = 2(17,63 - 16,40) / (1,11 + 1,21) = 1,06$$

- (c) Tabaka yüksekliği $H = \frac{L}{N}$ denklemiyle hesaplanır.
- $H = 30,00 \text{ cm} / 3445 = 8,7 \cdot 10^{-3} \text{ cm}.$

- (b) Ortalama tabaka sayısı aşağıdaki denklemden bulunur.

$$N = 16 \left(\frac{t_R}{W} \right)^2$$

- $N_1 = 16(16,40/1,11)^2 = 3493$
- $N_1 = 16(17,63/1,21)^2 = 3397$
- $N_{ort} = (3493 + 3397) / 2 = 3445$

- (d) N ve L nin artması ile k' ve α değişmez. Denklem^a N_1 ve N_2 cinsinden yazılır ve iki denklem birbirine bölünerek aşağıdaki denklem elde edilir.

$$R_S = \frac{\sqrt{N} \alpha - 1}{4} \frac{k_B}{1 + k_{ort}}$$

$$\frac{R_{S1}}{R_{S2}} = \frac{\sqrt{N_1}}{\sqrt{N_2}} \quad \frac{1,06}{1,5} = \frac{\sqrt{3445}}{\sqrt{N_2}}$$

- $N_2 = 6900$
- $L = 6900 \cdot 8,7 \cdot 10^{-3} = 60 \text{ cm}$

$$(t_R)_B = \frac{16R_s^2 H}{u} \left(\frac{\alpha}{\alpha-1} \right)^2 \frac{(1+k_{ort})^3}{(k_B)^2}$$

- (e)
- Denklem birinci ve ikinci kolona göre yazılıp oranlanırsa aşağıdaki eşitlik elde edilir.
- $\frac{t_{r1}}{t_{r2}} = \frac{R_{s1}^2}{R_{s2}^2}$ değerler yerine konursa,
- $17,63/t_{r2} = 1,06^2/1,5^2$
- $t_{r2}=35$ dakika

$$(t_R)_B = \frac{16R_s^2 H}{u} \left(\frac{\alpha}{\alpha-1} \right)^2 \frac{(1+k_{ort})^3}{(k_B)^2}$$

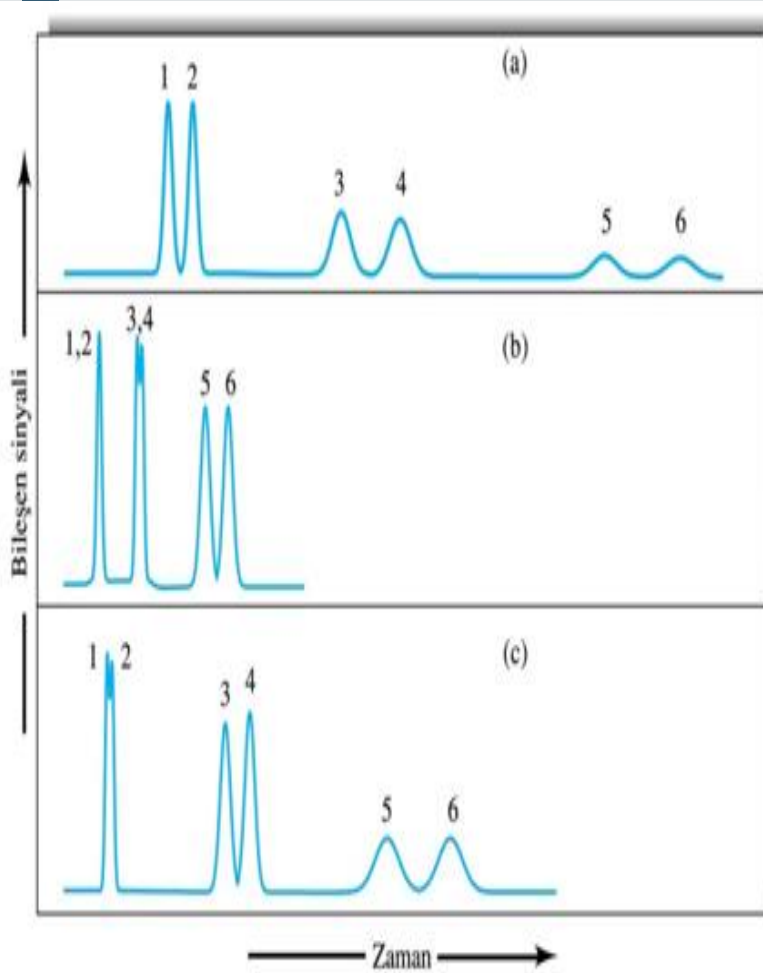
f)

Denklemini H1 ve H2 için yazıp oranlarsak

$$\frac{t_{rB}}{t_{rB}} = \frac{R_{s1}^2}{R_{s2}^2} \times \frac{H_1}{H_2}$$

$$H_2 = 8,07 \cdot 10^{-3} \text{ cm. } 1,06^2/1,5^2 = 4,3 \cdot 10^{-3} \text{ cm.}$$

Kromatografide genel geri alma (elüsyon) problemi



Kromatografide genel elüsyon problemi.

- Alıkonma faktörü farklı bileşenlerin kromatogramlarında
- a kromatogramında sadece 1 ve 2 maddesi k değerleri optimumdur (1-5)
- b kromatogramında şartlar sadece 5 ve 6 maddesini ayırmak için uygundur.
- c kromatogramında ise k değerleri sadece 3 ve 4 maddesini ayırmak için uygundur.
- Bu problem, ayırma sürerken şartları (çözücüyü, hızı, sıcaklığı, vb) değiştirmek suretiyle giderilebilir.
- 1 ve 2 yi ayırdıktan sonra şartları 3 ve 4 için o da ayrıldıktan sonra şartları 5 ve 6 için uygun hale getirmek genel elüsyon problemini çözer.

Kolon Etkinliğinin(Performansının) Optimizasyonu

İyi bir ayırma için temel büyüklükler : α , k ve N (veya H)

Ayırımı iyileştirmenin en kolay yolu kapasite faktörü(k)'nü optimize etmektir.

k için mobil faz bileşimi değişimi, farklı bir kolon dolgu maddesi kullanılması (daha az uygun)

N için;

kolon uzunluğunu,

mobil fazın akış hızını,

dolgu maddesinin tanecik büyüklüğünü,

mobil fazın viskozitesini değiştirmek

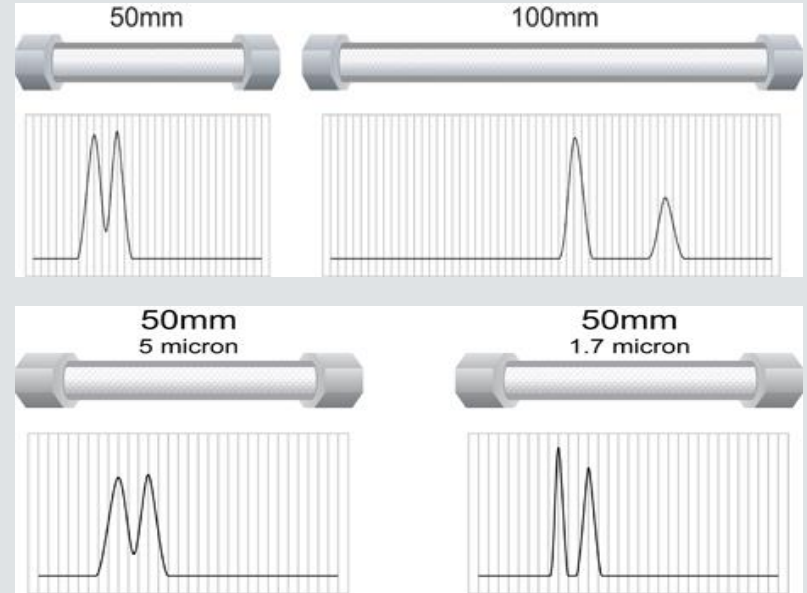
α için azalan tercih edilebilirlik sırasıyla;

pH değişikliklerini de içeren mobil faz bileşimini değiştirmek,

kolon sıcaklığını değiştirmek,

sabit fazın bileşimini değiştirmek,

özel kimyasal etkilerden yararlanmaktır.

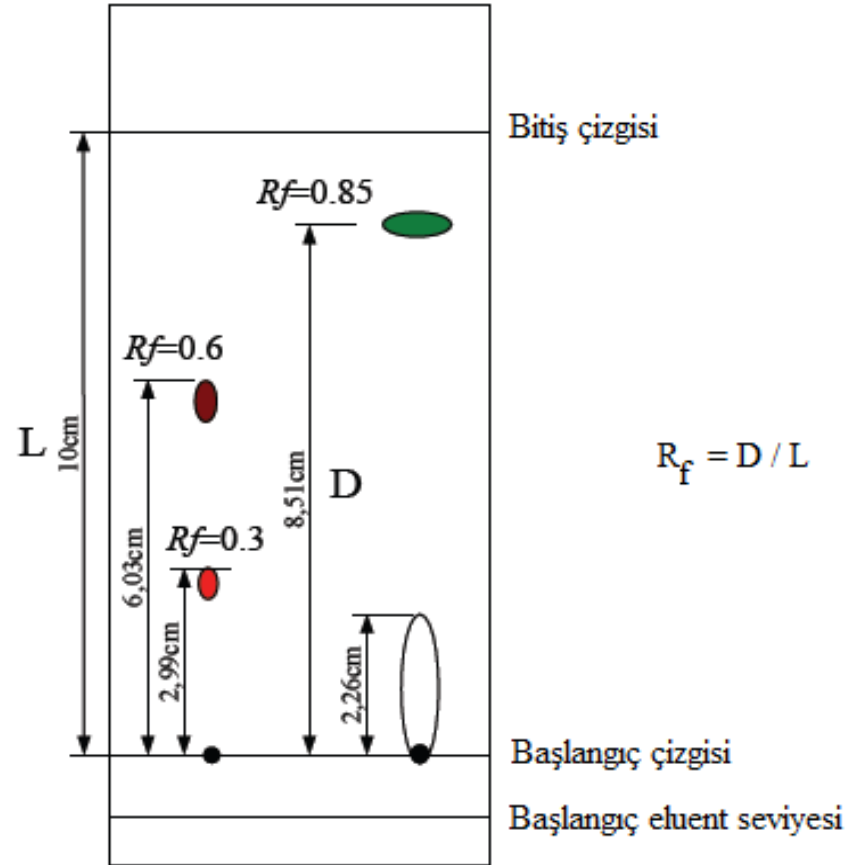


Düzlemsel kromatografi

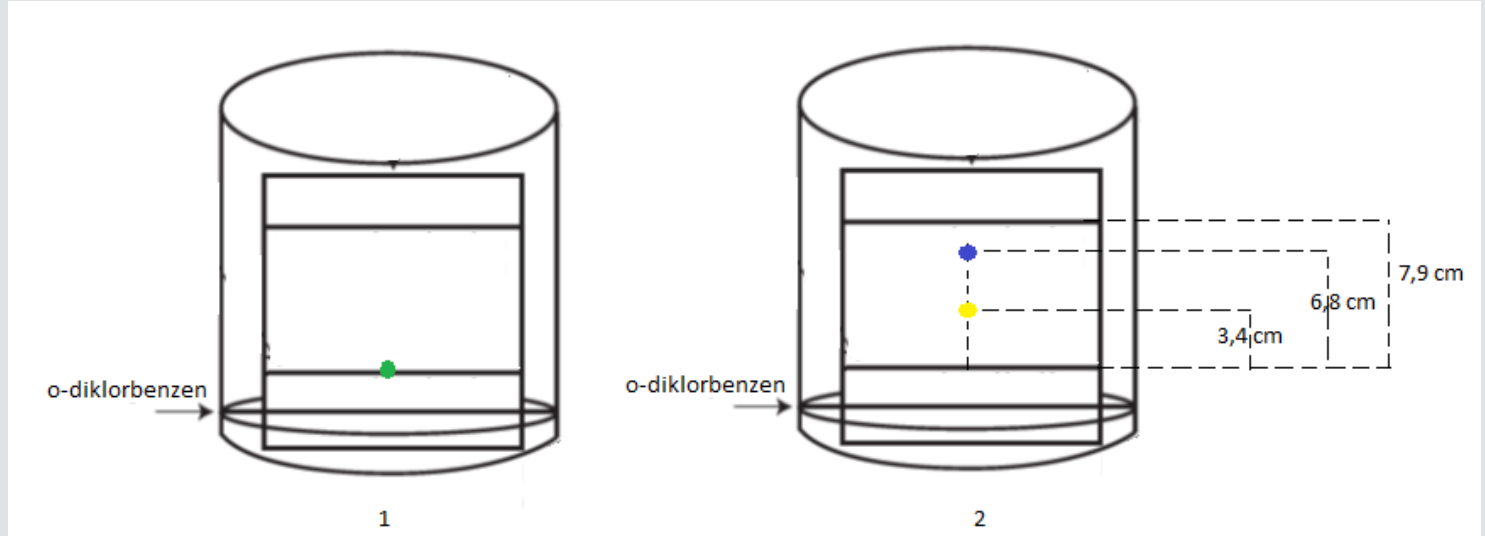
Kağıt kromatografisi
İnce tabaka
kromatografisi

R_f = Yürüme oranı

$$R_f = \frac{\text{Bileşiğin aldığı yol (cm)}}{\text{Çözücünün aldığı yol (cm)}}$$



Örnek: Bir östrejen numunesi o-diklorbenzen hareketli faz olarak kullanmak suretiyle kağıt kromatografide bileşenleri analiz edilmek isteniyor. Numune kağıda damlatıldıktan bir süre sonra numunenin iki bileşene ayrıldığı gözleniyor. Şekildeki verilerden ve de östrejen türevlerine ait Rf değerlerinden yararlanarak numunenin bileşenlerini bulunuz.



Östrejen türevleri	Rf
Östriol	0
Östradiol	0,10
Equilenin	0,40
Östrone	0,90

$$Rf_1 = 3,4 / 7,9 = 0,43$$

$$Rf_2 = 6,8 / 7,9 = 0,86$$

Olduğuna göre Çizelgedeki değerlerle karşılaştırıldığında

1. analit equilenin,

2. analit östrone olabilir.

Kromatografide Kalitatif (nitel) Analiz

Bir kromatogram, örnekteki her bir madde hakkında çok az bilgi verir; maddenin alıkonma zamanı ,

bir sıyırma periyodu süresince maddenin sabit fazdaki konumu.

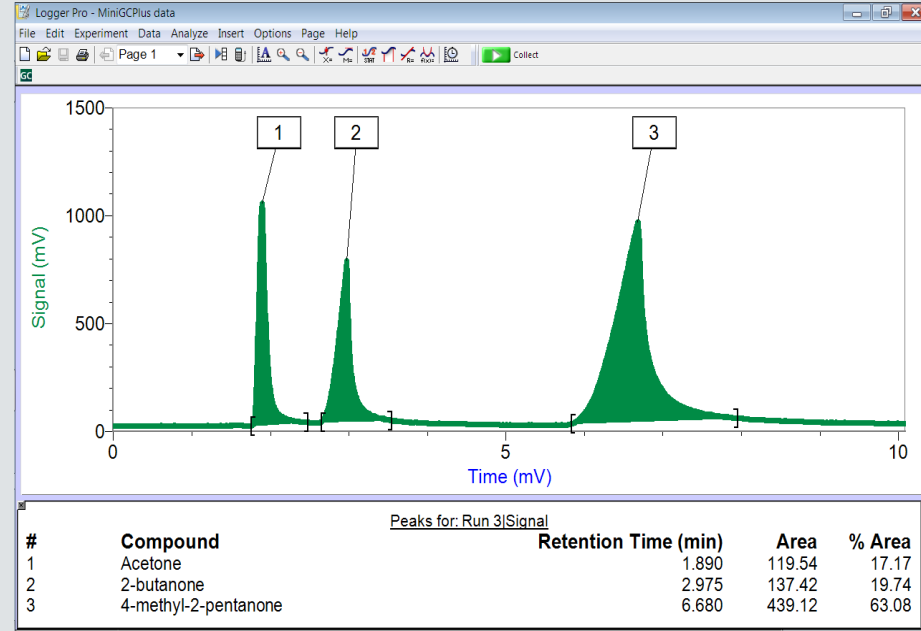
İlave bilgiler elde edilebilmesi için hareketli ve sabit fazlar değiştirilip çeşitli sıyırma sıcaklıkları uygulanabilir. Yine de bir madde için kromatografide alınan veriler, IR, NMR veya kütle spektrumunda alınanlara göre oldukça azdır. Dikey eksendeki değerler (σ , λ , veya m/e) yatay eksendeki değerlere (t_R) kıyasla daha hassastır. Bu durum kromatografinin kalitatif analizde başarısız bir yöntem olduğunu göstermez. İsimleri bilinen ve çoğunlukla bir arada bulunan bazı madde karışımlarının tanımlanması yapılabilir. Örneğin, bir protein hidroliz örneğinde 30 veya daha çok sayıdaki amino asidin varlığı veya yokluğu, ince tabaka kromatografisinde ayrılan maddelerin şiddetine göre saptanabilir. Yine de teşhisin kesin olması için ayrılan maddelerin spektral veya kimyasal tanımına gerek vardır. Karmaşık yapılı bir örneğin spektroskopik yöntemlerle tanımlanması için önceden kromatografik bir ayırmaya gereksinim vardır.

Kromatografide Kantitatif (Nicel) Analiz

- Kromatografide kantitatif analiz, analitin pik yüksekliği veya pik alanının standart maddenin pik yüksekliği veya pik alanıyla kıyaslanır. Çalışma koşulları kontrol edilebiliyorsa bu iki parametre de konsantrasyonla doğrusal olarak değişir.
- **Pik Yüksekliğine Göre Analiz**
- Bir kromatografik pikin yüksekliğini ölçmek için pikin iki yanındaki taban çizgileri düz bir doğru ile birleştirilir ve pik tepesinden bu doğruya bir dikme inilir; dikmenin uzunluğu, pik yüksekliğidir. Yükseklik çok hassas olarak ölçülebilir. Kolon koşullarını etkileyen değişkenler, örnek ve standartların kromatogramlarının alındığı süre boyunca sabit tutulmalıdır. Çok iyi kontrol edilmesi gereken değişkenler kolon sıcaklığı, hareketli fazın akış hızı ve örneğin enjeksiyon hızıdır. Ayrıca kolonun aşırı yüklenmemesine de dikkat edilmesi gerekir. Enjeksiyon hızı bir kromatogramda ilk çıkan pikler için önemlidir ve % 5-10 'a kadar ulaşan bağıl hatalara yol açar.

Pik Alanına Göre Analiz

Yukarıdaki paragrafta belirtilen değişkenler pik alanında genişleme etkisi yapmazlar. Bu bakımdan alana göre yapılan analizler yüksekliğe göre yapılanlara kıyasla daha doğrudur. Diğer yünden pik yüksekliklerin ölçülmesi daha kolaydır ve dar piklerde bu yöntemle daha doğru sonuçlar alınır. Modern kromatografi cihazlarında bilya ve disk veya elektronik bilgisayarlar vardır. Bunlarda pik alanları hassas olarak ölçülebilir. Bu tip sistemlerin olmaması durumunda hesaplamalar el ile yapılır. Uygun genişlikteki simetrik piklerde alan basit bir yöntemle hesaplanır; pikin yüksekliği, yüksekliğin tam ortasından çizilen yatay doğrunun uzunluğu (o noktadaki pik genişliği) ile çarpılır. Pik alanı pikin bir planimetre ile taranmasıyla da bulunabilir. Bir başka yöntem de pikin kesilerek tartılması ve tartımın, aynı kaydedici kağıdın alanı bilinen bir parçasının ağırlığı ile kıyaslanmasıdır.

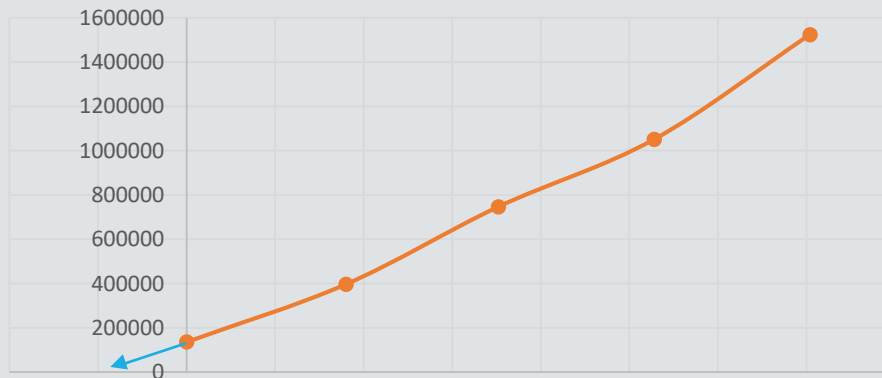


Örnek:

Bir su numunesindeki Florür tayini yapılmak isteniyor, Bu amaçla hazırlanan çözeltilerde iyon kromatografisi ile alınan pik alanları tablo verilmiştir. Hazırlanan çözeltilerin son hacimleri 10 mL dir. Kullanılan Florür standard çözeltisi, 35,21 ppm dir. Buna göre numunedeki florür derişimini ppm cinsinden bulunuz.

Eklenen Numune Hacmi (mL)	Eklenen standart hacmi (mL)	Eklenenin ortamdaki derişimi	Alıkonma zamanı (min)	Pik alanı
5	0,0	0,0	2,5	135235
5	0,5	1,8	2,8	396313
5	1,0	3,52	2,15	746095
5	1,5	5,28	2,46	1050673
5	2,0	7,04	2,41	1523699

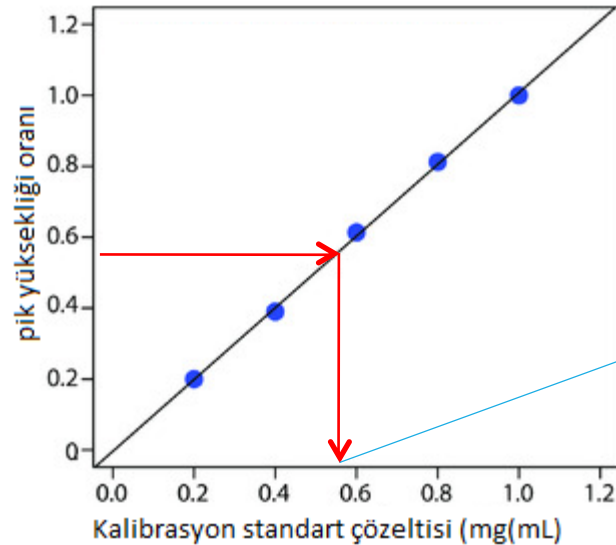
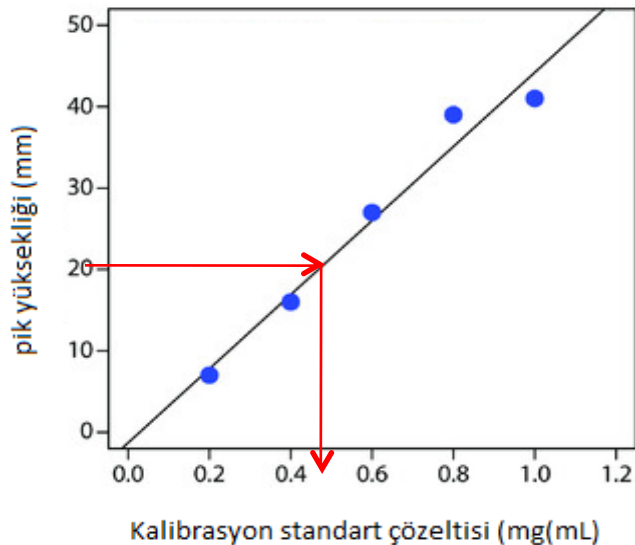
Grafik Başlığı



Grafikten bulunan değer 0,85 ppm olur. 2 kat seyrelmeden dolayı: $0,85 \times 2 = 1,7$ ppm

ÖRNEK: Bir kromatografik analizde iç standart kullanılarak aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir. Buna göre numunedeki analit derişimi nedir. Analite ve kalibrasyon standardı çözeltilerine 10 ppm bütirik asit iç standart olarak eklenmiştir.)

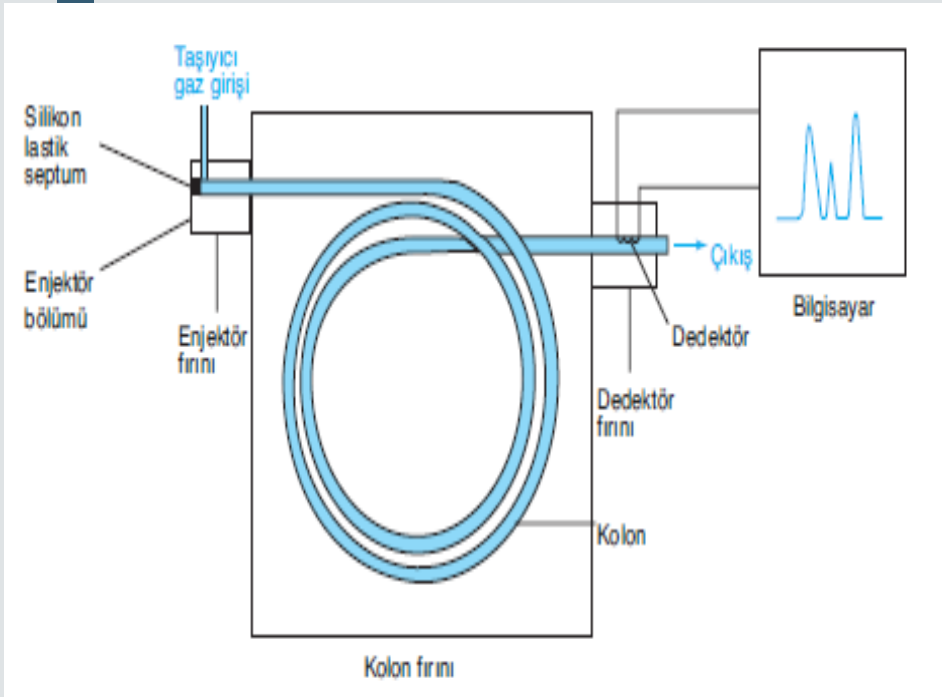
Standart çözeltili derişimi (mg/mL)	Sinyal Pik yükseklikleri (mm)		
	İç standart	analit	Pik yüksekliği (A/KS)oranı
0,20	35	7	0,20
0,40	41	16	0,39
0,60	44	27	0,61
0,80	48	39	0,81
1,00	41	41	1,00
Numune (Cx)	39	21	0,54



Pik yüksekliğine göre
Cx= 0,5 mg/mL
Pik alanına göre
Cx= 0,55 mg/mL

$$\%Hata = (0,5 - 0,55) / 0,55 = \%10$$

GAZ KROMATOGRAFİSİ



Uçucu sıvı veya gaz halindeki örnek bir **septum** içinden hızlıca buharlaşacağı ısıtılmış bir bölmeye enjekte edilir.

Buhar, He, N₂ veya H₂ taşıyıcı gazıyla kolon boyunca süpürülür ve ayrılan analitler, yanıtı bir bilgisayarda gösterilen, bir dedektör içinden akar.

Kolon, analitlerin kabul edilebilir bir sürede kolondan geri alınması (elue edilmesi) için yeterli buhar basıncını sağlayacak kadar sıcak olmalıdır.

Dedektör, analitler gaz halinde olacak şekilde, kolondan daha yüksek bir sıcaklıkta tutulur.

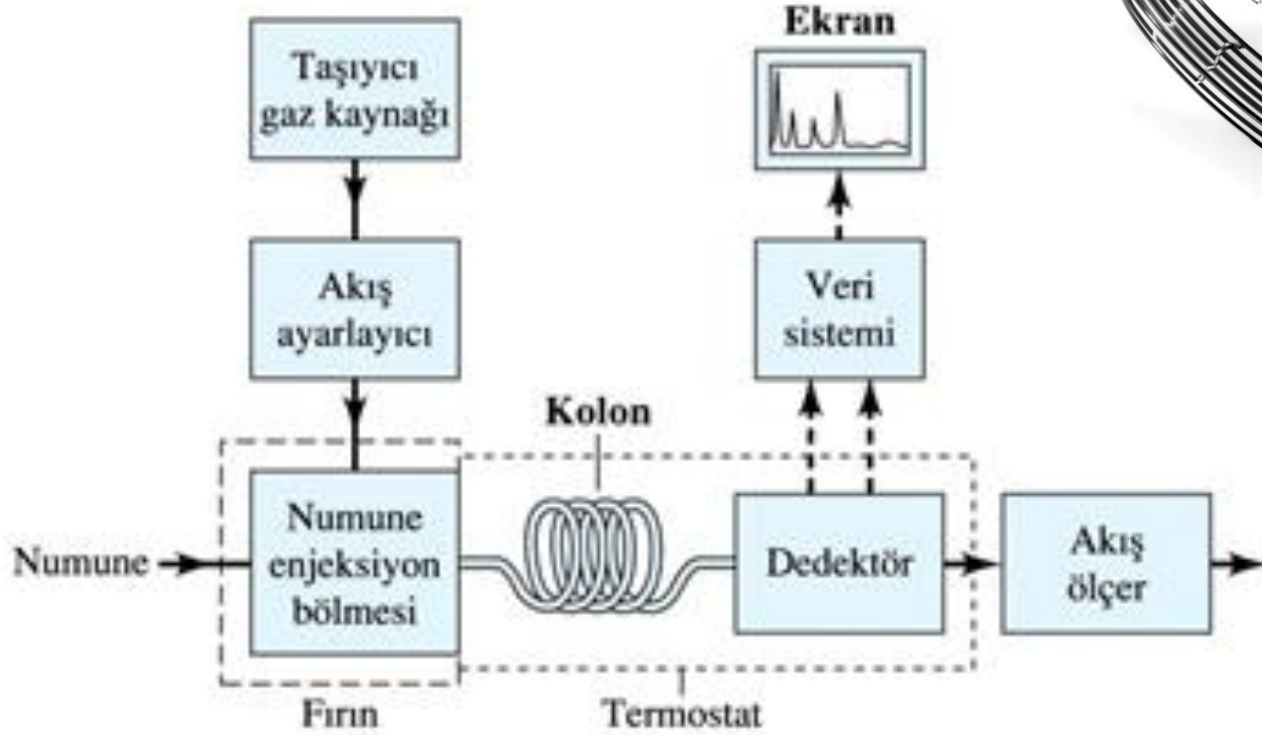
Gaz kromatografisinde, gaz halindeki analit **taşıyıcı gaz** olarak isimlendirilen gaz halindeki bir hareketli faz tarafından kolon boyunca taşınır. Gaz-sıvı ve gaz-katı olmak üzere iki çeşidi vardır.

Gaz-sıvı dağılma kromatografisinde durgun faz, kolonun iç tarafına veya ince bir katı desteğe bağlanmış uçucu olmayan bir sıvıdır.

Gaz-katı adsorpsiyon kromatografisinde, analit durgun fazın katı parçacıkları üzerine doğrudan adsorplanır.

- Gaz kromatografi, gaz halde veya kolayca buharlaştırılabilen karışımların ayrılması için kullanılan yaygın bir yöntemdir. Hareketli faz olarak helyum veya argon gibi asal bir gaz kullanılır. Bu gaza **taşıyıcı gaz** denir. Sabit faz genellikle sıvıdır. Yüksek sıcaklıklarda bile uçucu olmayan (mum benzeri) bu sıvı, bir katı yüzeyine bağlanarak sıvı film oluşturur. Sıvı emdirilmiş katı, yüksek basınca dayanıklı metal bir boru (kolon) içine doldurulur. Gaz haline getirilmiş numuneler bu kolonun bir ucuna uygulanır. Yüksek basınç altında kolona giren taşıyıcı gaz, numunenin uçuculuğu yüksek bileşenlerini hızlı sürükleyerek diğerlerinden ayırır.
- Gaz-katı kromatografisinde sabit faz katı bir maddedir; bu nedenle de dağılma işlemi gaz adsorbsiyon dengesine göre olur. Gaz-sıvı kromatografisinde (GLC) sabit faz, inert bir katı destek üzerinde tutturulmuş bir sıvıdır; burada gaz-sıvı dengesi önemlidir.
- Gaz katı kromatografisinde dolgulu kolonlar, Gaz-sıvı kromatografisinde ise açık borulu (kapiler) kolon kullanılır. Dedektör olarak, yaygın olarak ısı iletkenlik ve Alev iyonlaşma dedektörleri kullanılır.

GAZ KROMATOĞRAFİSİ CİHAZI



Tipik bir gaz kromatografi cihazının blok diyagramı.



SIVI KROMATOĞRAFİSİ (LC)

(1) Adsorpsiyon veya sıvı-katı kromatografisi

(2) Dağılma kromatografisi

(3) İyon kromatografisi

(4) Boyut eleme veya jel kromatografisi

(5) Affinite kromatografisi

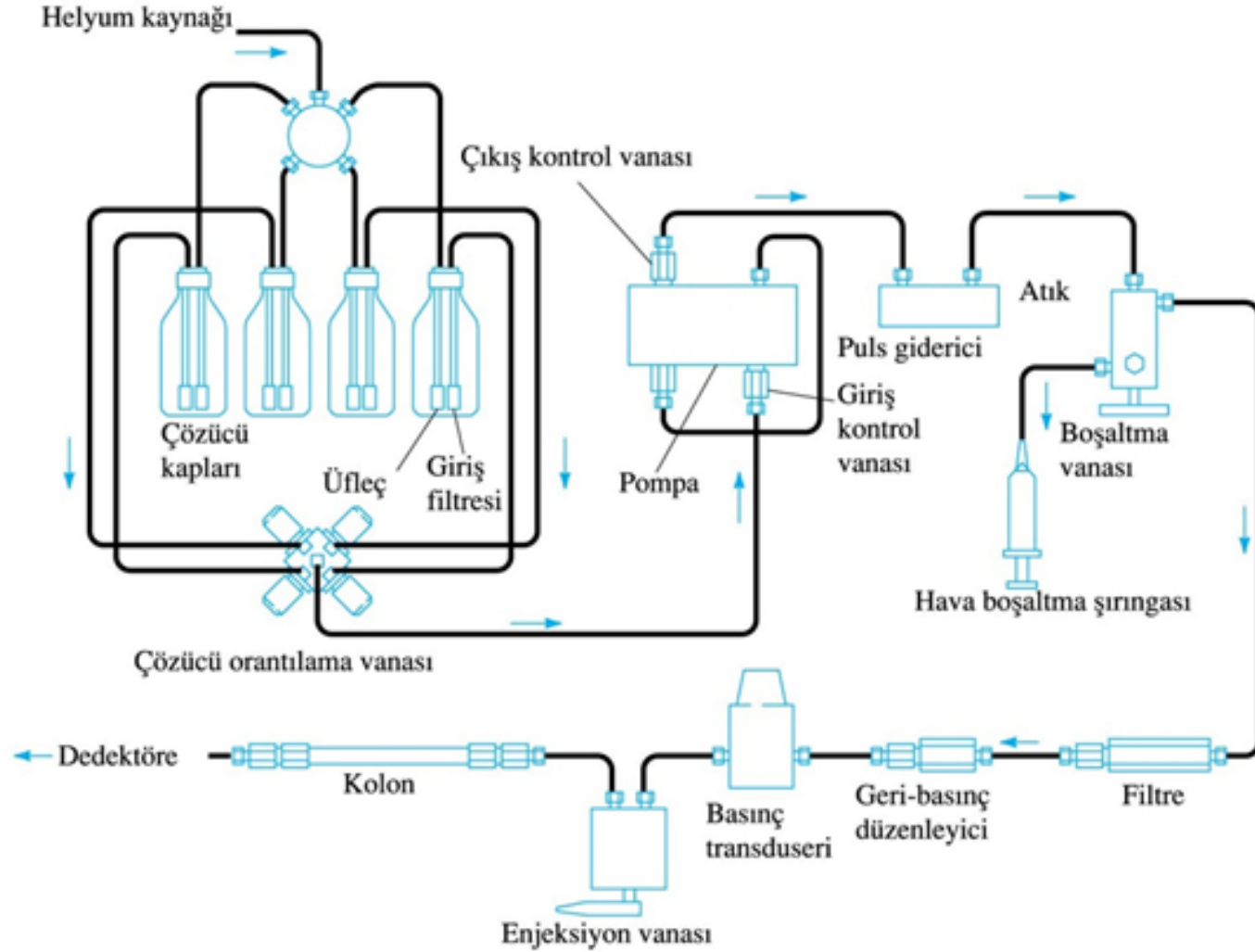
HPLC kromatografisinde
Taşıyıcı (hareketli faz) olarak genelde
Çeşitli organik çözücüler
Durgun (sabit) faz olarak,
Silis ve Alümina türevleri
Dedektör olarak
UV-GB Absorpsiyon, IR, Kırma indisi,
Floresans dedektörleri kullanılır.

YÜKSEK PERFORMANSLI SIVI KROMATOĞRAFİSİ (HPLC)

Sıvı kromatografisi yönteminin özel bir uygulaması olan *yüksek performanslı sıvı kromatografisinde* (HPLC), hareketli faz sıvı durgun faz ise, katı parçacıklardan (alümina, silikajel vb.) oluşur.

Durgun (sabit) faz olarak kullanılan malzemenin tanecik boyutlarının önemli ölçüde küçültülmesi sonucu hareketli faz ile etkileşen sabit faz yüzey alanı büyür ve böylece kolonun etkinliği arttırılmış olur. Çok sıkı olarak doldurulmuş kolondan hareketli fazın belirli bir hızla geçebilmesi için bir **basınç** uygulanması gerekir. Bu yüksek verimdeki kolonların ve oldukça yüksek basınçların kullanıldığı HPLC, element ve organik molekül türlendirilmesinde ve tayininde yaygın biçimde kullanılan kromatografi türüdür.

HPLC günümüzde kimya, biyokimya, biyoteknoloji, farmakoloji, tıp kimyası, bitki kimyası, tarım alanlarında ayırma ve tayin için yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntemle çevre sıcaklığında termal olarak kararsız bileşiklerini ve yüksek polarlıktaki bileşiklerini herhangi bir türevlendirme olmaksızın ayırmak ve analiz etmek mümkündür.



Yüksek performanslı sıvı kromatografi cihazının şematik görünüşü

Yukarıdaki şekilde görülen HPLC cihazı başlıca üç ana bölümden oluşur:

- Çözücü dağıtma sistemi
 - Ayırma kolonu
 - Dedektör ve kaydedici sistem
-
- Analitik uygulamalarda, 2,1 mm, 3,2 mm ve 4,5 mm iç çapa sahip kolonlar 10-30 cm arasındaki uzunluklarda kullanılırlar.
 - En yaygın durgun faz, çözücünün geçebildiği ve gram başına yüzlerce metrekaresel bir yüzey alanına sahip olan oldukça saf, küresel, **mikro gözenekli** silika **parçacıklarıdır**.

Genel özellikli dedektör olarak kırılma indisi ölçen dedektörler ve kütle spektrofotometreleri kullanılır. ,

Seçici dedektör olarak UV, FT-IR, floresans, elektrokimyasal, radyokimyasal, iletkenlik dedektörleri kullanılır.

YAYGIN ALETLİ ANALİZ YÖNTEMLERİNİN KARŞILAŞTIRILMASI-

Yöntem	Analiz Türü	Ölçtüğü değişken	Gözlenebilm e sınırı	Analiz Edilen tür	Kullanıldığı Alanlar
UV/GB Spektroskopisi	Nitel	En fazla absorpsiyon yaptığı Dalgaboyu		Molekül, İyon , Kompleks	Araştırma Laboratuvarları
	Nicel	Absorbans	10^{-4} - 10^{-5} M		Klinik ve Fabrika Laboratuvarları
Alevli AAS	Nitel	Absorbans yaptığı Dalgaboyu		Metaller ve yarımetaller	Araştırma Laboratuvarları
	Nicel	Absorbans	10^{-6} M		
Grafit Fırınli AAS	Nicel	Absorbans	10^{-12} g , ppb	Metaller ve yarımetaller	Analiz ve Araştırma laboratuvarları
ICP AES	Nicel	Yayılan Işığın dalgaboyu	10^{-12}	Metal ve yarı metaller	Analiz ve araştırma laboratuvarları
	Nicel	Yayılan Işık Şiddeti			
DC Polarografi	Nitel	Yarı Dalga Potansiyeli		Metaller ve elektroaktif kompleksler	Araştırma laboratuvarları
	Nicel	Difüzyon akımı	10^{-4} - 10^{-5} M		
Kare dalga Voltametri	Nitel	Pik potansiyeli		Metaller ve elektroaktif kompleksler	Araştırma laboratuvarları
	Nicel	Difüzyon akımı	10^{-7} M		
Raman	Nitel	Saçılan Işık Şiddeti		Organik , inorganik kompleksler	Araştırma laboratuvarları
X Işını Floresans	Nicel	Floresans Şiddeti	%0,01-100	Floresans yapan atomlar	Araştırma laboratuvarları
ICP MS	Nicel	Bağıl ışık şiddeti	10^{-12} g (0,1-10 ppb)	Metal yarımetal	Rutin analizler
Moleküler MS	Nitel	m/e		Molekül	Petrol analizleri
NMR	Nitel	Radyo dalgasının absorpsiyonu		Organik moleküller ve kompleksler	Araştırma laboratuvarları
IR	Nitel	IR ışınının absorpsiyonu		Organik moleküller ve kompleksler	Araştırma Laboratuvarları
Kromatografi	Nitel	Alıkonma zamanı	10^{-3} - 10^{-8} M	Organik Bileşikler	İlaç sanayii, 301 araştırma Laboratuvarları
	Nicel	Sinyal			

Yararlanılan kaynaklar

- Enstrümental Analiz, Skoog, Holler , Nieman , Çevirisi, Bilim Yayıncılık, Ankara,
- Enstrümental Analiz Yöntemleri, Attila Yıldız, Ömer Genç, Sema Bektaş, Hacettepe Üniversitesi yayınları(ikinci baskı) 1993, Ankara
- İnstrümental Analiz, T. Gündüz, A.Ü. Fen Fak. Yayınları, 1988, Ankara
- http://www.shsu.edu/~chm_tgc/sounds/sound.html
- <http://www.cem.msu.edu/%7Ereusch/VirtualText/Spectrpy/spectro.htm>
- Prof.Dr. E. Tütem - Doç.Dr. K.S. Başkan'ın ders notları
- Prof.Dr. Bilsen BEŞERGİL web notları ([Prof. Dr. Bilsen Beşergil \(bilsenbesergil.blogspot.com\)](http://bilsenbesergil.blogspot.com))