

## MÜHENDİSLİK FAKÜLTESİ



## KİMYA MÜHENDİSLİĞİ

## KMB335 - Enstrümantal Analiz

Prof. Dr. Yıldırım TOPCU

## Ultraviyole ve Görünür Bölge Spektroskopisi (UV-Vis.)

## KMB335 - Enstrümantal Analiz

## Hafta - 3



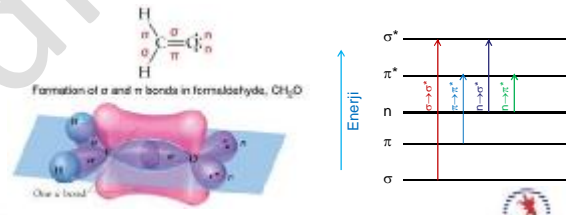
## UV-Vis. Moleküler Absorpsiyon Spektroskopisi

- Çalışma ilkesi:** Ultraviyole (morötesi) – Görünür Bölge moleküler absorpsiyon spektroskopisi, 160-780 nm dalga boyları arasındaki ışığın b (veya A) ışın yoluna sahip bir hücredeki çözeltinin geçirgenliğinin (T) veya absorpsiyonunun (A) ölçümüne dayanır.
- Bu absorpsiyon daha çok moleküllerdeki bağ elektronlarının uyarılmasından kaynaklanır, bunun sonucu olarak moleküler absorpsiyon spektroskopisi bir moleküldeki fonksiyonel grupların tanımlanması (nitel) ve bu fonksiyonel grupları taşıyan bileşiklerin nicel tayini için kullanılır.
- UV-Vis. spektroskopisi organik ve inorganik bileşiklerin yapısal karakterizasyonu için yaygın olarak kullanılmaktadır.
- UV/GB bölgesindeki geçişler:
  - $\sigma$ ,  $\pi$ , ve n orbitalleri arasındaki geçişler (organik moleküllerde)
  - d ve f orbitalleri arasındaki geçişler (koordinasyon bileşikler (kompleksler))
  - Yük aktarım geçişleri (hem organik moleküller ve hem de kompleks bileşikler)


[https://en.wikipedia.org/wiki/Chemical\\_UV-Vis\\_spectroscopy](https://en.wikipedia.org/wiki/Chemical_UV-Vis_spectroscopy)

## UV-Vis. Moleküler Absorpsiyon Spektroskopisi

- $\sigma$ ,  $\pi$ , ve n orbitalleri arasındaki geçişler (organik moleküllerde)
- Organik bileşiklerde 185 nm den daha düşük dalga boylu ışınları absorplayan geçişler vakum UV bölgesine düştüklerinden incelenmeleri zordur.
- Bir organik molekülde absorpsiyona neden olan elektronlar şunlardır;
  - Bağ elektronları ( $\sigma$  ve  $\pi$  bağ orbitallerindeki elektronlar)
  - Oksijen, kükürt, azot, halojenler gibi atomların çevresinde bulunan ortaklanmamış elektron çiftleri (n bağ yapmayan orbitaldeki elektronlar)



Chemistry: The Central Science, 10th edition, Theodore L. Brown, H. Eugene Lemay, Jr., and Bruce E. Bursten, Chapter 8: Molecular Geometries and Bonding Theories, John D. Bookstaver St. Charles Community College St. Peters, MO 2016, Prentice-Hall, Inc. 8th work.

 $\sigma \rightarrow \sigma^*$  ve  $n \rightarrow \sigma^*$  Geçişleri

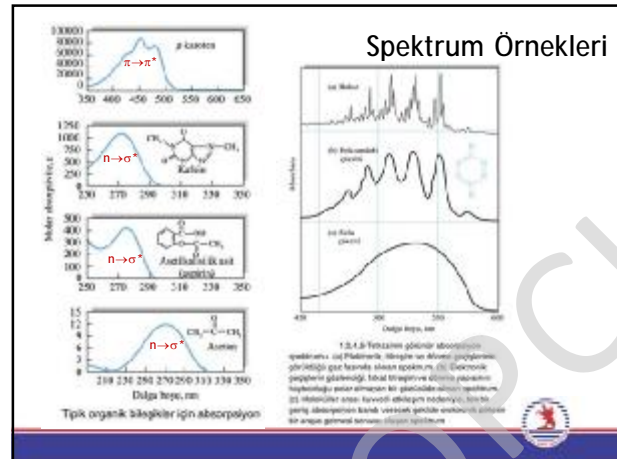
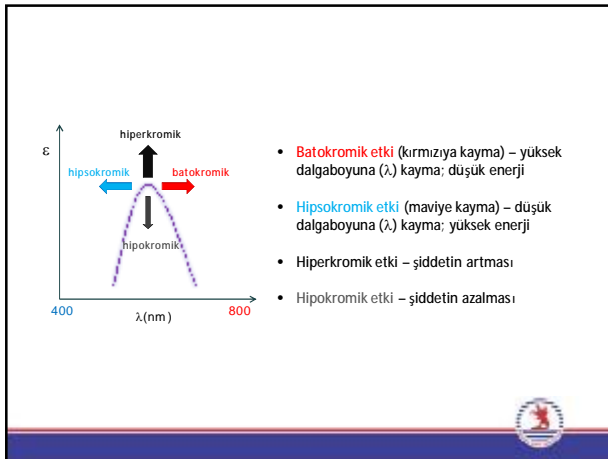
- $\sigma \rightarrow \sigma^*$  Geçişleri:** Bir molekülde  $\sigma$  bağ orbitalindeki bir elektron, Vakum UV bölgesindeki bir ışını absorplayarak anti bağ (karşı bağ) orbitaline uyarıldığında  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  geçişi meydana gelir. Diğer elektronik geçişlere kıyasla  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  oldukça yüksek enerji gerektirir. Örneğin, sadece C-H bağları içeren ve dolayısıyla sadece  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  geçişleri gösterebilen metan ( $\text{CH}_4$ )'ın 124 nm'de bir absorpsiyon maksimumu vardır. Etan ( $\text{C}_2\text{H}_6$ )'ın absorpsiyon piki ise 135 nm'de görülür, bu geçiş C-C bağ elektronlarından kaynaklanır, C-C bağının kuvveti C-H bağınınkinden daha düşük olduğundan, uyarılması için daha az enerji gerektir.
- $n \rightarrow \sigma^*$  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. Yandaki çizelgede, bazı tipik  $n \rightarrow \sigma^*$  geçişlerine ait absorpsiyon verileri görülmektedir. Bu tip absorpsiyona özgü molar absorpsiyon katsayıları düşük veya orta şiddetlidir ve çoğunlukla  $100-3000 \text{ L cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  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 Bileşiklerde Absorpsiyon

Bileşik	$\lambda_{\text{maks}}(\text{nm})$	$\epsilon$ (L/mol cm)
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	167	1480
$(\text{CH}_3)_2\text{O}$	184	2520
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$	173	200
$\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$	248	165
$(\text{CH}_3)_2\text{S}$	229	140
$\text{CH}_3\text{NH}_2$	215	600
$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	227	900

 $n \rightarrow \pi^*$  ve  $\pi \rightarrow \pi^*$  Geçişleri

- $n \rightarrow \pi^*$  ve  $\pi \rightarrow \pi^*$  Geçişleri** 200-700 nm arasındaki bölgede absorpsiyon yaptıkları için UV-Vis. spektroskopisinde en çok karşılaşılan geçişlerdir. Bu geçişlerin her ikisi de,  $\pi^*$  orbitallerini içerdiğinden doymamış fonksiyonel grup içeren organik bileşiklerde gözlenir. Diğer bir deyişle, bu doymamış absorplayıcı merkezler kromofor olarak adlandırılır.
- $n \rightarrow \pi^*$  geçişlerinin molar absorptivite (ε) çoğu kez düşüktür (genellikle  $10-100 \text{ L cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  aralığında) buna karşılık  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişlerine ait değerler normal olarak 1000-10000 arasında rastlanır.
- 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 (batokromik veya kırmızıya kayma) geçerlidir.
- Hipsokromik kayma bağ yapmamış elektron çiftinin solvasyon etkisiyle n bağ yapmayan orbitalin enerji seviyesinin düşmesinden kaynaklanır. Bu tür etkilerin en şiddetlisi (300 nm veya daha fazla maviye kayma), su ya da alkol gibi polar hidrolik çözücülerde, çözücü protonlarıyla bağ yapmamış elektron çifti arasındaki hidrojen bağı oluşumu ile ortaya çıkar. Bu durumda n orbitallerinin enerjisi, yaklaşık olarak hidrojen bağının enerjisine kadar düşer ve yaklaşık olarak hidrojen bağının enerjisine karşılık gelen bir maviye kayma görülür.



### Bazı Kromoforların Absorpsiyon Karakteristikleri

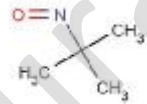
- Molekül orbital yaklaşımında,  $\pi$  elektronlarının delokalizasyonu konjugasyonla artar. Böylece  $\pi^*$  orbitalinin enerjisi düşerek daha az antibağ karakterine sahip olur. Çizelgede görüldüğü gibi organik moleküllerdeki çoklu kromofor absorpsiyonlarının yaklaşık olarak toplanabilir olduğu görülmektedir; buradan 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,  $\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CH}_2$ , konjuge olmamış -dien lere karşılık gelen piklere göre 20 nm daha uzun dalga boyuna kayan kuvvetli bir absorpsiyon bandı gösterir. Eğer üç adet çift bağ konjuge durumda ise gözlenen bataktromik etki daha büyüktür.

Bazı Bilinen Kromoforların Absorpsiyon Karakteristikleri

Kromofor	Yapısal Formül	λ <sub>max</sub> (nm)	ε <sub>max</sub> (L/mol·cm)	Geçiş Türü
Alken	$\text{C}=\text{C}$ ( $\text{CH}=\text{CH}$ )	217	10000	$\pi \rightarrow \pi^*$
Alkin	$\text{C}\equiv\text{C}$ ( $\text{C}\equiv\text{C}$ )	210	10000	$\pi \rightarrow \pi^*$
Ketone	$\text{C}=\text{O}$	280	10000	$\pi \rightarrow \pi^*$
Aldehit	$\text{C}=\text{O}$	280	10000	$\pi \rightarrow \pi^*$
Karbonsik asit	$\text{C}=\text{O}$	280	10000	$\pi \rightarrow \pi^*$
Aldehit	$\text{C}=\text{O}$	280	10000	$\pi \rightarrow \pi^*$
Ketone	$\text{C}=\text{O}$	280	10000	$\pi \rightarrow \pi^*$
Aldehit	$\text{C}=\text{O}$	280	10000	$\pi \rightarrow \pi^*$
Ketone	$\text{C}=\text{O}$	280	10000	$\pi \rightarrow \pi^*$
Aldehit	$\text{C}=\text{O}$	280	10000	$\pi \rightarrow \pi^*$
Ketone	$\text{C}=\text{O}$	280	10000	$\pi \rightarrow \pi^*$

- Aldehit, keton ve karbonsik asitlerdeki çift bağ oksijen ile olefinik bir çift bağ arasındaki konjugasyon, benzeri bir davranışa yol açar. Konjuge sistemlerde absorpsiyon bantlarının dalga boyları, çift bağ atomlara bağlı grupların cislerine duyarlıdır. Bu tür substitüsyonların absorpsiyon maksimumları üzerindeki etkilerini tahmin etmek için çeşitli ampirik kuralları geliştirilmiş ve bunların yapısal tayinlerde yararlı oldukları kanıtlanmıştır.

### Örnek



2-nitro-2-metil propan'ın en uzun dalgaboyundaki absorpsiyonu 660 nm'dedir ve  $\epsilon=200$ 'dür.

Bu hangi elektronik geçişe aittir?

- $n \rightarrow \sigma^*$  geçişi  $n \rightarrow \pi^*$  geçişinden daha enerjilidir.
- Verilen absorpsiyon en az enerjili absorpsiyon olduğundan geçiş ancak  $n \rightarrow \pi^*$  geçişi olabilir.

### Kromofor Grupları

- -OH, -NH<sub>2</sub>, -Cl substituentleri varlığında, dalgaboyu kayması %30'a yaklaşıp.
- Bunlar elektron çeken gruplar olduğundan karbonil karbonunun elektronegativitesini, dolayısıyla karbonil grubunun çift bağ karakterini artırırlar.
- Bir maddede  $\text{C}=\text{O}$ , -NO<sub>2</sub>, -NO,  $\text{C}=\text{C}$ , -CHO gibi grupların bulunması, maddenin 400-800 nm arasında absorpsiyon yapmasına neden olur.
- **Bu aralıkta absorpsiyon yapan maddeler, absorpladıkları rengin tamamlayıcısı olan renkte görünürler.**
- Böyle gruplara, **kromofor** gruplar denir.
- Bu grupların özelliği: gevşek bağlı elektronlarının olması nedeniyle geçişleri düşük enerjiyle gerçekleşebilmektedir.

<https://en.wikipedia.org/wiki/Chromophore>

### Oksokrom Grupları

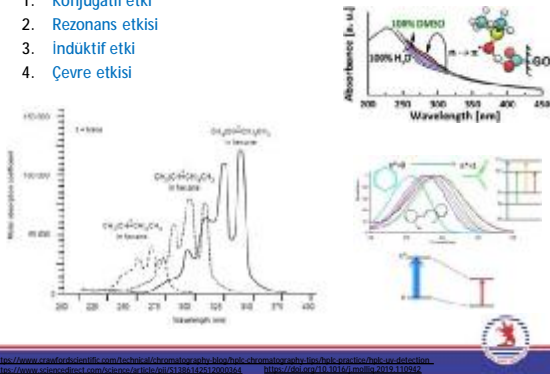
- -NH<sub>2</sub>, -OH ve -SH gibi gruplar; kendileri renkli olmamakla beraber, renkli maddelerde bulunmaları halinde maddenin absorpsiyonunu uzun dalgaboyuna kaydırırlar ve **absorpsiyon şiddetini de artırırlar.**
- Bu gruplara **oksokrom** gruplar denir.
- Kromofor grubun absorpsiyonunun, oksokrom grubun etkisiyle uzun dalgaboyuna kaymasına **bataktromik etki** (kırmızıya kayma) denir.
- Ortamın değişmesi veya konjugasyonun kalkması gibi bir nedenle kromofor grubun absorpsiyonunun kısa dalgaboyuna kaymasına da **hipsokromik etki** (maviye kayma) denir.
- Absorpsiyon şiddetinin artmasına hiperkromik etki, azalmasına ise hipokromik etki denir.



DOI: 10.7202/1006453ar

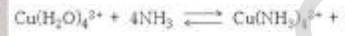
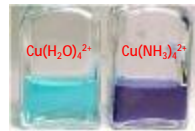
### Elektronik Geçişleri Etkileyen Faktörler

1. Konjugatif etki
2. Rezonans etkisi
3. İndüktif etki
4. Çevre etkisi



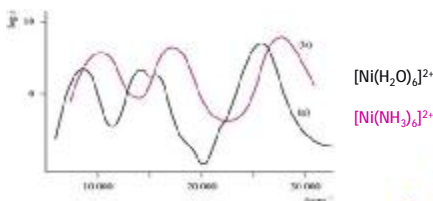
### Anorganik Maddelerin ve Komplekslerin UV-Vis. Spektroskopisi

- Na, K, Ca, Al gibi baş ve yan grup elementlerini içeren anorganik maddeler 200 nm'in altında absorpsiyon yapar.
- Çoğu geçiş metali iyonları, spektrumun UV veya görünür bölgesinde absorpsiyon gösterirler.
- Geçiş ve iç geçiş elementlerinin spektral özellikleri, içerdikleri d ve f orbitallerinin çeşitli enerji seviyeleri arasındaki elektronik geçişlerinden kaynaklanır.



- Bir ligantın yerini başka bir ligantın alması ligantlarla katyon arasındaki bağın kuvvetine bağlıdır.

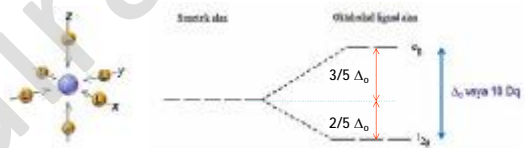
### Anorganik Maddelerin ve Komplekslerin UV-Vis. Spektroskopisi



- Geçiş metal iyonlarının renkliliği ve bu renkler üzerinde kimyasal çevrenin etkisi en basit şekilde "Kristal Alan Kuramı" ile açıklanır.
- Kristal alan kuramı, elektriksel etkileşime dayanır.

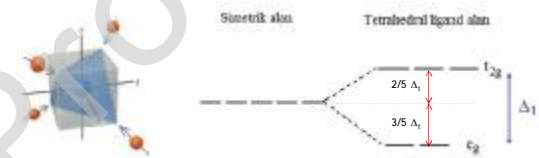


### Anorganik Maddelerin ve Komplekslerin UV-Vis. Spektroskopisi



- Metal iyonu 6 ligant tarafından sarılmışsa kompleks geometrisi **oktahedral**'dir.
- $e_g$  ve  $t_{2g}$  enerji seviyeleri arasındaki enerji farkına Oktahedral **ligant alan yarılma enerjisi**,  $\Delta_o$  (veya 10 Dq) adı verilir

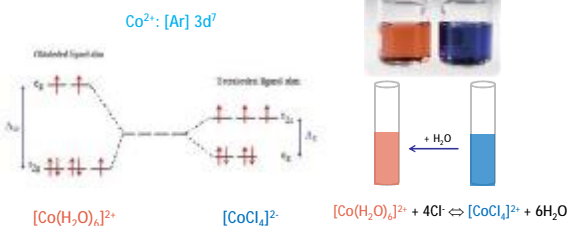
### Anorganik Maddelerin ve Komplekslerin UV-Vis. Spektroskopisi



- Metal iyonu 4 ligant tarafından sarılmışsa kompleks geometrisi **tetrahedral**'dir
- $\Delta_t$ : Tetrahedral ligant alan yarılma enerjisi

### Anorganik Maddelerin ve Komplekslerin UV-Vis. Spektroskopisi

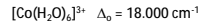
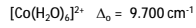
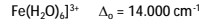
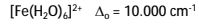
- **Örneğin**,  $\text{Co}^{2+}$  için bağlanan liganta göre iki farklı kristal alan ve dolayısıyla iki farklı geometrik yapı mümkün olur.



## $\Delta_o$ büyüklüğüne etki eden faktörler

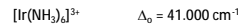
- Metal iyonunun yükseltgenme basamağı

Değerlik arttıkça  $\Delta_o$  yükselir.



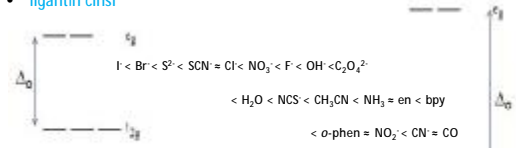
- Metal iyonunun cinsi

Aynı grupta aşağı doğru inildikçe  $\Delta_o$  artar.



## $\Delta_o$ büyüklüğüne etki eden faktörler

- ligandın cinsi



Zayıf alan ligandı

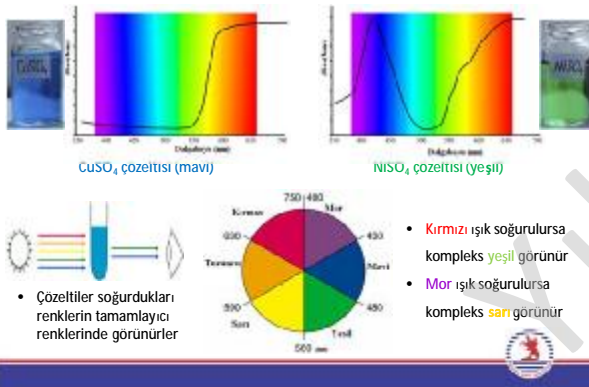
Yüksek spin kompleksi

Kuvvetli alan ligandı

Düşük spin kompleksi

- Aynı merkez atomun farklı ligantlarla oluşturduğu aynı geometrii komplekslerin spektrumları incelenerek, soğurma bandının enerjisinin ve dolayısıyla  $\Delta_o$ 'nın büyüklüğünün ligantlara bağlı olarak nasıl değiştiğini gösteren bu seriye "Spektrokimyasal Seri" adı verilir.

## Çözeltilerin Renkleri



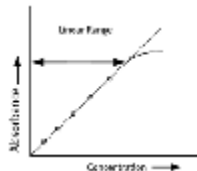
## UV-Vis. Spektroskopisinde Yaygın Olarak Kullanılan Çözücüler



Çözücü	Dalga Boyu
Su	180 nm <
Hekzan	200 nm <
Kloroform	300 nm <
Karbondioksit	260 nm <
Metanol	290 nm <
Etanol	220 nm <
Asetonitril	255 nm <
Dimetilsülfoksit	300 nm <
Dioksan	290 nm <
Etil asetat	310 nm <
Aseton	330 nm <

## Beer Kanunu'ndan Sapmalar

- Beer Kanunu genellikle 0,01 M (10 mM) 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 absorpsiyon okuması gözlenir.



<https://lab-training.com/2014/10/04/beer-law-deviation-spectroscopic-absorbance-plotting/>

## Analitik Uygulamalar

- Kalitatif Analiz**
- Ultraviyole ve görünür bölge spektrofotometri, kalitatif analizde sınırlı bir uygulamaya sahiptir; çünkü absorpsiyon maksimum ve minimumlarının sayısı oldukça sınırlıdır. Bu yüzden, kuşkuyla yer bırakmayacak biçimde kesin bir kalitatif analiz yapmak çoğu kez olanaksızdır, bunun yerine tamamlayıcı bilgiler edinilir.
- 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.

## Analitik Uygulamalar

- **200-210 nm**'den daha büyük dalga boylarında absorpsiyon yoksa,
  - a) Konjuge gruplar,
  - b) C=O grupları,
  - c) Yüksek derecede sübtitüe olmuş C=C,
  - d) Halojenler ve tek bağlı oksijen hariç ortaklanmamış elektron çifti içeren başka bir atom, olmadığı sonucuna varılabilir.
- Madde spektrumunda **200-300 nm** arasında şiddetli bir absorpsiyon ( $\epsilon = 10.000-20.000 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) varsa;
  - konjuge durumda en az iki kromofor grup var demektir.
  - 300 nm üzerindeki şiddetli absorpsiyon ise daha ileri giden bir konjugasyonun varlığını gösterir.
- Maddede **270-400 nm**'de görülen zayıf bir absorpsiyon ( $\epsilon = 10-200 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )
  - N atomu yoksa, aldehid veya keton gruplarından birinin,
  - N atomu varsa, C=N, N=N veya  $\text{NO}_2$  gruplarından birinin, varlığını gösterir.
- Spektrumda, **200-280 nm** arasında orta şiddette ( $\epsilon = 5.000-16.000 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ); **250-300 nm** arasında daha zayıf ( $\epsilon = 200-5.000 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) birer bant şeklinde görülen spektrum;
  - büyük olasılıkla sübtitüe olmuş bir benzen halkasına işaret etmektedir.



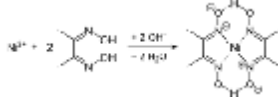
## Analitik Uygulamalar

- **Kantitatif Analiz**
- UV-Vis. spektroskopisi, kantitatif analiz için elverişli olan en yararlı ve en yaygın kullanılan araçlardan biridir.
- Spektrofotometrik ve fotometrik yöntemlerin önemli özellikleri şu hususları içerir:
  - Hem organik hem de inorganik sistemlere yaygın uygulanabilirlik,
  - $10^{-4} \text{ M}$ 'dan  $10^{-5} \text{ M}$ 'a kadar değişen tipik duyarlılık değerleri (bu sınır belirli modifikasyonlarla  $10^{-6} - 10^{-7} \text{ M}$ 'a kadar indirilebilir,
  - orta-derecede seçicilik,
  - iyi bir doğruluk (tipik olarak % 1 ila % 3 arasında bağlı belirsizlik değerlerine rastlanırsa da özel önlemlerle hatalar binde birkaç düzeyine indirilebilir),
  - veri toplama kolaylığı ve elverişliliği.



## Absorplamayan Türlerle İlgili Uygulamalar

- **Işın absorplamayan türler**, bazı organik ve inorganik ligandlarla kompleks vererek ultraviyole veya görünür bölgede kuvvetle ışın absorplayan ürünler oluştururlar.
- Çok sayıda **kompleksleştirici** madde, inorganik türlerin tayininde uygulama bulur. Bu alanda tipik inorganik reaktifler;
  - demir, kobalt ve molibden için **tiyosyanat** iyonu;
  - titan, vanadyum ve krom için **hidrojen peroksit**lin anyonu;
  - bismut, palladyum ve tellür için **iyodür** anyonudur.
- Daha da önem taşıyanlar, kationlarla kararlı, renkli kompleksler oluşturan organik **şelatlaştırmacılar**dır. Bunlara örnek, demir tayini için *o*-fenantrolin, nikel için dimetilglioksim, bakır için dietilditiyokarbamat ve kurşun için difenilditiyokarbazon gibi ligantlar verilebilir.



[https://en.wikipedia.org/wiki/FeCl3\\_3H2O#/media/File:FeCl3\\_3H2O.png](https://en.wikipedia.org/wiki/FeCl3_3H2O#/media/File:FeCl3_3H2O.png)



## Dalga Boyu Seçimi

- Normal olarak spektrofotometrik absorpsiyon ölçümleri, **bir absorpsiyon bandına karşı gelen bir dalga boyunda** yapılır, çünkü birim derişim başına absorpsiyon değeri 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

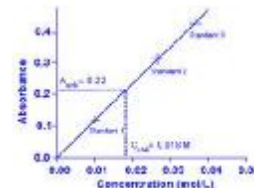
- Bir maddenin absorpsiyon spektrumunu etkileyen başlıca değişkenler **çözünümün cinsi, çözelti pH'sı, sıcaklık, elektrolit derişimi ve bozucu maddelerin varlığıdır**.
- Bu değişkenlerin etkileri bilinmelidir ve analiz koşulları öyle seçilmelidir ki, absorpsiyon, bunların büyüklüklerindeki ufak ve kontrol edilmeyen değişimlerden 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 safıktaki metanol emdirilmiş mercek silme kağıdıyla temizlenir. Kağıt bir hemostat ile tutulur: silme işlemi sonrası hücre yüzeylerindeki metanol buharlaştırılır.
- **Görünür bölgede cam, UV bölgede ise kuvars hücre kullanılır.**



<https://en.wikipedia.org/wiki/Cuvette>

## Absorbans ile Derişim Arasındaki Bağının Tayini

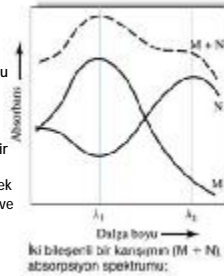
- Analize uygun koşullara karar verdikten sonra, numunelerden **beklenen derişim aralığını içine alacak biçimde** bir seri standart çözeltiden bir **kalibrasyon eğrisi** hazırlamak gerekir.
- Beer yasasına tam uygunluk varsayımıyla molar absorptiviteyi tayin etmek için tek bir standart kullanmak, ancak 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 absorpsiyonu, çözeltide var olan bileşenlerin bireysel absorpsiyonlarının toplamına eşittir.
- Söz konusu bileşenlerin spektrumları çıkışa bile, bu bağıntı yardımıyla bir karışımın bileşenlerinin her birinin kantitatif tayini mümkün olur.
- Yandaki şekilde verilen M ve N'nin spektrumları incelendiğinde, karışımın absorpsiyonunun sadece bir bileşenden ileri geldiği hiçbir dalga boyunun bulunmadığı görülecektir; şu halde M ya da N'nin tek bir ölçüm ile tayini imkansızdır. Ancak, karışımın  $\lambda'$  ve  $\lambda''$  olarak seçilen iki dalga boyundaki absorpsiyonları aşağıdaki gibi ifade edilebilir:

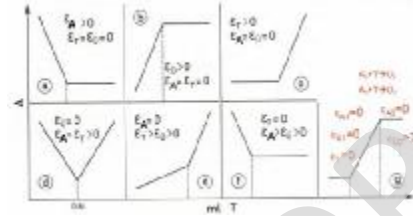


$$A' = \epsilon'_M \cdot C_M + \epsilon'_N \cdot C_N \quad \lambda' \text{ dalga boyunda}$$

$$A'' = \epsilon''_M \cdot C_M + \epsilon''_N \cdot C_N \quad \lambda'' \text{ dalga boyunda}$$

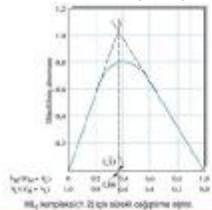
## Spektrofotometrik Titrasyonlar

- Daha seyreltik analit derişimlerinde, birden fazla ölçüm sonucunda kantitatif ölçümler yapılır. Tepkime tamlığının düşük olduğu çiftlerin titrasyonu için de uygundur.
- $A+T \rightarrow U$  tepkimesi için Analitin, Titrantın ve Ürünün spektrofotometrik olarak aktif olduğu yani absorpsiyon yaptığı durumlarda titrasyon yapılır ve Donum noktası belirlenir.



## Komplekslerin Spektrofotometrik incelenmesi

- Sürekli değişme yöntemi (Job Yöntemi)
- Spektrofotometrik ölçümlerle ışığı absorplayan bir geçiş metaliyonu kompleksindeki, metal/ligand oranı, yani kompleksin stokiometrisi 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 çözeltiye kompleksin absorpsiyonu ölçülür. Bu absorpsiyon 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 ML<sub>2</sub>, 0,25 ise ML<sub>3</sub>, 0,20 ise ML<sub>4</sub> kompleksi söz konusudur.

## Komplekslerin Spektrofotometrik incelenmesi

- Elde edilen grafikte, özellikle stokiometrik 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.
- Metal iyonu/ligand oranının bire eşit olduğu ML türü bir kompleks için elde edilen ve şekilde görülen türden bir egride herhangi bir mol kesri X değerinde ölçülen değeri ile doğru üzerinde bu noktaya karşı gelen teorik  $A_t$  değerinin oranı

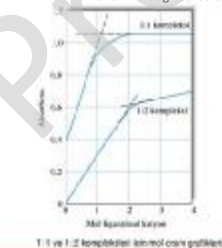
$$\frac{A_{\delta}}{A_t} = \frac{[ML]d}{C} \quad [ML]d = \frac{A_{\delta}}{Ad} C \quad [M]d = C_M - [ML]d$$

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

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

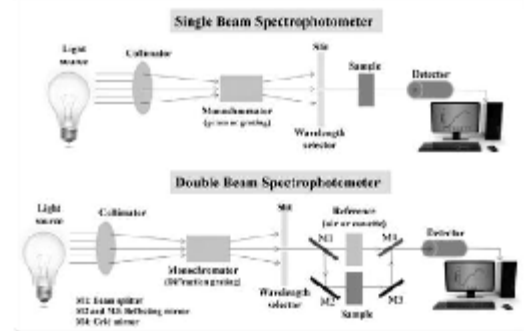
## Komplekslerin Spektrofotometrik incelenmesi

- Mol oranı yöntemi
- Bu yöntemde, ligand derişiminin değiştirildiği ve metal iyonu derişiminin sabit tutulduğu bir dizi çözelti hazırlanır. Bu çözeltilerin her biri ile ışığı sadece kompleksin absorplayacağı dalgaboyunda absorpsiyon ölçülür. Bu değerler  $C_L/C_M$  oranına karşı grafiğe geçirildiğinde şekilde görülen ve titrasyon grafiğine benzeyen bir grafik elde edilir. Bu egride doğrusal kısımlar birbirine doğru uzatılarak kesiştirilir.

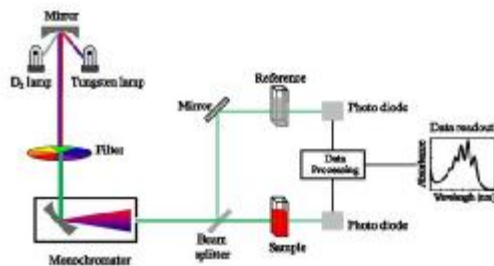


- Kesim noktasındaki  $C_L/C_M$  oranı kompleksin stokiometrik orana eşittir. Kesim noktası civarındaki bir derişimde ölçülen  $A_{\delta}$  değeri ile aynı derişim değerinde doğru üzerinde okunan teorik  $A_t$  değeri kullanılarak kompleksin kararlılık sabiti hesaplanır.

## Spektrometre Dizaynı



## Spektrometre Dizaynı

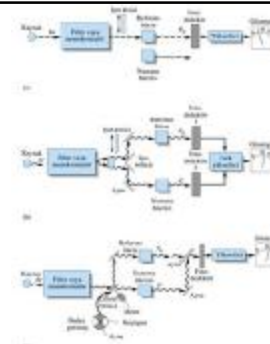


### Çift ışık yollu spektrometre

Ultraviolet-visible spectroscopy Source: <http://en.wikipedia.org/w/index.php?oldid=586021742>



## Spektrometre Dizaynı



Uzdevums: Iegādājoties šīs izstrādāsmas, jūs saņemsiet visu nepieciešamo, lai sāktu darbu. Iegādājoties šīs izstrādāsmas, jūs saņemsiet visu nepieciešamo, lai sāktu darbu. Iegādājoties šīs izstrādāsmas, jūs saņemsiet visu nepieciešamo, lai sāktu darbu.



## Spektrometre Dizaynı

- **Tek ışık yolu spektrotometreler** de aynı dalga boyunda çözümüye karşı ışık yolu kapatılarak sıfır geçirgenlik ayarı ve de ışık yolu açılarak %100 geçirgenlik ayarı yapılır. Aynı dalga boyunda analiti çözeltinin absorpsanı ölçülür.
- **Çift ışık yolu cihazlara** her dalga boyu için ayrı ayrı 0 ve 100 ayarları yapmak yerine, monokromatörden çıkan ışık eşit şiddette iki demete bölünerek birinin ölçülecek örneğe, diğèrinin çözünüm bulunduğ kaba gönderilmesini ölçüm süresi azaltır. Böylece ornekteki geçirgenlik değeri sürekli olarak çözünümüyle ile karışdırılmış olur.
- **İşık Kaynakları**
- UV ve GB de Deteryum, W, H<sub>2</sub>, Cıva buhar ve Xe lambası gibi sürekli ışık kaynakları kullanılır. Tungsten (W) lambası görünür ve yakın IR arasında ışık yayır. Elektrik akımı ile ısıtılan tungstenin yayılan ışık bir siyah cisim ısıması olup, 320 nm ile 3000 nm arasında bölgeyi kapsar. UV bölgede en çok kullanılan (180-380 nm) hidrojen ve deteryum elektrisel boşalım lambalarıdır. Düşük basınçta (5 mmHg) H<sub>2</sub> veya D<sub>2</sub> gazı içeren bu lambalarda 40 V luk doğru akım uygulamaları elektrisel boşalmı hızla eddiler. Xe ark lambası: 150-700 nm de ışık yayar. Cıva buhar lambası: her iki bölgede de ısıma yayar.
- **Monokromatörler**
- UV/GB de monokromatör olarak prizma veya optik ağı kullanılır.
- **Dedektörler**
- Dedektör olarak, fotoçöğaltıcı tüp veya fotovoltaitk tüp kullanılır.



## Kaynaklar

- Enstrümantal Analiz İlkeleri, Douglas A. Skoog, F. James Holler, Timothy A. Nieman, Bilim Yayınevi
- Enstrümantal Analiz Temel İlkeler, Prof. Dr. Bilsen Beşergil, Gazi Kitabevi
- Enstrümantal Analiz Ders Notları (Prof. Dr. Nuran Karacan, Prof. Dr. Mehmet Yaman, Doç. Dr. Gökçe Meray Gündoğdu)
- Moleküler Spektroskopi, Yavuz Korkmaz, <https://slideplayer.biz.tr/slide/11974740/>

