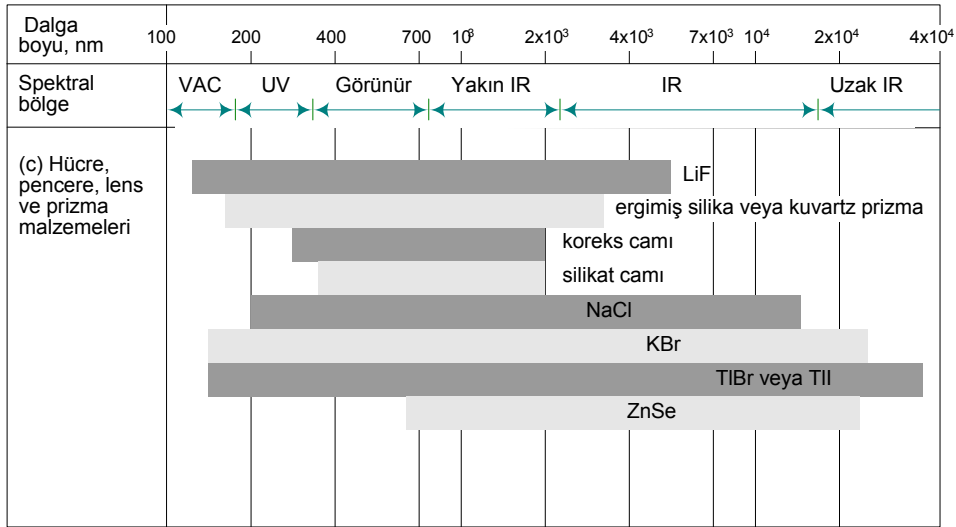


OPTİK SPEKTROSKOPİSİ CİHAZLARI ÖRNEK KAPLARI

Ref. Işın Kaynakları, Dalga Boyu Seçiciler, Örnek Kapları, Dedektörler

Emisyon spektroskopisi dışında, tüm spektroskopik uygulamalarda örnek kapları gereklidir. Monokromatörlerin optik elemanlarında olduğu gibi, örneğin konulduğu hücreler (veya küvetler) çalışılan spektral bölgede ışını geçirebilecek malzemelerden yapılmalıdır. UV bölgede (<350 nm) kuvarz veya ergitilmiş silika uygundur; bunların ikisi de görünür bölgede ve 3 μm 'ye kadar olan IR bölgede geçirendir. Silikat camları 350-2000 nm arasındaki bölgede kullanılabilir. Görünür bölgede plastik kaplar da uygundur. IR bölgede en çok kullanılan hücre malzemesi kristal sodyum klorürdür.

HÜCRE, PENCERE VE LENS MALZEMELERİ



http://www2.fiu.edu/~cai/index_files/Chapter%207%20Components%20of%20Optical%20Instruments.ppt

Hücre, pencere, lens ve prizma malzemeleri

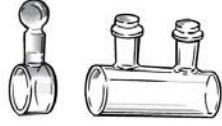
Ultraviyole ve Görünür Bölge Hücreleri

En iyi hücreler, pencereleri ışın demetine tam dik (normal) konumda olan hücrelerdir; bu durumda, yansıma kayıpları minimumdur.

Ultraviyole ve görünür bölgede kullanılan hücreler çoğunlukla 1 cm uzunluğundadır (ışık yolu). 0.1-10 cm yol uzunluğunda hücreler de vardır. 1 cm'lik hücrelerin yol uzunlukları geçirgen bölücülerle (spacer) 0.1 cm ye kadar düşürülebilir.



standart hücre
1 cm yol uzunluğu



silindirik hücreler



mikro hücreler



5 mm yol
uzunluğu



1 mm yol
uzunluğu



20 mm yol
uzunluğu



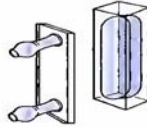
örnek akışlı



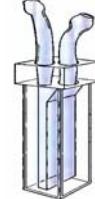
termal



yarı mikro akışlı



sökülebilir akışlı

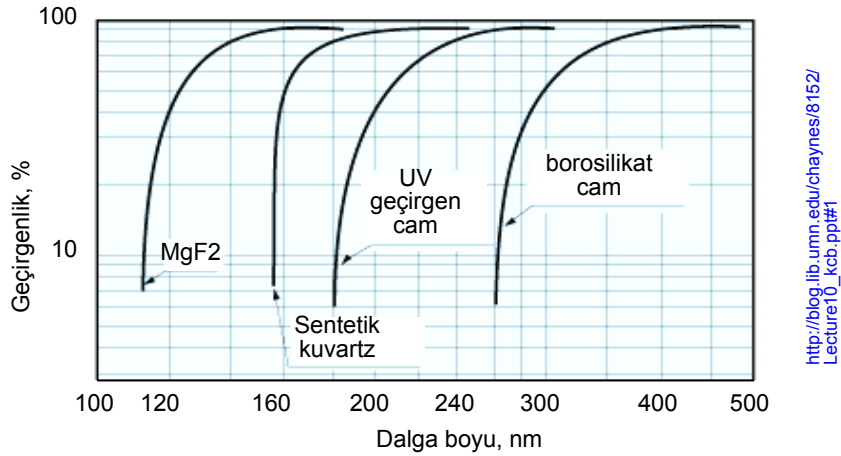
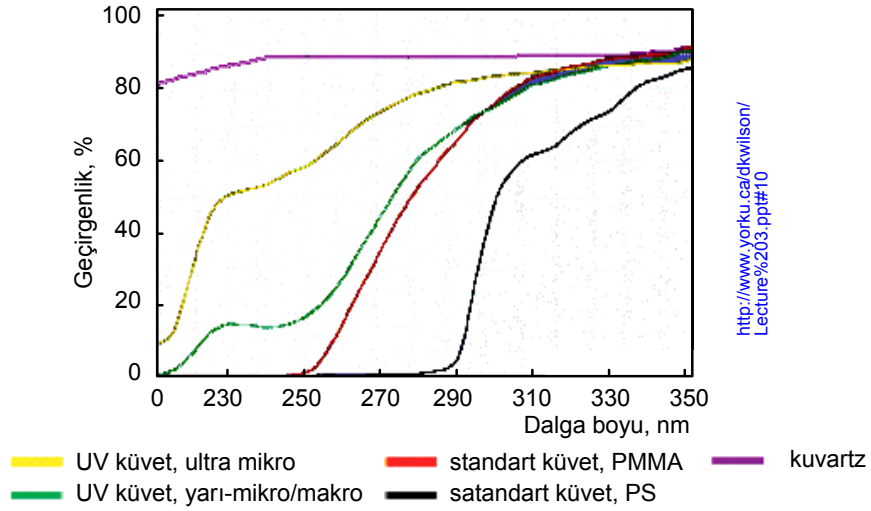


örnek alma

http://www.sussex.ac.uk/Users/qc25/teaching/QCanalytic2_files/QCanalytic2.ppt

UV-görünür bölgede kullanılan bazı tipik hücre tipleri

Ultraviyole ve görünür bölgelerde silindirik hücreler kullanılması daha ekonomiktir. Bu durumda, çalışma süresince hücrenin yerleşme konumu ışın demetine göre aynı olmalıdır; aksi halde yol uzunluğunun değişmesi ve eğri yüzeylerdeki yansıma kayıpları önemli hatalara yol açar.



Bazı hücre malzemelerinin yaklaşık geçirgenlik karakteristikleri

Hücre pencerelerinin parmak izleri, gres veya diğer kalıntılarla kirlenmesi geçirgenlik özellikleri değiştirir. Bu nedenle hücreler çok iyi temizlenmeli, pencere yüzeylerin dokunulmamalıdır. Kıyaslamalı hücreler asla bir etüv veya alev üzerinde kurutulmamalıdır; fiziksel olarak bozulur veya yol uzunluğu değişir. Hücreler, bir absorpsiyon çözültisiyle birbirine karşı kalibre edilmelidir.

Tüm hücrelerde ufak tefek kusurlar vardır. Bu nedenle, kaynakla hücrenin değişik kısımlarının yüz yüze gelmesiyle farklı yansıma ve saçılma kayıpları olur; ölçülen transmisyonda da bu farka uygun değişikliklerin olması kaçınılmazdır. Yüksek kaliteli hücrelerde bu tip kusurlar en düşük düzeydedir. Hücrelerin çizilmiş ve kirliliği halinde geçirgenliğin hücrenin durumuna olan bağımlılığı önemli derecede artar.

Doğru bir spektrofotometrik analizde iyi-kaliteli ve aynı özelliklerde hücrelere gereksinim vardır. Hücreler, zamanla özelliğinin bozulup bozulmadığını (aşınma, çizikler oluşması gibi) test etmek için birbirine karşı kalibre edilir. Önemli bir konu da hücreleri yıkama ve kurutmada uygun bir teknik kullanılmasıdır. Örneğin, mercekle temizlemede kullanılacak kalitede bir kağıt parçası spektroskopik saflıkta metanol ile ıslatılır, hücrenin dış kısımları silinir ve yüzeyde kalan metanolün buharlaşması beklenir.

İnfared Bölge Hücreleri

Ultraviyole ve görünür spektra optimum aralıklardaki absorbans ölçmeleri ya konsantrasyon veya hücre uzunluğunun ayarlanmasıyla saptanır. Bu yaklaşım infrared spektroskopisi için genel değildir, çünkü tüm infrared bölgede geçirgen olan solvent bulmak olanaksızdır. Bu nedenle, molar absorbtivite ölçümünün zor olduğu sıvı ve katı örnekler için özel örnek hazırlama teknikleri uygulanmalı ve özel hücreler kullanılmalıdır.

a. Gaz Örnekler

Kaynama noktası düşük olan bir sıvı veya bir gazın spektrumu, havası boşaltılmış bir hücre içinde (sıvı ise gazlaştırılarak) alınır. Bu amaçla hazırlanmış ışık yolu uzunluğu bir kaç santimetreden bir kaç metreye kadar değişen hücreler vardır. Daha uzun ışık yolu gerektiğinde kompakt hücreler kullanılır; bunlarda iç yüzeylerde yansıyan ışın defalarca geçtikten sonra hücreyi terk eder.



yol uzunluğu kısa bir gaz hücresi



ısıtılabilen bir gaz hücresi

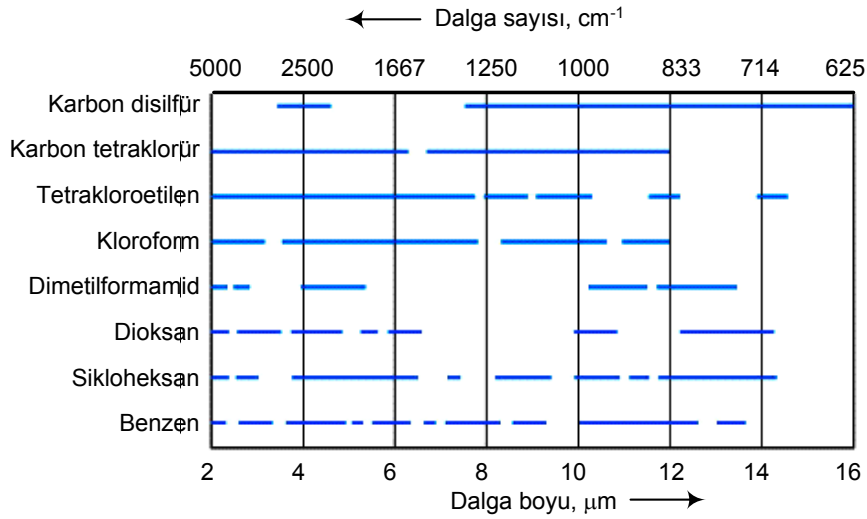
<http://www.piketech.com/files/pdfs/HeatedGasPDS611.pdf>

b. Çözeltiler

Solventler

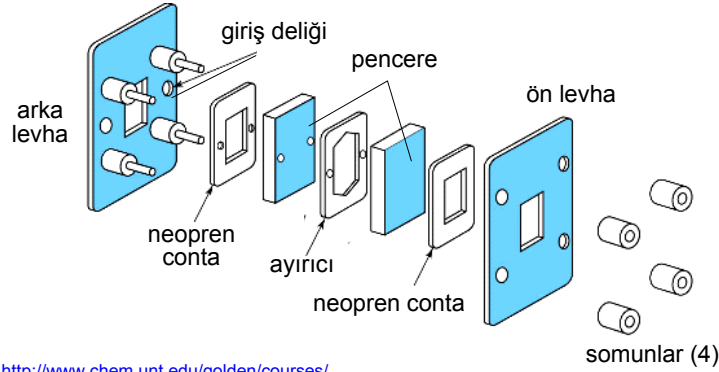
Organik bileşiklerin infrared çalışmalarında çok kullanılan bazı solventler aşağıdaki şekilde verilmiştir; görüldü gibi, tüm orta-infrared bölgede geçirgen olan tek bir solvent yoktur.

Su ve alkoller solvent olarak kullanılmazlar veya çok nadiren kullanılırlar. Nedeni, bu solventlerin hem kuvvetli absorblayıcı olmaları, hem de (daha çok) hücre pencereleri alkali metal halojenlere kuvvetle etki ederek malzemeyi bozmalarıdır. Hücreleri korumak solventlerin kullanılmadan önce kurutulmuş olmasına çok dikkat etmek gerekir.



Hücreler

Solventlerin absorblama eğilimleri nedeniyle IR hücreler, UV ve görünür bölgede kullanılan hücrelere kıyasla çok daha dardır (0.1-1 mm). IR bölgede, örnek konsantrasyonu %0.1-10 aralığındadır. Bazı hücreler, kalınlığı farklı contalar kullanılarak değişik kalınlıkta monte edilebilirler. Ayrıca sabit kalınlıkta hücreler de vardır; bunlar şırınga ile doldurulur, vakum yoluyla boşaltılır ve temizlenir.



<http://www.chem.unt.edu/golden/courses/Lecture%2012%20IR%20Instr%202011.ppt#16>

Sıvı örnekler için kullanılan açılabilir bir hücrenin görünümü; teflon contalar 0.015-1 mm aralığında olabilir

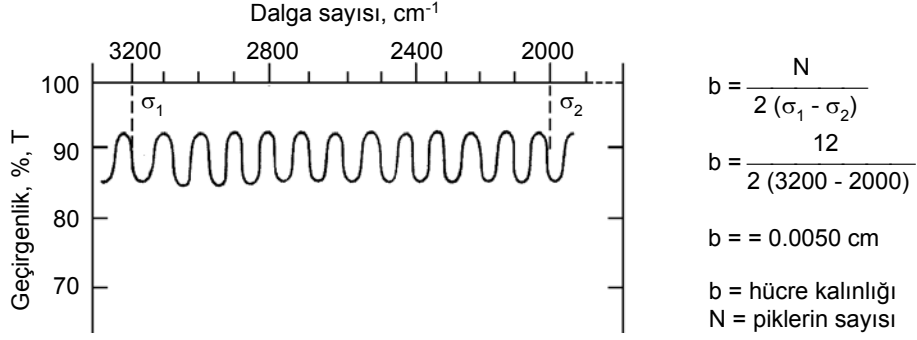
Sodyum klorür pencereler çok kullanılan hücre malzemeleridir; bunlar kuvvetli nem çektiklerinden titiz çalışmalarda bile zamanla yüzeylerinin düzgünlüğü ve şeffaflığı bozulur. Bozulan pencereler özel bir toz ile parlatılarak eski haline getirilebilir.

Dar bir IR hücrenin kalınlığı, boş hücrenin havaya (referans) karşı geçirgenliği ölçülerek saptanır. Hücrenin iki duvarından yansıyan ışın, geçen ışına etki ederek girişim bandları verir. Hücrenin kalınlığı (b) aşağıdaki eşitlikten cm cinsinden hesaplanır. N, σ_1 ve σ_2 dalga sayıları arasında bulunan piklerin sayısıdır.

$$b = \frac{N}{2(\sigma_1 - \sigma_2)}$$

Hücrede bir sıvı olduğu zaman girişim bandları görülmez, çünkü çoğu sıvıların

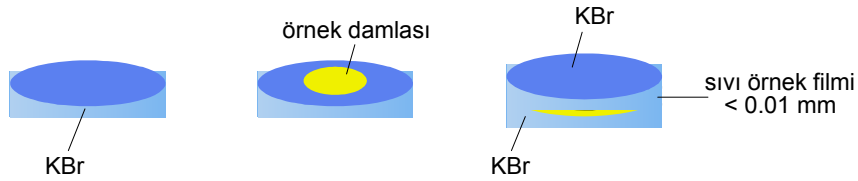
refraktif indeksleri pencere malzemesinin refraktif indeksine yakındır; böylece yansıma olayı çok azalır veya hiç olmaz.



Hücre kalınlığının boş bir hücreden elde edilen girişim bandlarından saptanması

c. Saf Sıvılar

Örnek çok az miktarda ise veya uygun bir solvent bulunamamışsa, örneğin (sıvı) saf halde spektrumu alınır. Bu gibi hallerde iyi bir spektra elde edebilmek için örnek sıvının çok ince bir film tabakası oluşturması gerekir, yani hücre çok ince olmalıdır. Bunun için hücre penceresinin biri üzerine bir damla örnek konur ve diğer pencere onun üzerine kapatılarak 0.01 mm den daha ince bir sıvı filmi oluşacak şekilde sıkıştırılır, sonra üst contalar takılarak hücre monte edilir. Bu yöntemle kantitatif amaçlı örnekler hazırlanamaz, fakat kalitatif tanımlamalarda, ortamda solvent bulunmadığından saf sıvının spektrumunun alınması bakımından çok önemlidir.



KBr hücre penceresiyle örnek hazırlama

d. Katı Örnekler

IR geçirgenliği olan solventlerde çözünmeyen katı maddeler, absorpsiyon yapmayan bir ortamda dağıtılarak "mull" denilen iki-fazlı bir karışım hazırlanır. Yeterli bir spektra elde edilebilmesi için dağıtılan katı taneciklerin büyüklükleri IR ışının dalga boyundan küçük olmalıdır; bu koşul sağlanmazsa ışının çoğu saçılma ile kaybolur.

Katı örnek hazırlamada iki teknik kullanılır. Birincisinde, ince öğütölmüş (tane büyüklüğu < 2 µm) 2-5 mg örnek bir-iki damla ağır bir hidrokarbon (Nujol) içinde tekrar ezilir. Hidrokarbon bantları spektrumu engelliyorsa, Fluorolub gibi halojenli bir polimer kullanılabilir. Her iki halde de elde edilen mull iki pencere arasına konularak ince bir film oluşturulur ve spektrumu çekilir.

İkinci teknikte, iyice öğütölmüş katı örnekten bir mg veya daha az bir miktar alınarak 100 mg katı toz potasyum bromür ile güzelce karıştırılır. Karıştırma en iyi, bu amaçla dizayn edilmiş, küçük bir bilyalı karıştırıcıda yapılır. Karışım özel bir kalıba konularak bir preste, 10000-15000 psi basınç altında sıkıştırılarak şeffaf bir disk haline dönüştürölür. Basınç uygulamadan önce kalıp vakuma bağlanarak maddenin bulunduğu haznede sıkışan havanın atılmasıyla daha temiz örnekler elde edilebilir. Basınç kaldırılarak örnek diski alınır ve özel tutucuya konularak spektrumu çekilir. Spektroda absorblanmış nem nedeniyle 2.9 µm ve 6.1 µm (3400 cm⁻¹ ve 1600 cm⁻¹) de bantlar görölabilir.

Mineraller, kauçuklar, plastikler ve polimerik maddeler için kolay bir örnek hazırlama yöntemi de elmas hücrelerinin kullanılmasıdır. Elmas hücre, bir basınçla sıkıştırma hücresidir. Örnek elmas pencereler arasına konulur ve vidalarla sıkıştırılır; ideal geçirgenlik kalınlığına gelinceye kadar sıkıştırma işlemine devam edilir.



Elmas sıkıştırmalı hücre



KBr pellet pellet hazırlama presi

Bazı Örnek Tutucu Tipleri



tüm yuvarlak örnekler için evrensel tip



1, 3, 7, ve 13 mm KBr pelletler için uygun bir tip



film örnekler için uygun bir tip



sıvı örnekler ve pelletler için uygun bir tip



sıvı örnekler için sökülebilir bir tutucu tipi

<http://www.sijapan-usa.com/Products/AccessoriesforSpectroscopy/tabid/166/Default.aspx>

Bazı örnek sıkıştırma ve örnek tutucu tipleri

Raman ve İnfared Spektroskopisi Örnek Hazırlama Tekniklerinin Kıyaslaması

Örnek hazırlama yöntemi bakımında Raman spektroskopisi IR'den daha avantajlıdır; Ramanda cam hücreler kullanılabilir, oysa IR'de kolay kırılabilen ve havadan etkilenecek bozulan kristal halidlerin kullanılma zorunluluğu vardır.

Ramanda, çözünürlüğü sınırlı olan maddeler ince toz halinde ezilir ve bir tarafı açık bir çukurluk içine konularak analiz edilebilir. Polimerler ise herhangi bir ön işlem yapılmadan doğrudan analize alınabilir; oysa, bu tip örneklerin IR çalışmalarında polimerin analizden önce film veya kalıp halinde standart bir şekilde hazırlanması gerekir.

İki yöntemdeki önemli bir diğer farklılık da suyun durumudur; suyun Raman ışını ile saçılması çok zayıf, IR absorpsiyonu ise çok kuvvetlidir. Bu özellik Raman çalışmalarda sulu çözeltilerin kullanılmasına olanak verir. Özellikle biyolojik sistemlerde, organik maddelerde, ve suyla kirlenme sorunlarında Raman yöntemi avantajlıdır.

Kolloidal veya asılı tanecikler içeren sıvı örnekler lazer ışınını saçarak Raman etkisinin gözlenmesini engeller. Bu tip çözeltilerin Raman spektrumunun alınmasından önce katı maddelerden temizlenmesi gerekir.

Yararlanılan Kaynaklar

Principles of Instrumental Analysis, D.A.Skoog, D.M. West, II. Ed. 1981