

IR ABSORBSİYON SPEKTROSKOPİSİ; CİHAZLAR

Ref. Enstrümantal Analiz, IR Teorisi, FTIR, IR Uygulamalar

IR absorbsiyon cihazları birkaç grup altında toplanabilir.

1. Dispersiv (Dağıtım) Spektrometreler: Gratinglere, prizmalara, veya girişim kamalarına dayanan dağıtım spektrofotometrelerdir; bunlar esas olarak kalitatif çalışmalarda kullanılır.
2. Fourier Transform Spektrometreler: İnterferometrik çoklu cihazlar Fourier transform (FTIR) sistemiyle çalışır.
3. Nondispersiv (Dağıtmaz) Fotometreler (filtre veya Gaz): Bu tipler, çeşitli bileşiklerin kantitatif analizleri için geliştirilmiş cihazlardır.
4. Özel Sistemler

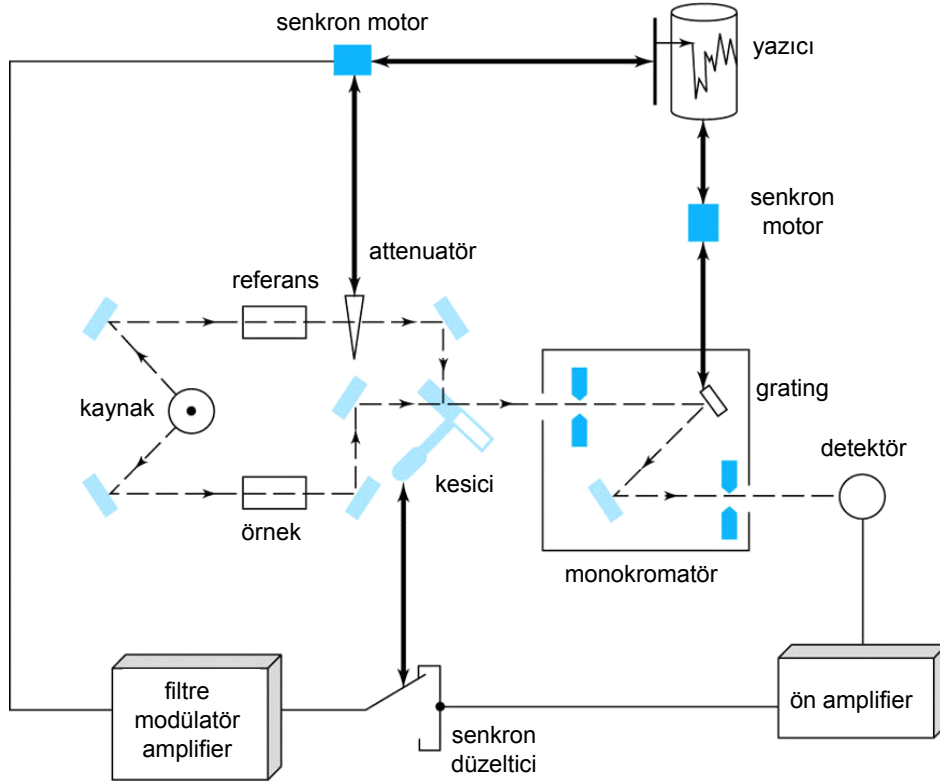
1. Dağıtım (Dispersif) Cihazlar

İnfrared spektrumda çok sayıda pik bulunması nedeniyle kalitatif çalışmalarda kaydedicili ve dolayısıyla çift ışınli cihazlar kullanılır. Çift ışın yollu cihazların kaynak ve dedektör dizaynında, tek ışınli sistemlerde olduğu kadar yüksek hassasiyete gereksinim yoktur. Işın sisteminin çift oluşu, infrared ışın enerjisinin zayıf, kaynak ve dedektörlerin kararlılığının düşük, ve sinyal yükselticisinin büyük olması nedenleriyle önemli bir özelliktir.

Dağıtım İnfrared spektrofotometrelerin hepsinde, kaynaktan çıkan ışını düzenleyici (modüle edici) düşük frekanslı (5-13 devir/dak) bir chopper (kesici) bulunur. Bu özellik, dedektörün kaynaktan gelen sinyali diğer ışınlardan oluşan sinyallerden ayırmasını sağlar; bunlar, örneğin, dedektörün etrafında bulunan çeşitli kısımlardan infrared emisyonla oluşan ışınların neden olduğu sinyallerdir. Algılama zamanı yavaş olan infrared dedektörler chopper hızının düşük olmasını gerektirir. İnfrared cihazlarda çoğunlukla bir tarak veya absorblayıcı bir kama bulunur ve null metre şeklinde çalışır.

Değişik dalga boyu aralıklarında çalışan çok sayıda (bir kaç düzine) cihaz vardır. Bunların optik sistem dizaynları, ultraviyole-görünür spektrofotometrelerden önemli farklılıklar göstermez, tek fark IR spektrofotometrelerde örnek ve referans bölmelerinin kaynak ile monokromatör arasında bulunmasıdır. Böylece örnek, referans ve hücreden saptırılan monokromatör ile uzaklaştırılması sağlanır. Ultraviyole-görünür spektroskopide ise bu kaynaklardan oluşan sapmış ışının önemi yoktur. Bunlarda örnek, monokromatör ile dedektör arasında bulunur, böylece örneğin ultraviyole kaynaktan çıkan her dalga boyundaki ışınla karşılaşarak fotokimyasal bozunması önlenmiş olur.

Tipik bir infrared spektrofotometrenin bölümleri aşağıdaki şekilde şematik olarak gösterilmiştir. Cihazın bölümleri üç tip sistemle birbirine bağlanmıştır: Kesik çizgilerle gösterilen ışın bağlantısı, kalın çizgilerle gösterilen mekanik bağlantı, ve açık çizgilerle gösterilen elektriksel bağlantı.



Çift ışınlı bir spektrofotometrenin şematik diyagramı

Kaynaklan çıkan ışın ikiye ayrılır, yarısı örnek-hücreyi diğer yarısı da referans-hücreyi bölmelerine gider. Referans hücreden çıkan ışın zayıflatıcıdan (attenuatör) geçerek choppere gelir. Chopperde motorla döndürülen bir disk vardır, referans ışın yansıtılarak, örnek ışın ise geçirilerek monokromatöre gönderilirler. Monokromatörde bir prizma veya gratinge gelen ışınlar ayrılır ve sıra ile bir dedektöre yollanır, dedektör bunları elektrik akımına çevirir. Sinyaller yükseltilir ve bir ayarlayıcıya (senkron rektifier) gelir. Ayarlayıcı ile chopper arasında mekanik veya elektriksel bağlantı vardır, bununla chopperden çıkan ışının ayarlayıcıyı kontrol etmesi sağlanmıştır. Eğer iki ışının gücü birbirine eşitse ayarlayıcıdan çıkan sinyal doğru akımı değiştirmez. Işınların güçleri farklı ise akım değişir veya oluşur; polaritesini daha şiddetli olan ışın saptar. Ayarlayıcıda oluşan akım filtreden geçirilir, tekrar yükseltilir ve bir senkron motara gönderilir; motor gelen akımın polaritesine göre yönünü saptayarak döner. Senkron motor mekanik olarak attenuatör ve kaydedicinin kalem yürütücüsüne bağlanmıştır, böylece her ikisi de sıfır ayarını (null) yapacak şekilde hareket eder. İkinci bir senkron motor da kağıdı yürüterek dalga boyunu değiştirir. Dalga boyu ve slit mekanizması arasında bulunan mekanik bir bağlantı ile slit genişliği değiştirilerek dedektöre gelen ışının gücü sabit tutulur.

Cihazın Otomatikleştirilmesi

İnfrared spektrofotometreler ölçümleri otomatik hale getiren mikroprosesörler (mikro işlemci) bulunur. Kısmen ucuz olan cihazlarda otomatiklik, slit programlayıcı, yazıcı-zaman ayarlayıcı, frekans skalasını kontrol eden kalibrasyon sistemleri ve pikleri büyütebilen verim ayarlayıcı mekanizmalarla sağlanır. Çok gelişmiş cihazlarda ise normal kaydedici parametrelerin verilmesi, standart dışı parametrelerin çıkarılması, spektrumda bulunan piklerin anlamlarının saptanması ve spektrumların daha sonraki spektrumlarla kıyaslanması için bilgisayarda toplanması işlemleri, çeşitli düğmelerle kontrol edilebilir duruma getirilmiştir.

Bilgisayar Arama Sistemi

Bilgisayar arama sistemi (floppy disk veri depolama sistemi gibi) spektrofotometreye bağlı olarak çalışır. Spektral veriler, örneğin absorpsiyon piklerinin tanımlanmasında kullanılır. Bunun için elde edilen örnek spektrumdaki pik profili, bilgisayar belleğinde bulunan saf bileşiklerin profilleri ile kıyaslanır. Bu ci-

hazların belleklerinde çok sayıda standart bulunur (örneğin, bir firmanın 2000, bir diğèrinin 4800 bileşigi içeren bellek sistemleri vardır).

1980 yılında Sadtler Standart Infrared Collection ve Sadtler Commercial Infrared Collection'lar yazılım paketleri haline getirilmiştir. Birincisinde 65000, ikincisinde 35000 infrared veri bulunur. Fourier transform cihazı üretilen firmaların çoğu bu yazılımları cihazlarının bilgisayarlarına koyarak yaklaşık 100000 bileşigi içeren bir kütüphane oluşturmaktadırlar.

Sadtler algoritması bir arama sistemidir; bunda, bilinmeyen bir bileşigin önce en şiddetli absorbsiyon pikinin yerleşimi kodlanır, sonra 4000-2100 cm^{-1} arası 200 cm^{-1} genişlikte 10 bölgeye ayrılarak her bir ilave kuvvetli bandın ($T < 60\%$) konumu kodlanır. Son olarak 2100-400 cm^{-1} aralığı 100 cm^{-1} lik 17 bölgeye ayrılarak bulunan pikler benzer şekilde kodlanır.

Cihazın kütüphanesindeki 100000 bileşik de aynı mantıkla kodlanmıştır. Örnekteki en şiddetli bandın konumu, kütüphanedeki verilerden sadece aynı konum ve benzer şiddetteki bandların bulunduğu kıyaslama bileşiklerini organize eder. Bu işlem çok hızlı yapılır ve çok kısa bir zaman içinde kıyaslama bileşiklerini içeren bir liste çıkar. Bu yöntemle 25000 bileşigin bulunduğu bir kütüphanedeki arama yaklaşık 40 saniyede tamamlanır. Çıkış Sadtler şebeke terimleriyle verilir. Sonra bu terimlere göre Sadtler'in mikrofilm (veya benzeri) kütüphanesinden seçilen spektrumun tamamı görüntülenir.

Referans spektrumun bir bilgisayar-uyumlu okuyucu/kaydedicide depolanabildiği sistemler de vardır. Bunlarda arama işlemini bilgisayar yapar ve bulduğu spektrumunu kıyaslama yapılması için ekrana getirir.

2. Fourier Transform Cihazları

Ticari Fourier transform infrared cihazlar iki tiptir. Birincisi ve en çok kullanılan Michelson interferometreye dayanır (Bak. [Fourier Transform Spektrometreler](#))

Diğeri "hareketli kama interferometre" dir; bunda periyodik yol farkı, hareketli bir ayna yerine, bir tarama kamasının devinimi ile yaratılır. Bu sistem sadece Michelson dizaynı ile yorumlanabilir.

Ayrıca, Fourier transform yönteminin uygulandığı fotoakustik infrared cihazlar da vardır. Fotokaustik ölçmeler orta infrared bölgede kalitatif çalışmalarda kullanılabi-

lır; ultraviyole ve görünür bölge spektral çalışmalarında olduğu gibi, ışığı saçma özelliği nedeniyle sıradan yöntemlerle analizlenemeyen katı ve sıvı örneklere uygulanır. Ayrıca, bir karışımın ince-tabaka ve yüksek-performans sıvı kromatografisi ile ayrılan bileşenlerini tanımlamada da uygun bir yöntemdir. Bu tür çalışmaların çoğu, sinyal/gürültü özellikleri yüksek olan Fourier transform cihazlarla yapılır.

Fotoakustik infrared spektroskopi atmosferdeki gaz kirliliklerini izlemekte de kullanılmaktadır. Bu tip izleyicilerde bir fotoakustik hücre ile bağlantılı ayarlanabilir bir karbon dioksit lazer kaynağı bulunur. Böyle bir analizörle 5 dakikada 10 ayrı cins gaz 1ppb hassasiyetle tayin edilebilmektedir.

Fotoakustik hücreler Fourier transform cihazlarının aksesuarları olarak satılmaktadır.

3. Dağıtmasız Cihazlar; Fotometreler (Filtre veya Gaz)

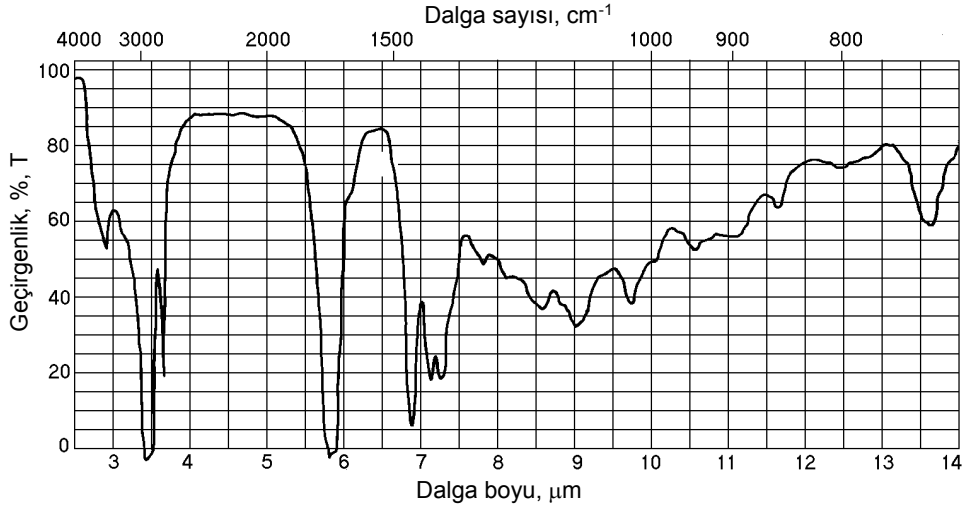
Kantitatif çalışmalarda, dağıtımali çift ışın yollu spektrofotometrelerin tek-ışınli olanlara kıyasla iki dezavantajı vardır:

1. Çift-ışınli cihazın elektronik ve anahtar sistemleri çok karışiktır ve bu nedenle de çok gürültülüdür.
2. %0 geçirgenlik kalibrasyonunda ve düşük-geçirgenlik ölçümlerinde, optik sıfırlama dizaynından kaynaklanan hataların olabilmesidir.

Böyle bir cihazda %0 geçirgenlik ayarı şöyle yapılır: Örnek ışını bloke edilerek dedektöre gitmesi önlenir, sonra referans ışın attenuatörü, referans ışının gücü sıfır oluncaya kadar döndürülür. Bu koşullarda dedektöre hiç enerji gitmez ve gerçek sıfır noktası saptanır. Uygulamada, örnek ışının şiddeti, yolu üzerine konulan ayarlanabilir bir kapak ile yavaş yavaş azaltılır; böylece, yazıcı kalemin sıfır noktasından taşması önlenerek daha doğru bir kalibrasyon yapılabilir.

Aşağıda verilen spektrumda kaydedicili bir cihazda, sıfır veya düşük geçirgenliklerde sıfır noktasından taşma eğilimi açıkça görülmektedir; nedeni yine optik sıfırlama sisteminin dizaynıdır. Düşük geçirgenliklerde sıfır noktasındaki düzensizlikten oluşan kaçınılmaz küçük hatalar kalitatif çalışmalarda önemli değildir, çünkü ölçülen geçirgenlikler % 5-10'dan daha yüksek değerlerde olur.

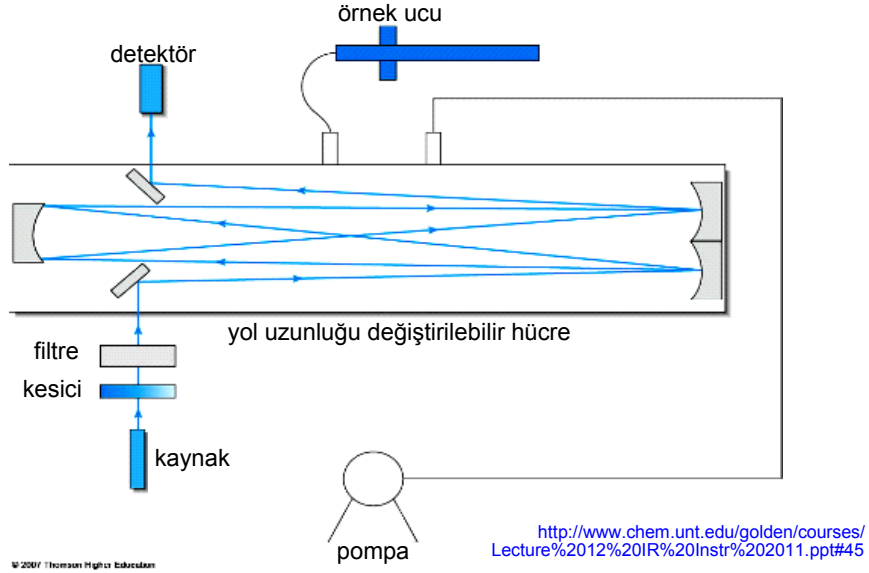
Tipik IR kaydedicili spektrofotometrelerdeki bu olumsuz özellikler nedeniyle, kantitatif çalışmalar için basit tek-ışınlı cihazlar geliştirilmiştir. Bunlardan bazıları basit filtreli fotometreler veya ayırmasız fotometrelerdir; bazıları ise ayırıcı element olarak filtre kamaları bulunan spektrofotometrelerdir



1. Filtreli Fotometreler

Şekilde atmosferdeki çeşitli organik maddelerin kantitatif analizlerini yapabilecek şekilde dizayn edilmiş olan taşınabilir bir infrared filtreli fotometre görülmektedir. Kaynak nikrom tel-sarımlı seramik bir çubuk, transduser piroelektrik bir dedektördür. Geçirgenlikleri 3-14 μm (3000-750 cm⁻¹) aralığında olan ve her biri özel bir bileşik için hazırlanmış filtreleri vardır. Filtreler değiştirilebilir özelliktedirler.

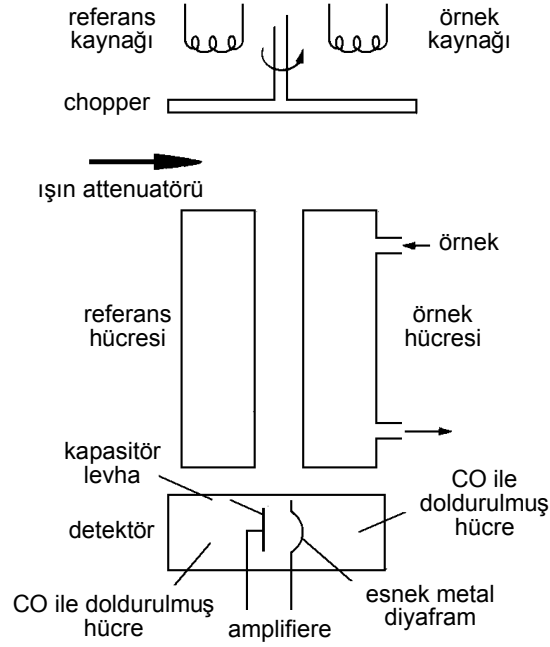
Gaz örnek hücreye bataryayla çalışan bir pompa ile konur. Hücrenin kalınlığı, yani ışının geçtiği yol şekilde görüldüğü gibi 0.5 m dir; bir seri yansıtıcı ayna (şekilde gösterilmemiştir) ile bu yol 1.5 m'lik artışlarla 20 m ye çıkarılır. Bu özellik cihazın konsantrasyon aralığını genişletir. Böyle bir fotometre akrilonitril, klorlu hidrokarbonlar, karbon monoksit, fosgen ve hidrojen siyanür gibi maddeleri on milyonda bir kaç kısma kadar tayin edebilir.



Gaz analizi yapabilecek şekilde dizayn edilmiş dağıtmasız bir infrared fotometre

2. Filtresiz Fotometreler

Dağıtmasız fotometreler dalga boyu sınırlaması olmayan ve gaz akışlarında tek bir maddenin izlenmesinde kullanılan cihazlardır. Şekilde, bir gaz karışımı içindeki karbon monoksitin tayininde kullanılan tipik bir dağıtmasız fotometre görülmektedir. Referans hücre, absorblayıcı özelliği olmayan bir gaz ile doldurulmuş kapalı bir kaptır; şekilde görüldüğü gibi örnek, diğerine benzer uzunlukta ikinci bir hücreden akar. Chopperin kanatları, birbirinin aynı olan kaynaklardan gelen ışınları 5 devir/saniye hızla ayıracak şekilde yerleştirilmiştir. Dedektör hücresinin her iki bölmesine de analiz edilecek gaz (burada karbon monoksit) doldurulur. Bölmeler birbirinden ince ve esnek bir metal diyafram ile ayrılır; bu diyafram kondansatörün bir ucu olarak çalışır, ikinci uç dedektörün sol bölümüne yerleştirilmiştir.



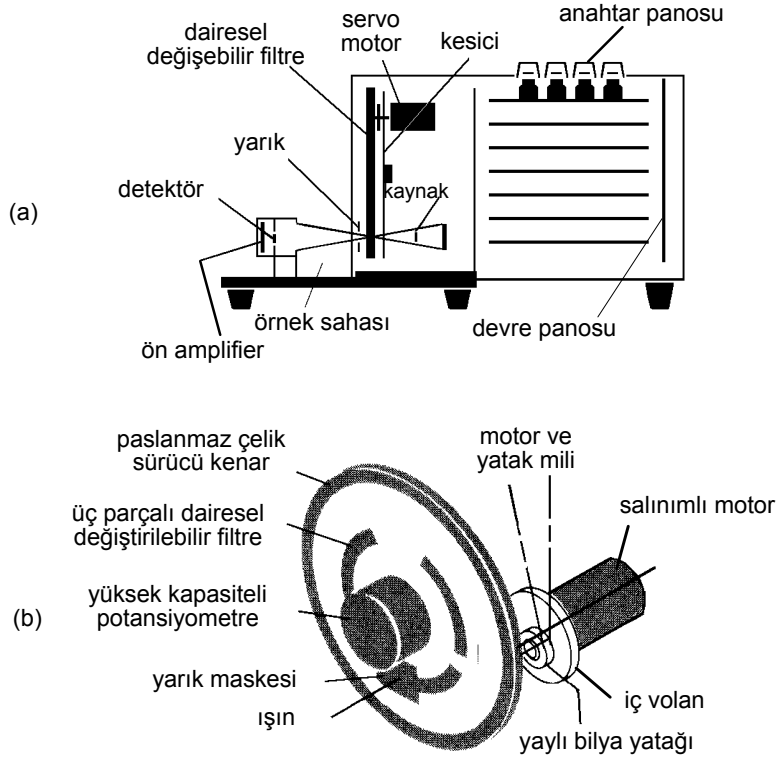
Karbon monoksit izlemede kullanılan ayırmıcsız bir infrared fotometre

Örnek hücresinde karbon monoksit yokken iki kaynaktan gelen infrared ışın ile dedektörün her iki bölmesi de eşit olarak ısıtılır. Örnekte karbon monoksit varsa sağ taraftaki ışın kısmen zayıflar ve karşısında bulunan dedektör değerine göre bir miktar soğur; bunun sonucu olarak diyafram sağ tarafa doğru bombeleşir ve kondansatörün kapasitansı değişir. Kapasitans değişikliği amplifiyer sistemi tarafından algılanır ve buradan çıkan sinyal bir servo motoru döndürür. Motor, ışın attenuatörünü referans ışın yolu üzerinde hareket ettirerek iki bölmenin sıcaklıkları tekrar aynı olacak şekilde ayarlar. Böylece cihaz sıfır-ayarlı bir sistem olarak çalışır. Chopper dinamik, alternatif akım tipinde sinyal oluşmasını sağlar, çünkü alternatif bir akımda elektrik sistemi algılaması, yavaş bir doğru akıma kıyasla daha kararlıdır.

Dedektör gazının ısınması sadece örnekteki CO'in, spektrumun dar bir aralığındaki ışını absorblamasından ileri geldiğinden cihazın seçiciliği çok yüksektir. Bu tip bir cihaz IR ışın absorblayan herhangi bir gaza adapte edilebilir.

3. Kantitatif Analizlerde Otomatik Cihazlar

Şekilde kantitatif analizde kullanılan bilgisayar-kontrollü bir cihazın şematik diagramı görülmektedir. Dispersiyon elemanında üç filtre kaması bulunur ve üç daire parçası halinde yerleştirilmiştir (Şekil-b). Motor döner ve potansiyometrik kontrolle, $4000-690\text{ cm}^{-1}$ ($2.5-14.5\ \mu\text{m}$) arasındaki bölgede (0.4 cm^{-1} doğrulukla) dalga boyu seçiminin bilgisayarla, süratli bir şekilde yapılması sağlanır. Kaynak ve dedektör filtreli fotometrelerde olduğu gibidir; burada bir ışın chopperi kullanılır. Örnek sahası katı, sıvı, ve gaz örnekler konulabilecek şekilde ayarlanabilir. Cihaz farklı dalga boylarında absorbands yapabilen çok bileşenli örneklerin analizini yapabilecek ve her bir maddenin konsantrasyonunu hesaplayacak şekilde programlanabilir.



Kantitatif analizde kullanılan bir infrared cihaz; (a) cihazın şematik görünümü, (b) dairesel, değişken filtre tekerlek

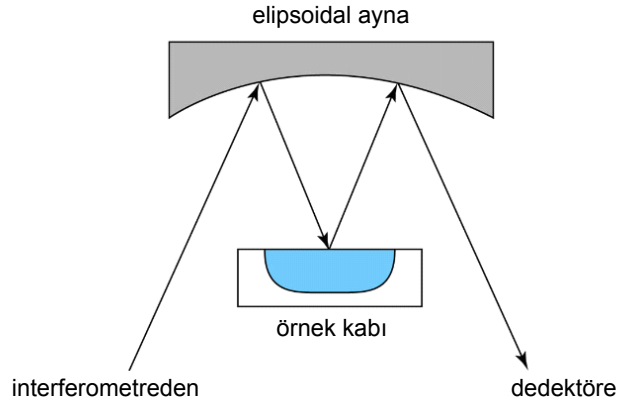
4. Özel Sistemler

Yansıma spektrası hem kalitatif ve hem de kantitatif analizlerde kullanılabilen IR tekniklerdir. Genellikle, hücre kompartımanına bir adaptör konularak IR enstrüman absorbdiyon modundan yansıma moduna dönüştürülür. Aşağıda iki yansıma yöntemi ile ilgili kısa bilgiler verilmiştir.

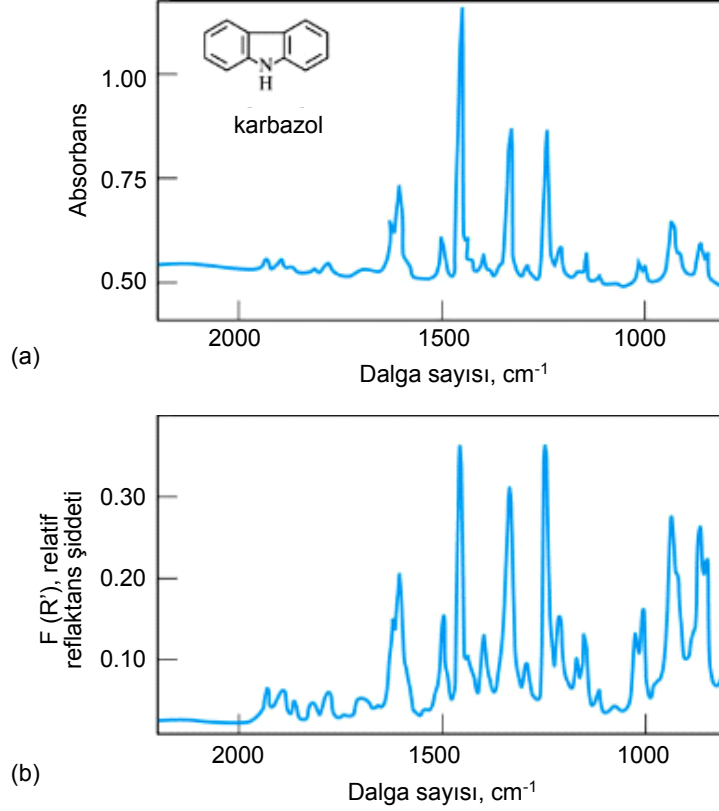
1. Difüz Yansıma

Difüz yansıma yöntemi toz örnekler doğrudan uygulanır; örneğin analize hazırlanması için özel yöntemlere gerek olmaz veya çok az bir ön hazırlık gerekebilir. İnterferometreden gelen ışın demeti konkav bir ayna tarafından yansıtılarak örneğe gönderilir; yüzeye çarpan demet her yönde yansımaya uğrar.

Toz bir örneğin relatif yansıtma şiddetinin dalga sayısına karşı çizilen spektrumu, şekil (b)'de görüldüğü gibi, kısmen tipik IR absorbsiyon spektrumuna benzer.



Difüz yansıma sistemi şematik görünümü



<http://www.chem.unt.edu/golden/courses/Lecture%2012%20IR%20Instr%202011.ppt#45>

Bir (a) absorpsiyon spektrumu, ve (b) difüz reflektans spektrumun kıyaslaması

2. Attenuated Toplam Yansıma (ATR)

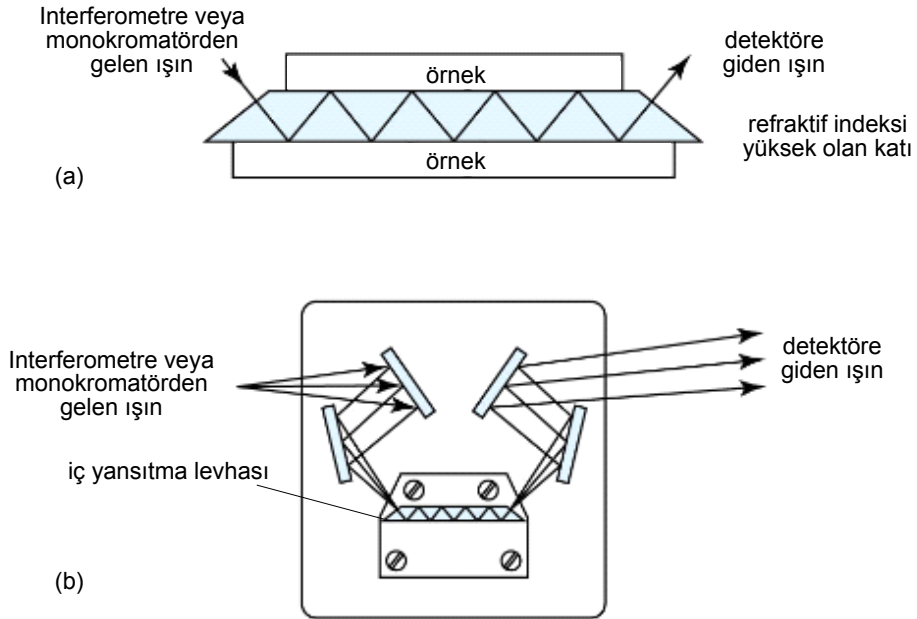
Bir ışın demeti çok yoğun bir ortamdan az yoğun bir ortama geçerse yansıma olur; kritik bir açı ile yansıma tamamlanır. Işının yansımadan önce az yoğun ortama bir miktar girdiği ve ondan sonra yansıdığı teorik ve deneysel olarak saptanmıştır. Işının girdiği derinlik, ışının dalga boyuna, iki maddenin refraktif indekslerine, ve gelen ışının yüzeyle yaptığı açıya bağlı olarak değişir; derinlik bir dalga boyunun kesirlerinden bir kaç dalga boyuna kadar olabilir. Az yoğun ortam ışın absorblama özelliğinde ise gelen ışını zayıflatarak gönderir.

Şekil-a'da, örnek, refraktif indeksi yüksek şeffaf bir kristal maddenin arasına konur. Kristal, talyum bromür/talyum iyodürün (veya Ge, veya ZnSe) karışık bir kristalidir. Işının, geniş açısı ayarlanarak kristalden geçip dedektöre ulaşınca kadar çok sayıda yansıması sağlanır. Her bir yansımada ışın absorblanır ve zayıflar.

Şekil-b, iç yansıtma ölçmelerinin yapılmasını sağlayan bir adaptörün optik diyagramıdır; sistem infrared spektrometrelerin çoğunda hücre bölmesine yerleştirilebilecek şekilde hazırlanmıştır. Gelen ışının açısı 30, 45 veya 60 derecelerde olabilir. Bu amaçla kullanılabilen sıvı hücreleri de vardır.

İç-yansıtma spektraları, normal absorpsiyon spektralarına kısmen benzerler, fakat aynıysa değildirler. Aynı pikler elde edildiğinde, piklerin relatif şiddetleri farklı olur. Absorbanslar gelen ışının açısına bağlıdır, fakat örneğin kalınlığına bağlı değildir; çünkü ışın örneğin ancak bir kaç mikrometrelik bir kısmına giricilik yapabilir.

İç-yansıtmalı spektroskopi polimerler, kauçuklar, ve diğer katı maddelere uygulanabilir. Bu yöntemle alınan spektralar yabancı pikleri içermezler.



Yararlanılan Kaynaklar

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