

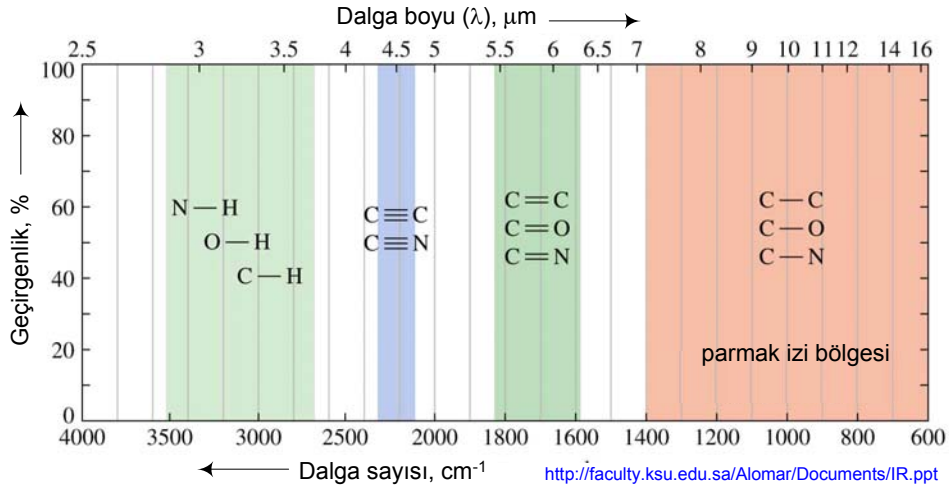
IR ABSORBSİYON SPEKTROSKOPİSİ UYGULAMALAR

IR teorisi, Cihazlar, FTIR

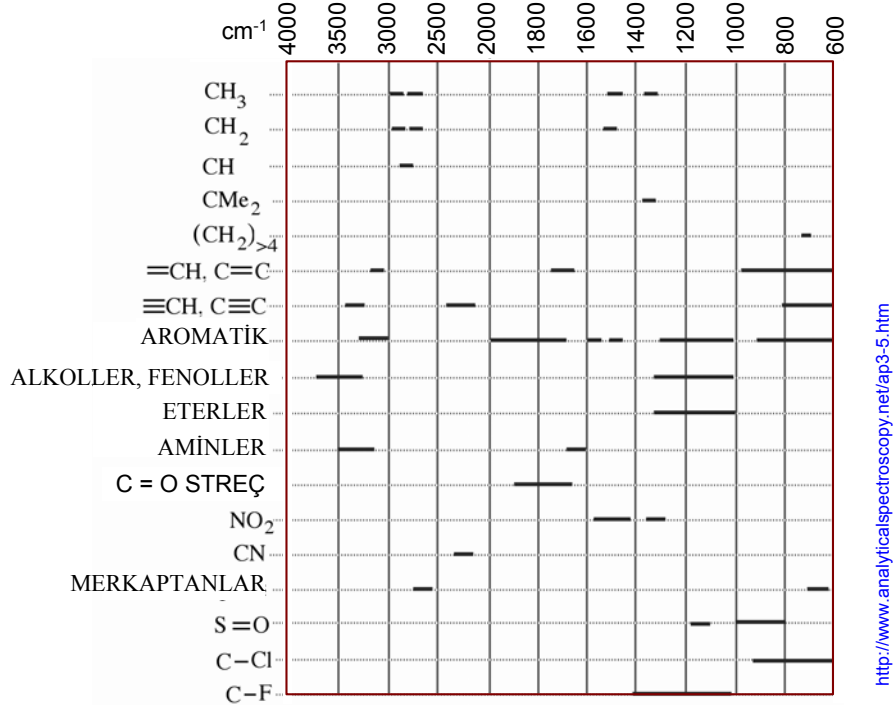
Organik fonksiyonel grupların ($C=O$, CH_3 , $C\equiv C$ gibi) IR ışını absorbladıkları yaklaşık frekanslar, atomların kütleleri ve aralarındaki bağın sabiti ile hesaplanabilir. Bunlara, (moleküldeki herhangi bir fonksiyonel grubun varlığını veya yokluğunu saptamaya olanak veren) "grup frekansları" denir ve gruptaki atomlardan birinin veya her ikisinin birden diğer titreşimlerden etkilenmesiyle değişebilir. Ancak bu tür etkileşimler çoğu kez zayıf olduğundan, bir fonksiyonel grubun absorpsiyon pikinin bulunabileceği bir tek frekans yerine frekans aralığından söz edilir.

Çeşitli fonksiyonel grupların absorbladıkları frekans aralıkları "ilişki çizelgesi" şeklinde bir araya toplanarak kolay yararlanabilir bir şekle getirilmiştir. İlişki çizelgeleri bir molekülde hangi fonksiyonel grupların olabileceği konusunda tahmin yapmayı sağlar. Çizelgeler tanımlama işleminde başlangıç noktası olarak iyi birer yardımcılardır. Aşağıda bazı örnekler verilmiştir.

IR Spektra İlişki Çizelgesi



IR Spektra İlişki Çizelgesi



Bir bileşimin yapısının saptanması veya tanımlanmasında sadece ilişki çizelgesi kullanılarak başarılı olmak çoğu kez olanaksızdır. Çünkü, grup frekansların birbiri üzerine düşmesi, örneğin fiziksel durumundan oluşan spektral farklılıklar (örnek çözelti, mull, pellet, v.s. gibi hallerde olabilir), ve cihazın çalışma koşulları gibi nedenlerle ilişki çizelgeleri tam tanımlamada yetersiz kalır. Grup frekansları değerlendirilirken spektrumun tümü dikkate alınmalıdır, sadece birkaç bölümün incelenmesi yeterli olmaz. Tüm bölgeler incelendikten sonra, spektrumun bir bölgesi üzerinde daha hassas çalışmalar yapılır.

Bazı Organik Grupların Frekans Aralıkları

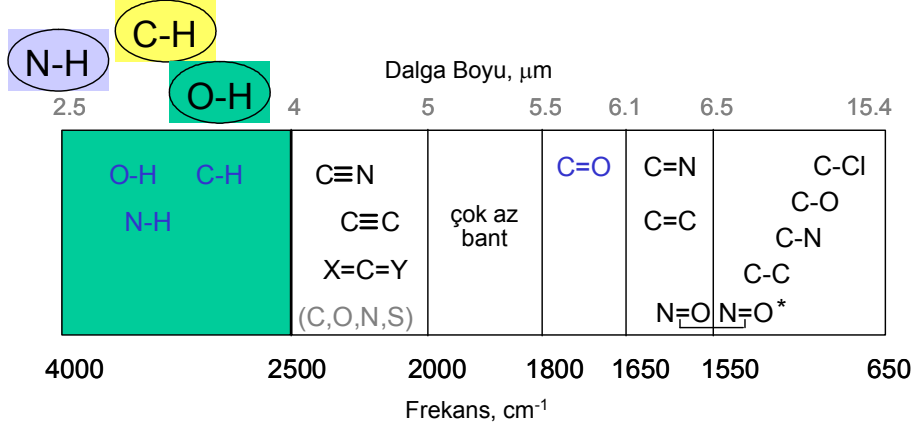
Bağ	Bileşiğin Tipi	Dalga sayısı, cm^{-1}	Şiddeti
C-H	Alkan	2850-2970	k
C-H	Alken ($>\text{C}=\text{C}<^{\text{H}}$)	3010-3095; 675-995	o, k
C-H	Alkin ($-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$)	3300	k
C-H	Aromatik halka	3010-3100; 690-900	o, k
	Monomerik alkol, fenol	3590-3650	d
O-H	H-bağlı alkol, fenol	3200-3600	d
	Monomerik karboksilik asit	3500-3650	o
	H-bağlı karboksilik asit	2500-2700	g
N-H	Amin, amid	3300-3500	o
C=C	Alken	1610-1680	d
C=C	Aromatik halka	1500-1600	d
C≡C	Alkin	2100-2260	d
C-N	Amin, amid	1180-1360	k
C≡N	Nitril	2210-2280	k
C-O	Alkol, eter, karboksilik asit, ester	1050-1300	k
C=O	Aldehit, keton, karboksilik asit, ester	1690-1760	k
NO ₂	Nitro bileşikleri	1500-1570; 1300-1370	k

k: kuvvetli, o: orta, d: değişken, g: geniş

Özet olarak ilişki çizelgelerinin daha sonraki ve hassas çalışmalara yol gösteren bir kılavuz görevi yaptığı söylenebilir. Fonksiyonel grupların absorpsiyon özelliklerini detayları ile tanımlayan çok iyi hazırlanmış monograflar vardır. Bu özelliklerin ve diğer fiziksel özelliklerin beraberce yorumlanmasıyla bir örneğin kesin olarak tanımlanması yapılabilir. IR, kütle, NMR ve elementel analiz gibi diğer yöntemlerle bağlantılı olarak çalışıldığında, bir maddenin tanımlanması daha da kolaylaşır.

Bir organik bileşiğin infrared teknikle tanımlanmasında spektrumun belirli bölgeleri, bilinen grup frekanslarının varlığı ve yokluğunun saptanabilmesi için sistematik olarak incelenir. Önemli bölgelerden bazıları aşağıda kısaca açıklanmıştır.

1. O-H , N-H, C-H Gerilme Bölgesi: 4000-2500 cm^{-1}



Bu bölgede kuvvetli absorpsiyon piklerinin görülmesi, çoğunlukla hidrojen ve diğer bir atom arasındaki gerilme titreşiminden kaynaklanır. Hidrojen atomu bağlı bulunduğu diğer atoma göre çok hafif olduğundan hareket büyükçedir; bunun sonucu olarak da absorpsiyon, molekülün hareketsizliğinden etkilenmez. Ayrıca, hidrojen gerilme frekansının diğer kimyasal bağlara göre daha yüksek olması, bu titreşimin diğer titreşimlerle etkileşimini azaltır.

O—H ve N—H gerilme titreşimleri, 3700-3100 cm^{-1} bölgesindeki absorpsiyon pikleriyle tanımlanır. O—H 'a ait olan pikler daha yüksek dalga sayısında bulunma eğilimindedir. O—H bantları daha geniştir ve sadece seyreltik, polar olmayan çözeltilerde gözlenebilir. Hidrojen bağı oluşumu piklerin genişlemesine neden olur ve daha düşük dalga sayısına kaydırır.

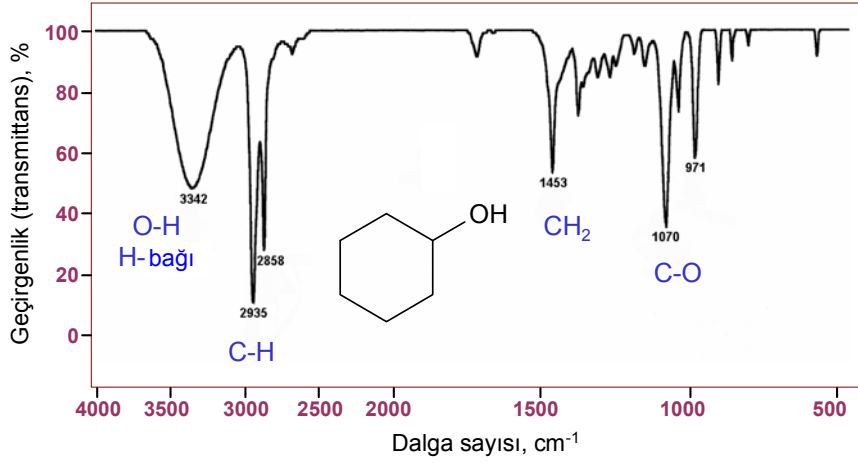
Alifatik C—H titreşimleri 3000-2850 cm^{-1} aralığındaki bölgede bulunur. Bu bileşiklerin çoğunda kuvvetli bir pik verebilecek kadar çok sayıda C—H bağları vardır. C—H bağının kuvvetini etkileyebilecek herhangi bir yapısal durum, pikin maksimumunu kaydırır. Örneğin, Cl—C—H grubundaki C—H bandı 3000 cm^{-1} de çıkar. Oysa asetilenik C—H bağı daha kuvvetlidir ve 3300 cm^{-1} 'in üstünde bulunur.

- O-H gerilme (alkoller, asitler, H-bağı) 3600-3300 cm^{-1}
- N-H gerilme 3300 - 3400 cm^{-1}
- C-H gerilme (doymamış) ~ 3300- 3000 cm^{-1}

- C-H gerilme (doymuş) $< 3000 \text{ cm}^{-1}$
- C-H gerilme (aldehit) $2745\text{-}2710 \text{ cm}^{-1}$

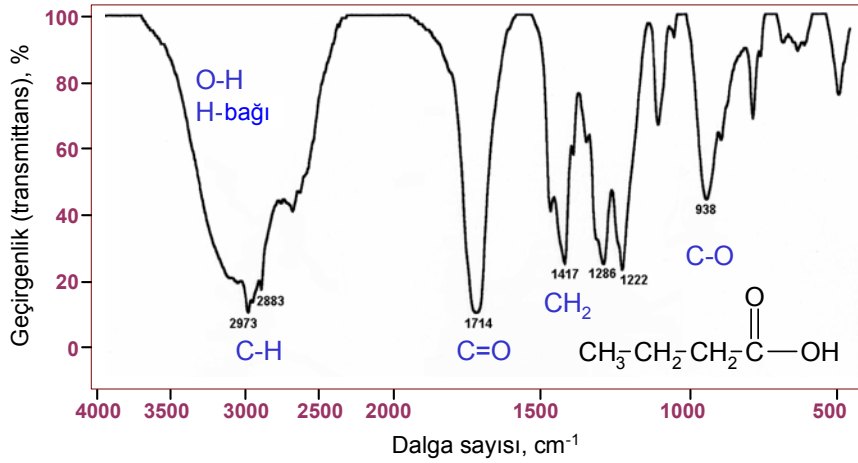
Örnek. 1

O-H gerilme: Sikloheksanol (alkol)



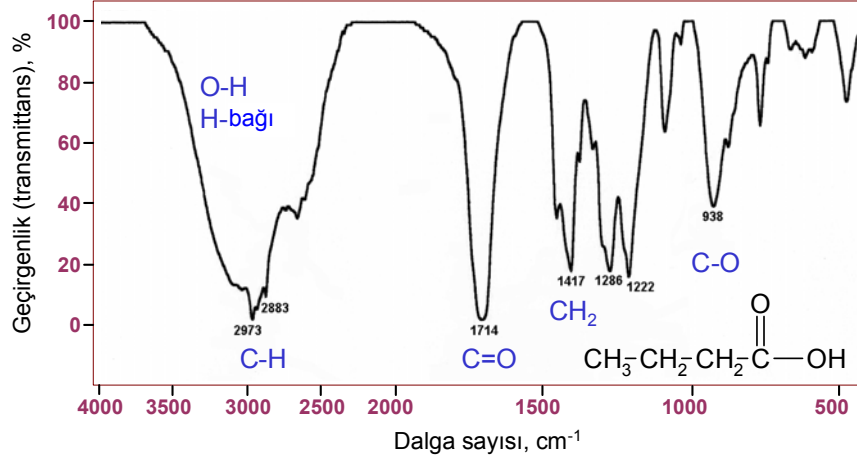
Örnek. 2

O-H gerilme: Bütanoik asit (karboksilik asit)



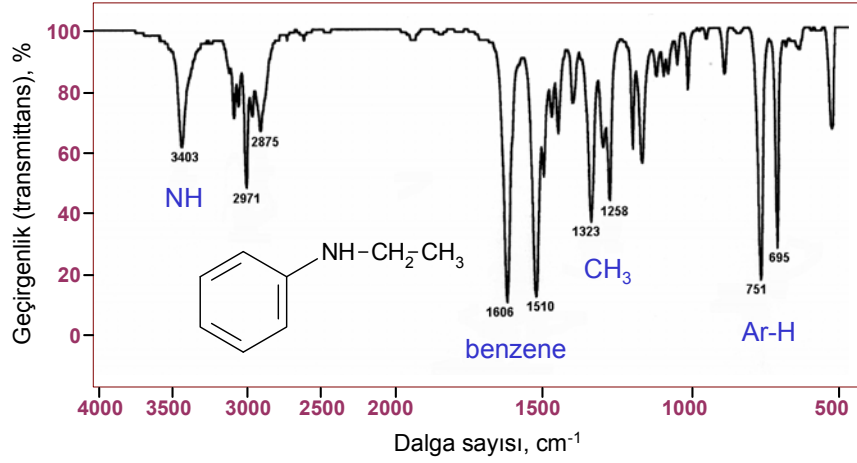
Örnek. 3

O-H gerilme: Bütanoik asit (karboksilik asit)



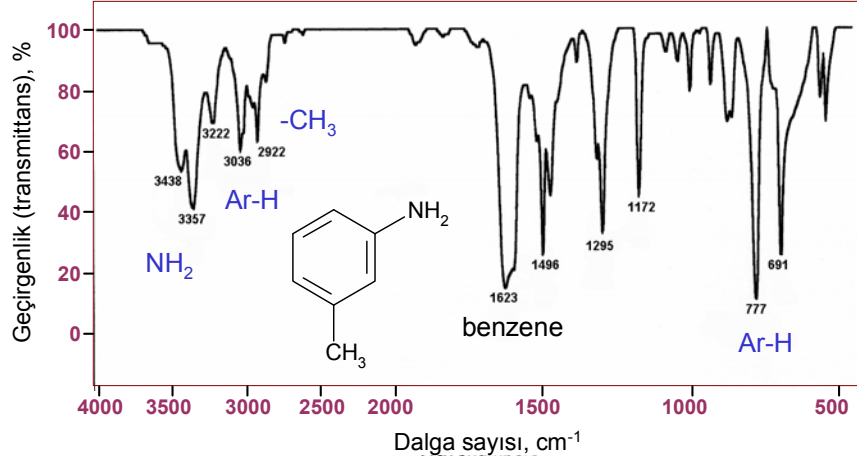
Örnek. 4

N-H gerilme: N-etil benzenamin (sekonder amin)



Örnek. 5

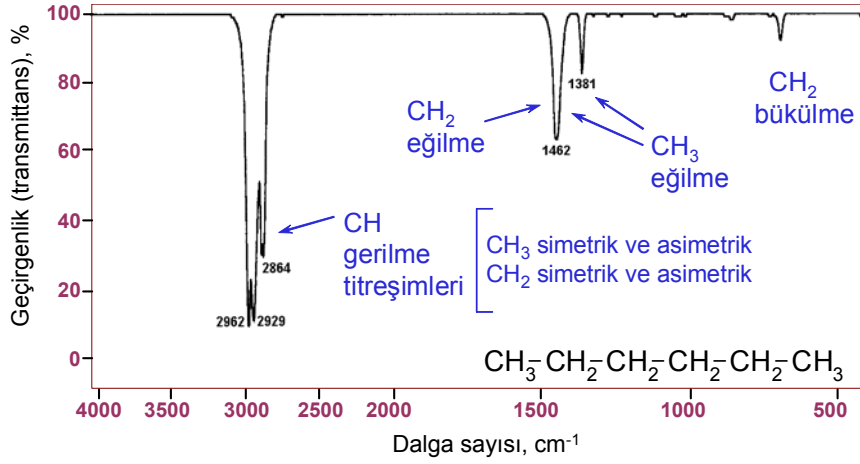
N-H gerilme: 3-Metilbenzenamin (primer amin, aromatik)



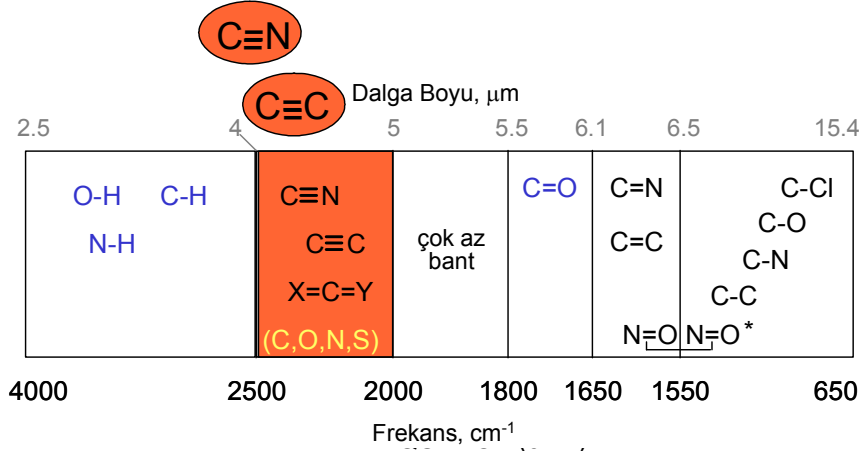
Örnek. 6

C-H gerilme: Heksan (alkan)

- CH₃ grubu C-H eğilme (asimetrik) $\sim 1460 \text{ cm}^{-1}$
- CH₃ grubu C-H eğilme (simetrik) $\sim 1375 \text{ cm}^{-1}$



2. C≡N ve C≡C Üçlü-Bağ Gerilme Bölgesi, 2500-2000 cm⁻¹



Bu spektral bölgede sınırlı sayıda grubun absorpsiyonu vardır ve bu nedenle de tanınması oldukça kolaydır.

Üçlü-bağ gerilmesiyle:

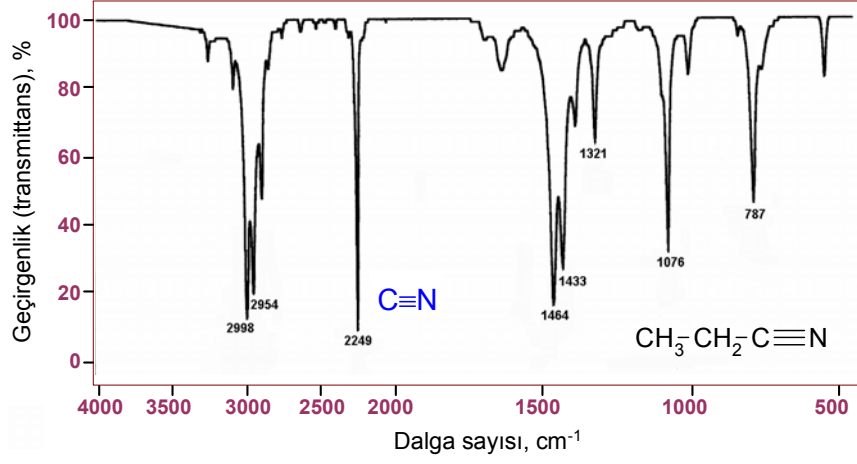
- —C≡N gerilme 2250-2225 cm⁻¹
- —N⁺≡C⁻ gerilme 2180-2120 cm⁻¹
- —C≡C— gerilme 2260-2190 cm⁻¹

titreşimini gösteren bantlar bulunur. Bu bölgede bulunan diğer pikler:

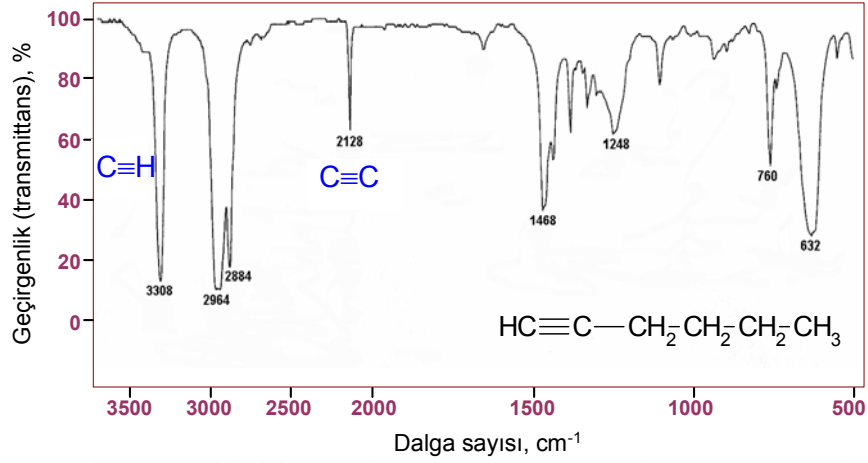
- S—H 2600-2550 cm⁻¹
- P—H 2440-2350 cm⁻¹
- Si—H 2260-2090 cm⁻¹

Örnek. 1

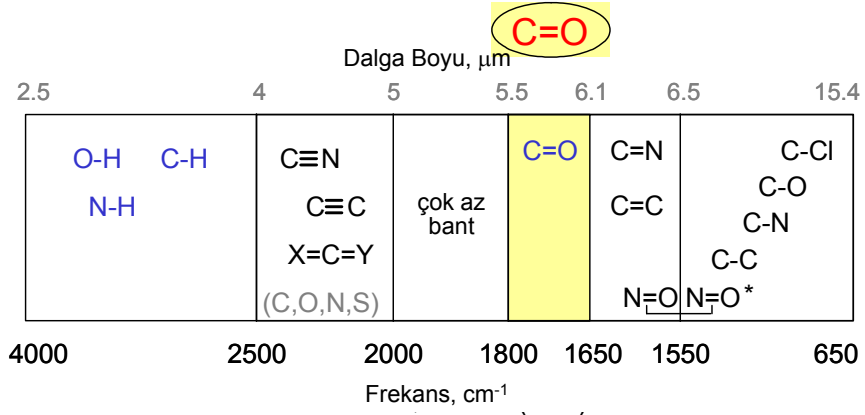
C≡N Gerilme: Propanitril (nitril)

**Örnek. 2**

C≡C Gerilme: 1-Hegzin (alkin)



3. Karbonil Grubu, C=O; 1800-1650 cm⁻¹ Bölgesi

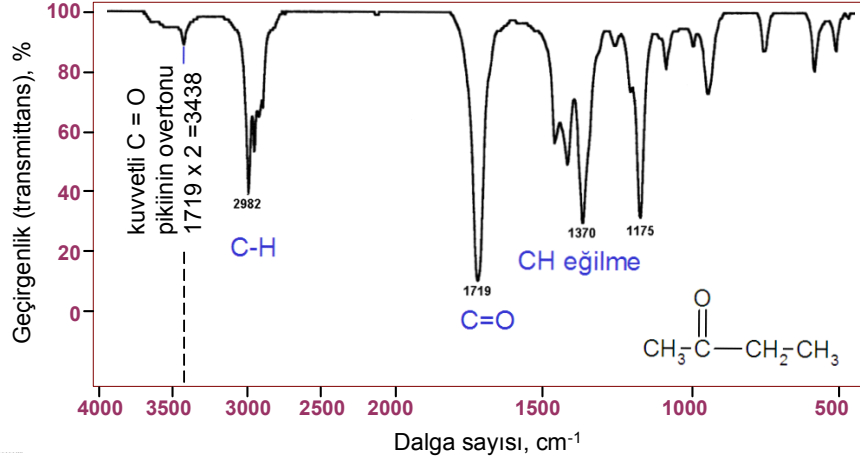


Karbonil gerilme titreşimi bu bölgedeki absorpsiyonu ile tanımlanır. Ketonlar, aldehitler, asitler, amidler, ve karbonatlar, esterler, asit klorürler ve asit anhidridleri için C=O spektrumdaki en kuvvetli piktir; bu durum C=O dipol momentinin büyük olmasından ileri gelir. Örneğin,

- Asit klorür 1800 cm^{-1}
- Ester 1735 cm^{-1}
- Aldehit 1725 cm^{-1}
- Keton 1715 cm^{-1}
- Karboksilik asit 1710 cm^{-1}
- Amid 1690 cm^{-1}

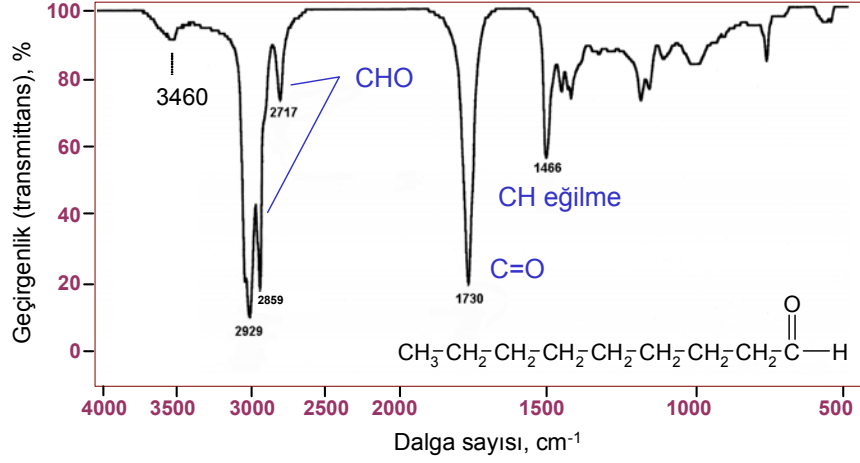
Örnek. 1

Karbonil Grubu, C=O Gerilme: 2-Bütanon (keton)

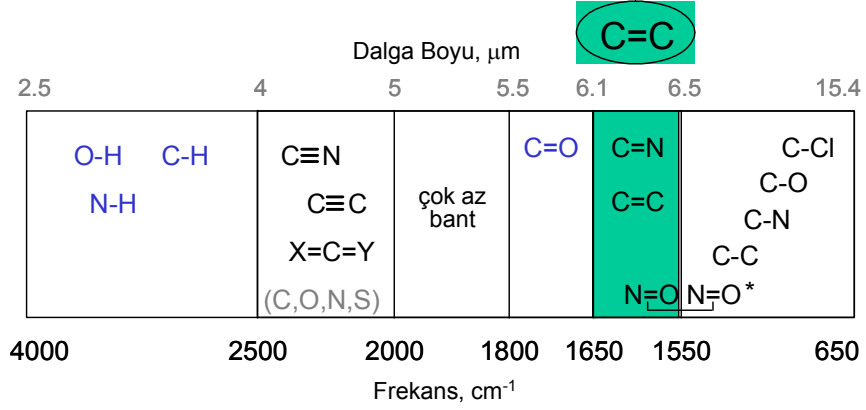


Örnek. 2

Karbonil Grubu, C=O Gerilme: Nonanal (aldehit)



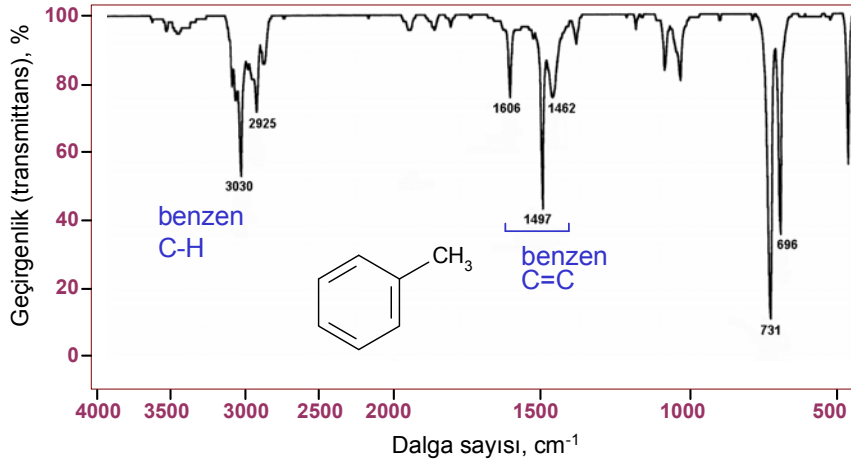
4. C = C Çift-Bağ Gerilme Bölgesi, 1650-1550 cm^{-1}



Substitüsyon derecesi düşük olan aromatik bileşikler 1600, 1580 ve 1460 cm^{-1} (6.25, 6.33, 6.67 ve 6.85 μm) civarında dört pik verirler. Spektra bu bölgede, substitüent grupların sayısına ve halkadaki konumlarına göre değişiklik gösterebilir, fakat substitüentin tipinden etkilenmez; böylece IR bölgede aromatik absorpsiyonun dikkatle incelenmesiyle önemli yapısal bilgiler edinilebilir.

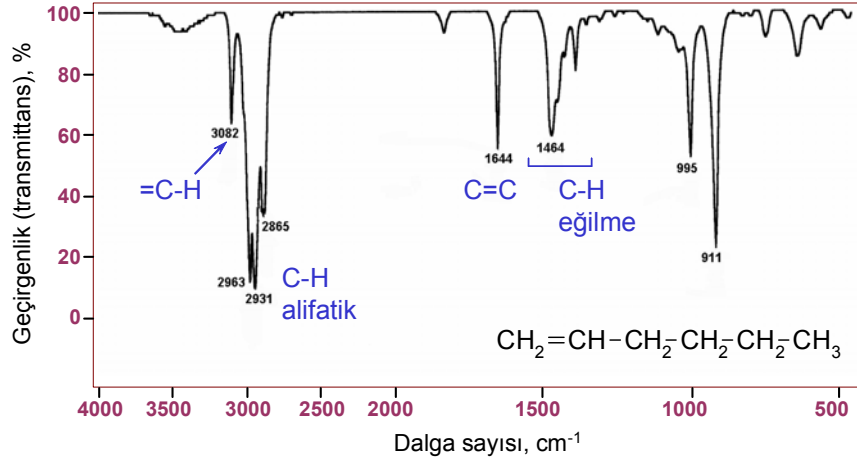
Örnek. 1

C = C Çift-Bağ Gerilme: Toluen (aromatik)



Örnek. 2

C = C Çift-Bağ Gerilme: 1-Heksen (alken)



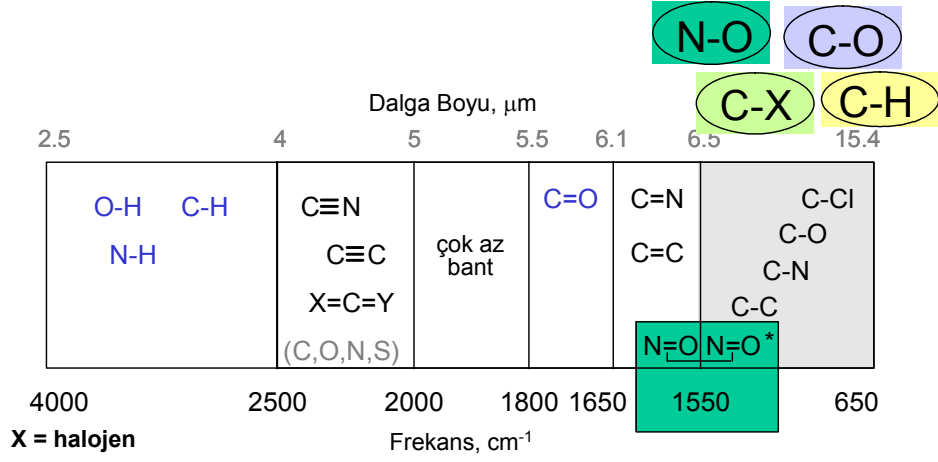
5. "Parmak-İzi" Bölgesi, $1550-650 \text{ cm}^{-1}$ ($6.7-14 \mu\text{m}$)

Bir molekülün yapısı ve konstitüsyonundaki küçük farklılıklar spektrumun bu bölgesindeki absorpsiyon piklerinin dağılımında önemli değişikliklere neden olur. Böylece, bilinmeyen bir örneğin spektrasi, standart spektralarla karşılaştırılarak parmak-izi bölgesi (diğer bölgeler gibi) birbiri ile aynı olanı saptanır ve bilinmeyen madde bu yöntemle tanımlanabilir.

Pek çok tek bağ bu bölgede absorpsiyon bandı verir; bunların enerjileri birbirlerine yakın olduğundan komşu bağlar arasında kuvvetli etkileşimler oluşur. Böylece, çizilen absorpsiyon bandları bu çeşitli etkileşimlerin sonucunu gösterir ve molekülün tüm iskelet yapısına bağlıdır.

Bu bölgedeki spektranın açıklaması, karmaşıklığı nedeniyle çoğu kez tam olarak yapılamaz; diğer taraftan karmaşık yapı her madde için tek ve karakteristik olduğundan bölgenin tanımlama amacıyla kullanılır.

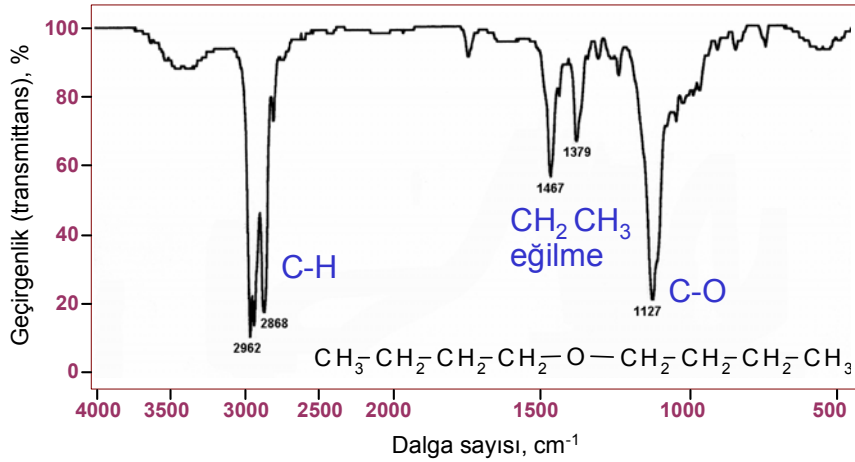
a. C-O, N=O, C-X Gerilme Bölgesi, 1550-650 cm^{-1}



- C-O Gerilme 1300 - 1000 cm^{-1}
- N=O Gerilme (asimetrik, simetrik) 1550 cm^{-1} (k), 1350 cm^{-1}
- C-F, C-Cl, C-Br, C-I Gerilme 1000, 785-540 (k), 600, 500 cm^{-1}

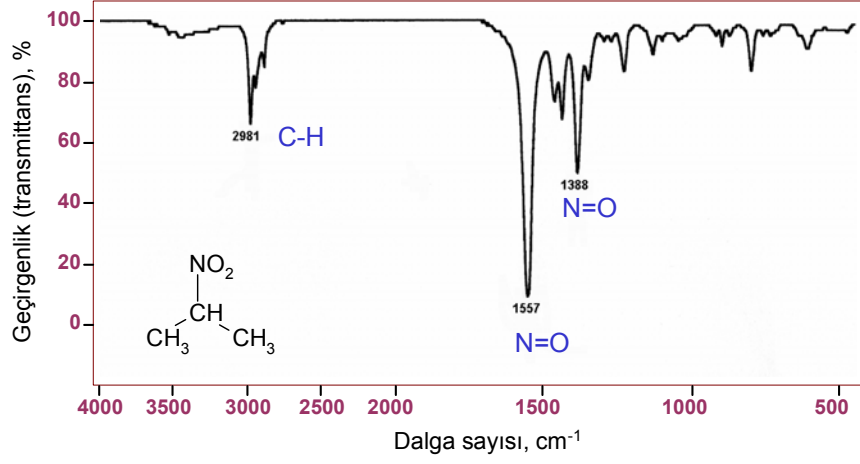
Örnek. 1

C-O Gerilme: Dibütil eter



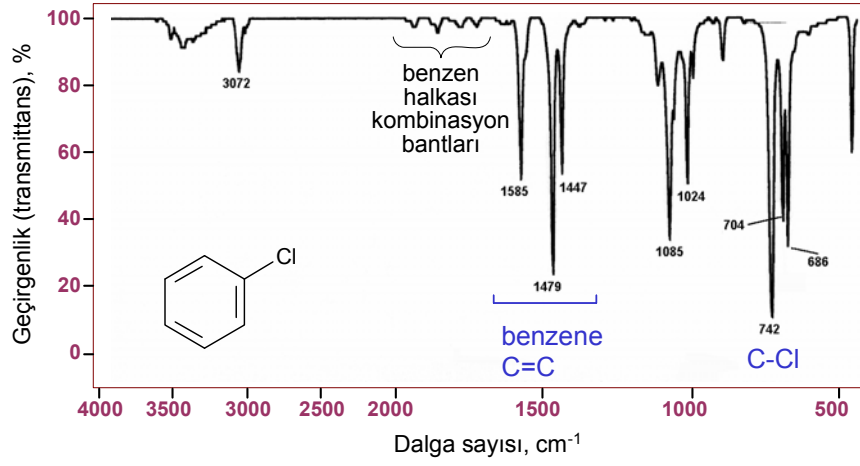
Örnek. 2

N=O Gerilme: 2-Nitropropan (nitroalkan)



Örnek. 3

C-Cl Gerilme: Klorbenzen

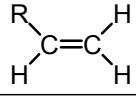


(b) =C-H Düzlem – Dışı Bükülme Bölgesi; 1000-650 cm^{-1}

=C-H Düzlem dışı bükülme titreşimleri aşağıdaki şemalarda, alkenler ve benzenler olarak iki grup altında toplanmıştır.

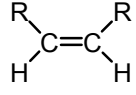
ALKENLER

Monosüstitüe

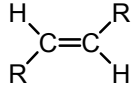


Disüstitüe

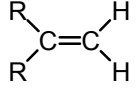
cis-1,2-



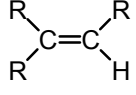
trans-1,2-



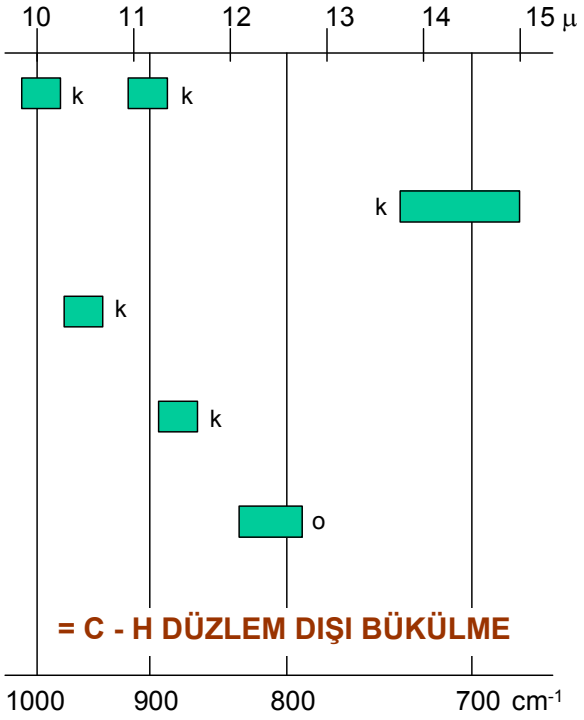
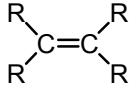
1,1-



Trisüstitüe



Tetrasüstitüe



k: kuvvetli, o: orta şiddetli

<http://faculty.ksu.edu.sa/Alomar/Documents/IR.ppt>

BENZENLER**Monosübstitüe**10 11 12 13 14 15 μ k_s k**Disbstitüe
orto**

k

meta

m k k

para

k

Trisübstitüe**1,2,4**

o k

1,2,3

k o

1,3,5

k o

Kombinasyon Bantları1000 900 800 700 cm^{-1}

k: kuvvetli, o: orta şiddetli

<http://faculty.ksu.edu.sa/Alomar/Documents/IR.ppt>

KANTİTATİF UYGULAMALAR

Kantitatif infrared absorpsiyon yöntemleri, spektranın karmaşık yapısı, absorpsiyon bandlarının dar olması gerekliliği ve cihazdaki bazı sınırlamalar nedeniyle kalitatif uygulamalardan farklıdır.

IR bandları dar bandlar olduğundan Beer kanunundan sapmalar, ultraviyole ve görünür dalga boylarına kıyasla daha önemlidir. Ayrıca infrared kaynağın daha düşük şiddette ve dedektörlerin hassasiyetinin daha az olması nedeniyle daha geniş monokromatör slit açıklığına gereksinim olur, böylece kullanılan bant genişlikleri, absorpsiyon piklerinin genişliği ile aynı büyüklük mertebesinde bulunur. Bu durum absorbans ve konsantrasyon arasında doğrusal olmayan bir ilişkiye neden olur (Bölüm-3, Şekil-4).

Kantitatif çalışmalarda, çoğu kez deneysel olarak çizilen kalibrasyon eğrileri gerekir.

Ultraviyole ve görünür bölgelerde solvent ve çözelti için birbirinin aynısı hücreler kullanılır ve ölçülen absorbans aşağıdaki eşitlikten bulunur:

$$A \cong \log \frac{P_{\text{çözücü}}}{P_{\text{çözelti}}}$$

Referans absorber olarak örnek hücresi ile aynı özelliklerdeki bir hücre içinde solventin kullanılmasıyla çeşitli hatalar giderilmiş olur; bu hatalar, yüzeylerde yansıtılarak kaybolan ışın, saçılan ışın, solventin absorbladığı ışın ve hücre pencerelerinde absorblanan ışındır.

Benzer bir uygulama IR bölgedeki ölçmeler için pratik değildir; çünkü geçirgenlik özellikleri birbirinin aynı olan hücrelerin bulunması oldukça zordur. İnfrared hücrelerin çoğunun kalınlığı çok küçüktür ve tam aynı kalınlıkta iki hücre yapılması zordur. Ayrıca, hücre pencereleri atmosfer ve solventten gelen kirliliklerden hemen etkilenir; geçirgenlik özellikleri kullanım süresi boyunca değişir.

Bu nedenlerden IR çalışmalarda çoğu kez referans bir absorber kullanılmaz veya referans ışının önüne bir tuz levhası (pencere) konulabilir. Her iki durumda da, örneğin absorpsiyon yapmadığı bölgelerde bile geçirgenlik %100'den az olur; bu etki bir kaç spektra incelendiğinde açıkça görülür. Kantitatif çalışmalarda, ışının

saçılması ve solventle hücrenin absorpsiyonundan kaynaklanan hataların düzeltilmelidir.

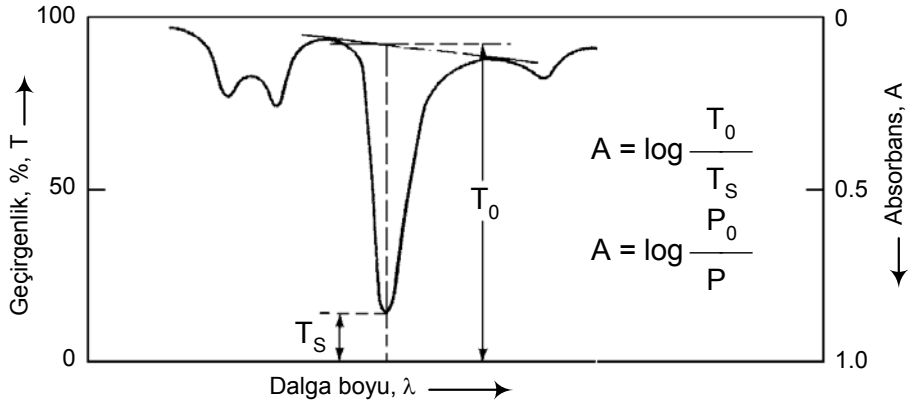
Bunun için iki yöntem uygulanır. Birincisi "hücre içeri-hücre dışı" yöntemidir. Bunda solvent ve örneğin spektrumları, sıra ile aynı hücre kullanılarak aynı ışın yolu üzerinde çizilir ve her birinin, analitin absorpsiyon maksimumundaki geçirgenliği (referans ışına göre) saptanır. Geçirgenlikler,

$$T_0 = \frac{P_0}{P_r} \quad T_s = \frac{P}{P_r}$$

eşitlikleri ile gösterilir. P_r referans ışının şiddeti, T_0 solventin geçirgenliği, T_s örneğin geçirgenliğidir. Eğer iki ölçme süresince P_r sabit kalırsa, örneğin solvente göre geçirgenliği (T) iki eşitliğin birbirine bölünmesiyle bulunabilir.

$$T = \frac{T_s}{T_0} = \frac{P}{P_0}$$

P_0 ve T 'nin saptanmasında uygulanan diğer bir yöntem de "taban çizgisi" yöntemidir. Burada solvent geçirgenliğinin absorpsiyon piklerinin dönüm noktaları arasında sabit olduğu veya çok az değiştiği kabul edilir. (Şekil-16).



Şekil-16: Absorbans tayininde taban çizgisi yöntemi

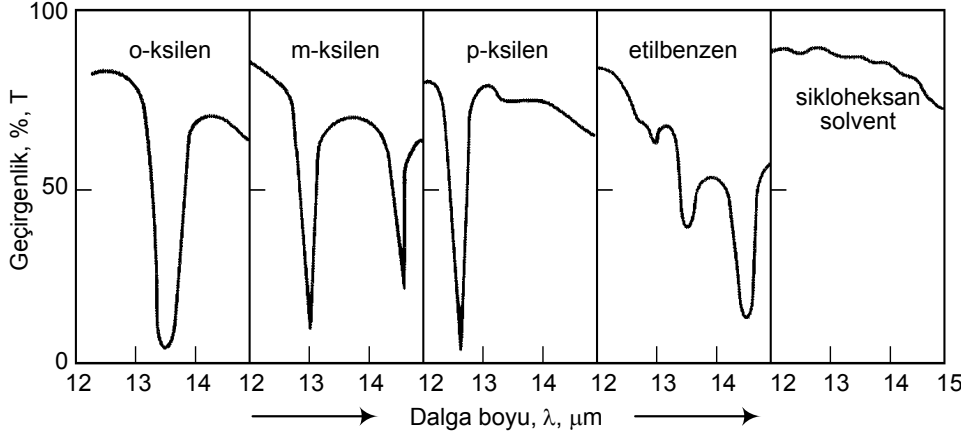
Kantitatif İnfared Spektroskopi Uygulamaları

Tek atomlu moleküller dışındaki tüm organik ve inorganik moleküler maddeler infrared bölgede absorpsiyon yaparlar; bu nedenle, infrared spektrofotometre kullanım alanı çok geniş olan bir cihazdır. İnfared spektrum diğer bir kaç analitik yöntemle kıyaslanabilir durumda, veya daha da üstün özelliklere sahiptir. IR yöntemle, organik bileşiklerin karışımlarının da analizleri yapılabilir. Aşağıda iki tipik örnek verilmiştir.

Aromatik Hidrokarbonlar Karışımının Analizleri

Kantitatif infrared spektroskopi uygulamasında tipik bir örnek, o-ksilen, m-ksilen, p-ksilen, ve etilbenzen karışımı olan C_8H_{10} izomerlerinin analizidir. Bu maddelerin her birinin 12-15 μm aralığındaki absorpsiyon spektraları Şekil-17'de görülmektedir; sikloheksan solventtir. Her bir maddenin tayininde kullanılacak pikleri sırasıyla 13.47, 13.01, 12.58 ve 14.36 μm 'dir. Karışımın bu dalga boylarından herhangi birinde verdiği absorpsiyon değeri absorpsiyon bandlarının birbiri üzerine düşmesi nedeniyle tek bir maddeye ait olmaz. Bu koşullarda absorpsiyon-konsantrasyon ilişkisi kurulamaz. Böyle bir durumda önce dört maddenin belirtilen dört dalga boyundaki molar absorbtiveleri saptanır. Bu değerlerle, her bir maddenin konsantrasyonunun hesaplanabileceği dört absorpsiyon denklemi yazılabilir. Böyle bir hesaplama bir bilgisayar ile kolayca yapılabilir.

Absorpsiyon ve konsantrasyon arasındaki ilişki doğrusal değilse (infrared bölgede çok sık karşılaşılr), örnekte görüldüğü gibi üst üste düşen absorpsiyon piklerinin bulunduğu karışımların analiz hesapları oldukça zorlaşır.



Şekil-17: C_8H_{10} izomerlerinin sikloheksandaki spektraları

Hava Kirliliklerinin Analizleri

Hava kirliliği hassas, süratli ve gelişmiş yöntemlerle ölçülmelidir. İnfrared yöntemleri bu sahada çok başarılıdır ve diğer analitik cihazlardan üstündür.

Tablo-2'de IR spektroskopinin gaz karışımlarında analiz edebileceği gazlar verilmiştir. İçinde bilinen miktarlarda beş gaz bulunan standart gaz karışımı örneği, 20 m'lik gaz hücresi kullanılarak, Şekil-8'deki cihazda analizlenir ve veriler, injeksiyondan 1-2 dak. sonra alınır. Bu standart esas alınarak bilinmeyen gaz karışımlarının analizleri yapılır.

Tablo-3'de infrared filtreli fotometrelerin (Şekil-6) uygulama alanları görülmektedir. Kantitatif tayinler için OSHA şartnamelerinde istenen limitler de verilmiştir.

OSHA (Occupational Safety and Health Administration) tarafından maksimum limitleri saptanmış 400 den fazla kimyasal madde vardır. Bunların yarısından çoğu infrared filtreli fotometreler veya spektrofotometrelerle analiz edilebilecek uygun absorpsiyon özellikleri gösterirler. Tabii bu kadar çok sayıdaki absorblayıcı maddenin bazı pikleri üst üste düşebilir; yine de yöntemin seçiciliği oldukça yüksektir.

Tablo-2: Hava Kirliliklerinin İnfrared Analizi

Kirlilik	Konsant-rasyon, ppm	Bulunan, ppm	Relatif hata, %
Karbon monoksit	50	49.1	1.8
Metiletilketon	100	98.3	1.7
Metil alkol	100	99.0	1.0
Etilen oksit	50	49.9	0.2
Kloroform	100	99.5	0.5

Tablo-3: Bazı Maddelerin İnfrared Buharlarının Analizi ve OSHA Limitleri

Bileşik	İzin verilen temas (OSHA; 8 sa.), ppm	λ , μm	Min. saptanabilen kons., ppm
Karbon disülfür	20	4.54	0.5
Kloropren	25	11.4	4
Diboran	0.1	3.9	0.05
Etilendiamin	10	13.0	0.4
Hidrojen siyanür	10	3.04	0.4
Metil merkaptan	10	3.38	0.4
Nitrobenzen	1	11.8	0.2
Pridin	5	14.2	0.2
Sülfür dioksit	5	8.6	0.5
Vinil klorür	1	10.9	0.3

Kantitatif İnfrared Yöntemlerde Dezavantajlar ve Sınırlamalar

Kantitatif analizlerde kullanılan infrared yöntemlerin uygulamalarında bazı dezavantajlar vardır. Beer kanunu ile uyumsuzluk ve spektranın karmaşıklığı bunlar arasında çok sık karşılaşılan durumlardır. Spektroda absorpsiyon piklerinin üst üste düşmesi de ayrı bir sorundur. Bunlardan başka piklerin çok çok darlaşması ve başıboş ışının etkileriyle, absorpsiyon ölçmelerinin slit genişliğine ve dalga boyu ayarına bağlılığı kritik bir düzeye ulaşır. Son olarak da, bir çok analizde gerek

duyulan derecede ince hücre kullanılmaması nedeniyle ortaya çıkan hatalar vardır.

Kantitatif infrared analizlerdeki analitik hatalar, her türlü dikkat ve titizliğe rağmen, ultraviyole ve görünür yöntemlerdeki düzeylere kadar düşürülemez.

Yararlanılan Kaynaklar

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

<http://faculty.ksu.edu.sa/Alomar/Documents/IR.ppt>

<http://www.analyticalspectroscopy.net/ap3-5.htm>