

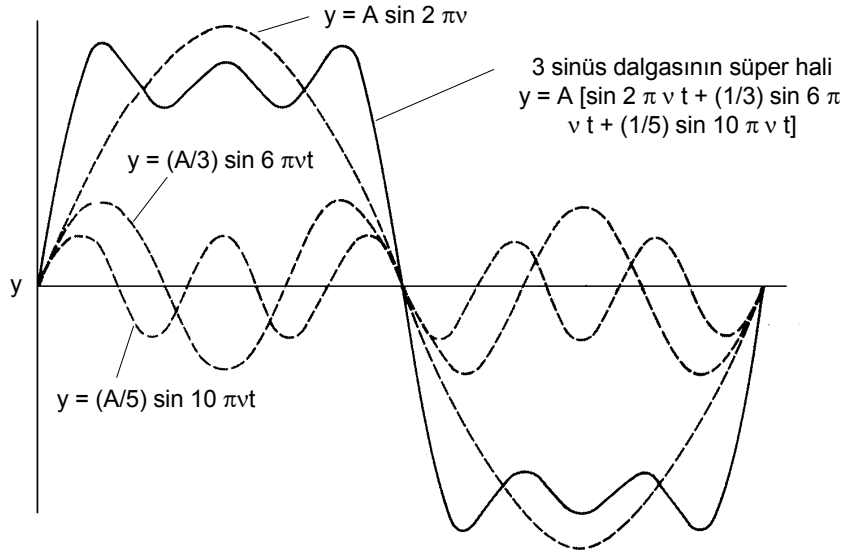
FTIR ABSORBSİYON SPEKTROSKOPİSİ

Ref. IR teorisi, Cihazlar, IR Uygulamalar

Fransız matematikçisi Sean Fourier'in (1786-1830) geliştirdiği ve Fourier transformasyonu (dönüşüm) olarak adlandırılan bir matematiksel işleme göre, bir dalga hareketi basit sinüs veya kosinüslü ifadelerin toplamı ile tanımlanabilir.

$$y = A (\sin 2 \pi \nu t + 1/3 \sin 6 \pi \nu t + 1/3 \sin 10 \pi \nu t + \dots + 1/n \sin 2 n \pi \nu t)$$

Üç sinüs dalgasından, genlikleri 5:3:1 ve frekansları 1:3:5 oranında olduğu halde, bu eşitlikle şekildeki kesiksiz grafik elde edilir. Bu grafiğin kare dalga şekline çok yakın olduğu dikkat çekicidir.

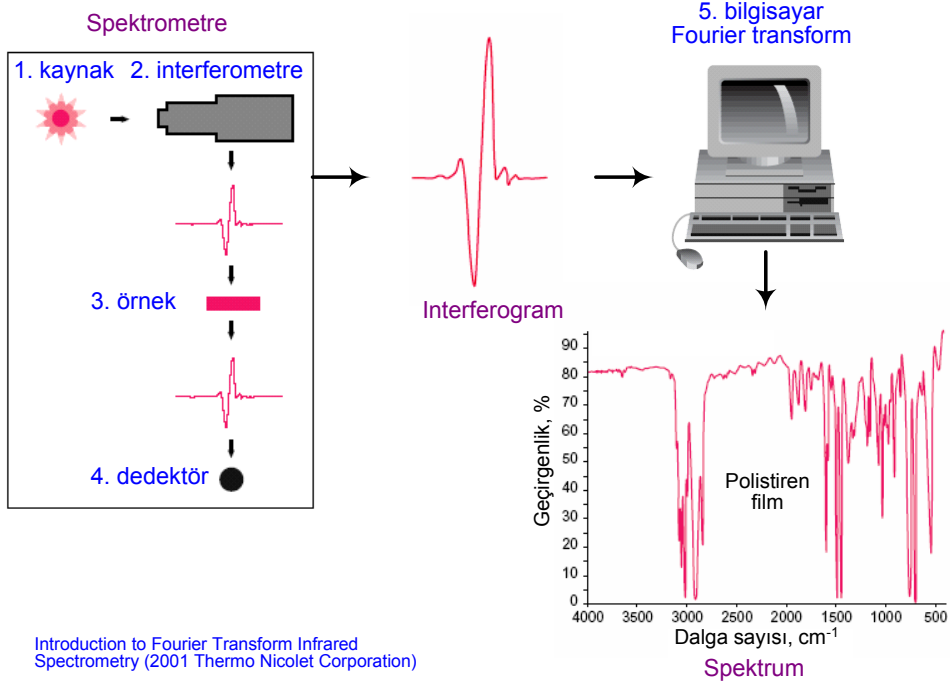


Üç sinüs dalganın birleşerek bir kare dalga şekline dönüşmesi

Fourier dönüşümü modern bilgisayarlar ile kolaylıkla çözülebilen rutin işlemler haline getirilmiştir. Çoklu cihazların çoğunda sinyal çözme işlemi "Fourier transform" a dayanır ve bu nedenle Fourier transform cihazlar denir. Fourier transform aletleri sadece optik spektroskopiyile sınırlandırılmaz. Nükleer magnetik rezonans, kütle, ve mikrodalga spektroskopileri ve ayrıca bazı elektroanalitik ölçmeler için de kullanılır.

Fourier transform spektroskopisini, ilk olarak 1950'li yılların başında uzak yıldızların infrared spektra çalışmalarını yapan astronomlar geliştirmişlerdir; bu kaynaklardan alınan çok zayıf sinyallerin çevresel gürültülerden ayrılması sadece Fourier tekniği ile sağlanabilmektedir. Fourier transform spektroskopinin ilk kimyasal uygulamaları, on yıl kadar sonra uzak-infrared bölgede yapılabilmektedir. 1960'lı yılların sonunda uzak infrared ($10\text{-}400\text{ cm}^{-1}$) ve orta-infrared bölgelerde çalışabilen cihazlar yapılmıştır.

Bir örneğin analiz prosesi aşağıdaki şekilde gösterilmiştir.



Siyah-cisim kaynaktan (1) çıkan infrared ışın demeti, enerjiyi kontrol eden bir yarıktan geçerek spektral kodlamanın yapıldığı interferometreye (2) girer. Oluşan interferogram sinyali örnek (3) kompartımanına yönlendirilir; burada örneğin özelliğine ve analiz tipine göre geçirilir veya yansıtılır. Enerjinin özel frekansları örnek tarafından absorblanır. Örnek kompartımanından çıkan demet son ölçme için dedektörden (4) geçer; dedektör, özel interferogram sinyalini algılayabilecek özellikte olmalıdır. Ölçülen sinyal sayısallaştırılır ve bilgisayara (5) gönderilir; burası Fourier transformasyonun gerçekleştirildiği kısımdır. Sonuç olarak IR spektrum kaydedilir ve kullanıcıya sunulur.

Fourier Transform Spektroskopinin Özel Avantajları

Örneğin, normal IR ve Fourier transform IR spektrofotometrelerde m tane geçirgenlik ölçümünün yapılabildiği ve her bir pik noktanın (ki buna rezolusyon elementler denir) birbirinden eşit frekans (veya dalga boyu) aralıklarında bulunduğu bir spektrum düşünelim. Spektrumun kalitesi rezolusyon elementlerinin sayısı çoğaldıkça veya ölçümler arasındaki frekans aralıkları küçüldükçe artar. Bu nedenle spektral kaliteyi artırmak için m büyütülmelidir; rezolusyon elementlerinin sayısı artırıldığında, spektrumun çizilme süresi de artar.

500-5000 cm^{-1} aralığını kapsayan bir infrared spektra alınsın. Örnekte, 3 cm^{-1} aralıklarla pik veren rezolusyon elementler bulunuyorsa her iki cihaz için harcanan zaman ve spektra kaliteleri bu basit örnekle açıklanabilir. Normal IR için,

$$m = \frac{5000-500}{3} = 1500$$

her bir elementin geçirgenliğinin kaydedilmesi için 0.5 saniye gerekliyse spektrumun tamamlanması,

$$1500 \times 0.5 = 750 \text{ saniye, veya } 750 / 60 = 12.5 \text{ dakika}$$

Rezolusyon elementlerin genişliği 3 cm^{-1} 'den 1.5 cm^{-1} e düşürülürse daha yüksek spektral detay elde edilecektir; bu durumda rezolusyon elementlerin sayısı da, ölçüm için gerekli zaman da iki kat olacaktır.

Fourier transform için gerekli zamanın, normal bir spektroskopide tek bir rezolusyon elementinin ölçülmesi için gerekli zamana (0.5 saniye gibi) eşit olduğu kabul edilsin. 0.5 saniyede ölçülen bir Fourier transformda 1500 rezolusyon elementinin herbirinin geçirgenlikleri birer defa ölçülmüştür.

Normal spektropide ise aynı sürede bu elementlerden sadece bir tanesinin geçirgenliği ölçülür, 1500 tanesi için $0.5 \times 1500 = 12.5$ dak. harcanır. Oysa, 12.5 dak. süresinde $12.5 \times 60/0.5 = 1500$ tane Fourier transform alınır, yani her bir rezolasyon elementinin geçirgenliği 1500 kere okunur; değerler bilgisayar kanallarında toplanır ve ortalamaları alınır.

Optik cihazların çoğunda, özellikle infrared bölgedeki dizaynlarda rezolasyon elementinin genişliğinin azaltılmasıyla sinyal/gürültü oranı da azalır. Bunun sebebi genişliği azaltmak için dar yarık kullanılması ve dolayısıyla transdusere daha zayıf sinyallerin gitmesidir; infrared dedektörlerde sinyalin azalmasıyla gürültüde bir azalma olmayacağından, sinyal/gürültü oranı düşer.

Gürültülü bir ortamdan zayıf bir sinyali alabilmek için en etkin yöntem sinyal ortalama yöntemidir. Bu yöntemde cihaza takılan bir sinyal ayırıcı ile küçük sinyaller büyük gürültülerden ayrılır. Tekniğin uygulanabilmesi için bir sinyalin tekrarlanabilir olması ve büyüklüğünün defalarca ölçülmesi gerekir. Ölçmeler her seferinde birbirinin tam aynı şekilde yapılabilirse, sonuçlar toplanabilir özelliktedir. Oysa gürültü düzensizdir ve birbirini giderme eğilimindedir, n defa ölçme yapıldığında artışı n kadar değil sadece \sqrt{n} kadardır. Bu durumda sinyal/gürültü oranı da \sqrt{n} faktörü kadar iyileştirilmiş olur.

Yukarıdaki örnekte ölçme sayısı $n = 1500$ olduğundan, FTIR'de, sinyal/ gürültü oranı $\sqrt{1500}$ kat veya yaklaşık 39 kat artırılmış olur.

Cihazların çoğunda sinyal ortalama işlemi bilgisayarla yapılır. Burada, ölçme işlemi çok sayıda tekrarlanır ve alınan sinyaller bir veya daha çok kanalda toplanır. Yeterli sayıda tekrardan sonra sinyaller toplanır ve ortalaması alınır.

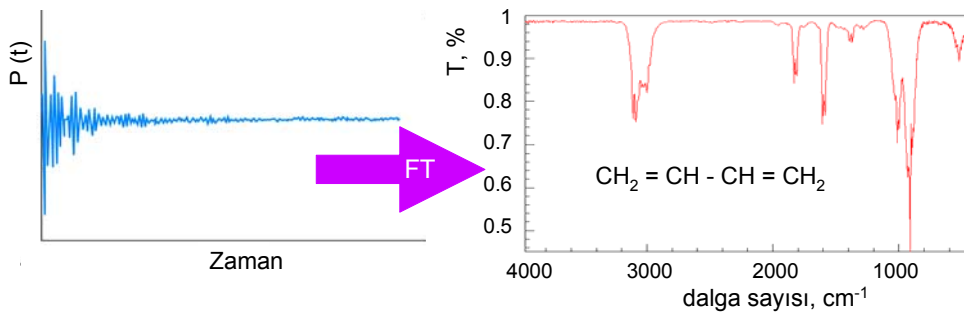
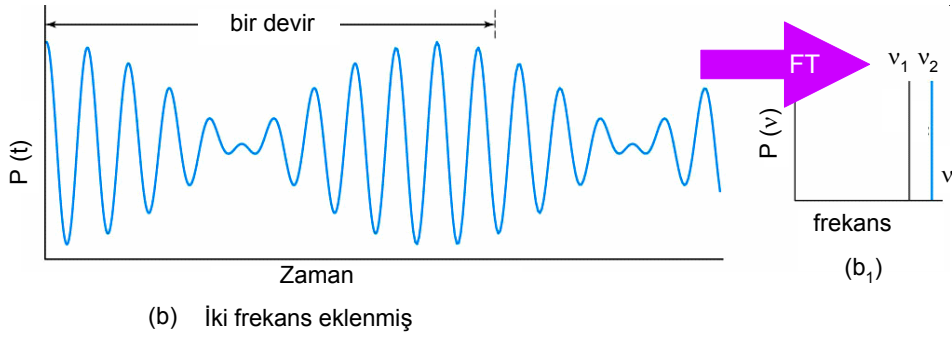
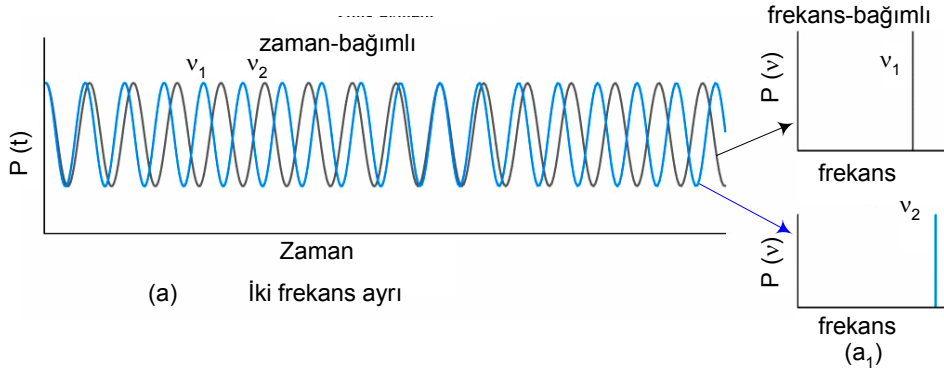
Fourier transform tekniğinde olduğu gibi, tüm rezolasyon elementlerinin aynı anda ölçümlerinin yapılabilirdiği spektroskopik yöntemlere "katlı veya çoklu (multiplex) yöntemler" denir. Ultraviyole ve görünür spektrada, sabit bir monokromatör ve bir Vidican tüpü ile yapılan ölçmeler de katlı yöntemlerdendir.

Zaman-Bağımlı Spektroskopi

Normal spektroskopiye frekans bağımlı spektroskopi denir, bunda ışının gücü, ışının frekansına (saniye⁻¹) veya dalga boyuna göre kaydedilir.

Zaman-bağımlı spektroskopide ise, tersine, ışın gücünün zamanla (saniye) değişimi incelenir.

Şekilde (a) iki-ayrı frekanstaki ışının, (b) iki-ayrı frekanstaki ışının birleştirilmiş halinin, ve (c) çok sayıda farklı frekanstaki ışınların zaman-bağımlı ve frekans bağımlı spektrumları görülmektedir.



Şekil-a'daki eğri iki ayrı monokromatik kaynaktan gelen iki ışının zaman bağımlı spektrumunu gösterir. ν_1 ve ν_2 frekansları, aralarındaki küçük frekans farklılıklarının görülebilmesi için aynı grafiğe alınmıştır. Burada güç $P(t)$ zamanın fonksiyonu olarak çizilmiştir. Şekil-b'deki eğri ise, iki frekansın da aynı kaynaktan gelmesi durumunda çizilen zaman bağımlı spektrumdur. İki dalga faza girerken ve çıkarken bir periyodiklik veya "salınım" gösterir.

Kaynaktan çıkan ışında bir kaç dalga boyu olması durumunda (şekil-c'de olduğu gibi), zaman bağımlı spektrum karmaşık bir hal alır. Dalga boylarının sayısı arttıkça zaman skalasında bir tekrarı görmek zorlaşır. Bir tekrar şeklin görülebilmesi için bazı dalga boylarının faza girip çıkması gerekir. Çoğu kez birbirine yakın olan dalga boylarının faz dışına çok çıkmalarıyla sinyal gücü zamanla zayıflar.

Zaman-bağımlı bir spektrum, frekans bağımlı bir spektrumla aynı bilgileri içerir, bunlardan biri matematiksel işlemlerle bir diğerine dönüştürülebilir.

Örneğin, Şekil (b), aşağıdaki eşitlikle Şekil (b₁)'den çıkarılmıştır.

$$P(t) = k (\cos 2\pi\nu_1 t + \cos 2\pi\nu_2 t + \cos 2\pi\nu_3 t)$$

Burada k bir sabit, t zamandır. Hatlar arasındaki frekans farkı, yaklaşık olarak %10 olayındadır.

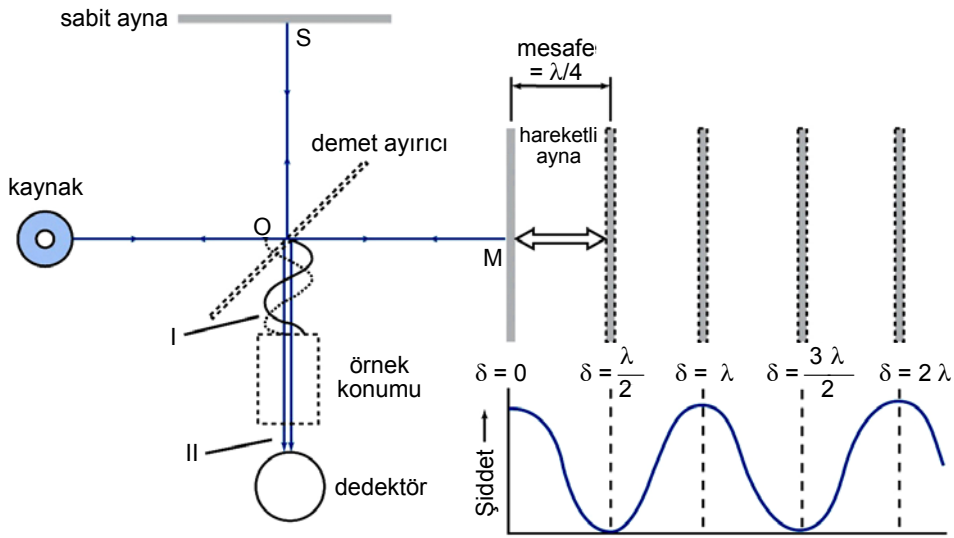
Zaman ve frekans bağımlı spektrumların birbirine dönüştürülmeleri, bir kaç hattan fazla frekans bulunması durumunda çok karmaşıklaşır ve hesaplamalar çok zorlaşır, işlem ancak yüksek-hızlı bilgisayarlarla yapılabilir.

Zaman Bağımlı Spektra Çizme Yöntemleri

Zaman-bağımlı spektrallarda, absorpsiyon spektroskopisinin frekans aralığındaki ışın kullanılamaz (ultraviyole için 10^5 Hz, nükleer magnetik rezonans için 10^7 Hz dir); çünkü algılama süresi çok hızlı transduserler zaman-bağımlı spektralar için uygun değildir. Bunlarda transduserin yüksek-frekanslı bir sinyalin sadece ortalama gücünü algılaması fakat periyodik değişiklikleri görmemesi istenir. Bunun için de, yüksek-frekans sinyali, sinyalle beraber taşınan zaman ilişkisini bozmadan, ölçülebilecek bir frekansa değiştirilir (modülasyon); yeni oluşan sinyaldeki frekanslar orijinal halindeki frekanslarla doğru orantılı olmalıdır. Spektrumun çeşitli dalga boyu aralıklarında değişik sinyal değiştirme yöntemleri uygulanır. İnfrared bölgede çoğunlukla Michelson interferometre yöntemi kullanılır.

Michelson Interferometreler

İnfrared ışını değiştirmede kullanılan aletler ilk defa 1891'de Michelsonun dizayn ettiği interferometreye benzer. Michelson interferometre bir ışın demetini önce ikiye (yaklaşık eşit güçlerde) ayırır ve bunların yarıları sonra tekrar birleştirilir; birleştirmeyi o şekilde yapar ki birleştirilmiş demetin şiddetindeki değişiklikler, iki yarım demetin yolları arasındaki farkın fonksiyonu olarak ölçülür. şekilde infrared Fourier transform spektroskopide kullanılan Michelson Interferometrenin şematik diyagramı görölmektedir



- I. M ve S aynalarından ışık dalgaları
- II. M ve S aynalarından demetler;
birleřtirilmişlerdir

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

Bir Michelson interferometrenin řematik diyagramı

şekilde göröldüğü gibi, bir kaynaktan gelen ışın demeti paralelleştirilerek bir ışın ayırıcıya gönderilir, burada ışının yarısı geçirilir diğer yarısı yansıtılır. Böylece ikiye ayrılan demetlerden biri sabit diğeri hareketli bir aynaya giderek yansıtılır; burada her bir demet yarısı örnek ve dedektör yönünde, diğer yarısı kaynak yönünde gidecek şekilde tekrar ikiye bölünür; ilk çıkan demetin sadece yarısı örnekten geçerek dedektöre ulaşır, diğer yarısı kullanılmaz.

Hareketli aynanın yatay hareketi ile dedektöre giden ışın dalgalanır. İki ayna da ayırıcıdan eşit uzaklıkta olduğu zaman, birleştirilmiş ışını oluşturan parçalar tümüyle faz içindedir ve güç en yüksek düzeydedir. Monokromatik bir kaynaktan hareketli ayna, dalga boyunun tam 1/4 üne eşit mesafelerde olacak şekilde her iki yöne doğru hareket eder, böylece yansıyan demetin yolu da dalga boyunun 1/2 si kadar değişir (her bir yöne 1/4 dalga boyu olduğundan). Bu koşullarda negatif (azaltıcı) girişim, birleştirilecek ışınların gücünün sıfır olmasına neden olur. Daha uzak noktalara hareket, iki yarım demetin tekrar faz içine girmesini sağlayarak tekrar pozitif (artırıcı) girişimi oluşturur. İki ışının yolları arasındaki fark,

$$\text{gecikme, } \delta = 2(M - F)$$

Dedektör çıkışından alınan gücün gecikmeye göre çizilen eğrisine de "interferogram" denir; monokromatik ışın için çizilen bir interferogram yukarıdaki şeklin sağ tarafında görüldüğü gibidir ve bir kosinüs eğrisine benzer (kosinüs eğrisi sinüs eğrisine tercih edilir, çünkü $\delta = 0$ olduğunda güç daima maksimumdur ve iki yol uzunluğu birbirine eşittir).

Tipik bir infrared yazıcı interferometrede ayna sabit bir v_M cm/sn hızla (bir motor ile) hareket eder. Pikler gelen ışının dalga boyunun çok katlarındaki dalga boylarında olacağından, interferogramın frekansı

$$f = \frac{2 v_M \text{ cm/sn}}{\lambda, \text{ cm}}$$

olur. λ , gelen ışının dalga boyudur, 2 faktörü ise yansıma olayının gecikme etkisini iki kata çıkardığını gösterir. Bazı durumlarda dalga boyu (λ , cm) yerinde dalga sayısının (σ , cm^{-1}) bulunması tercih edilir. Yani,

$$f = 2 v_M \sigma$$

Işının "optik frekansı" ve interferogramın frekansı arasındaki ilişki:

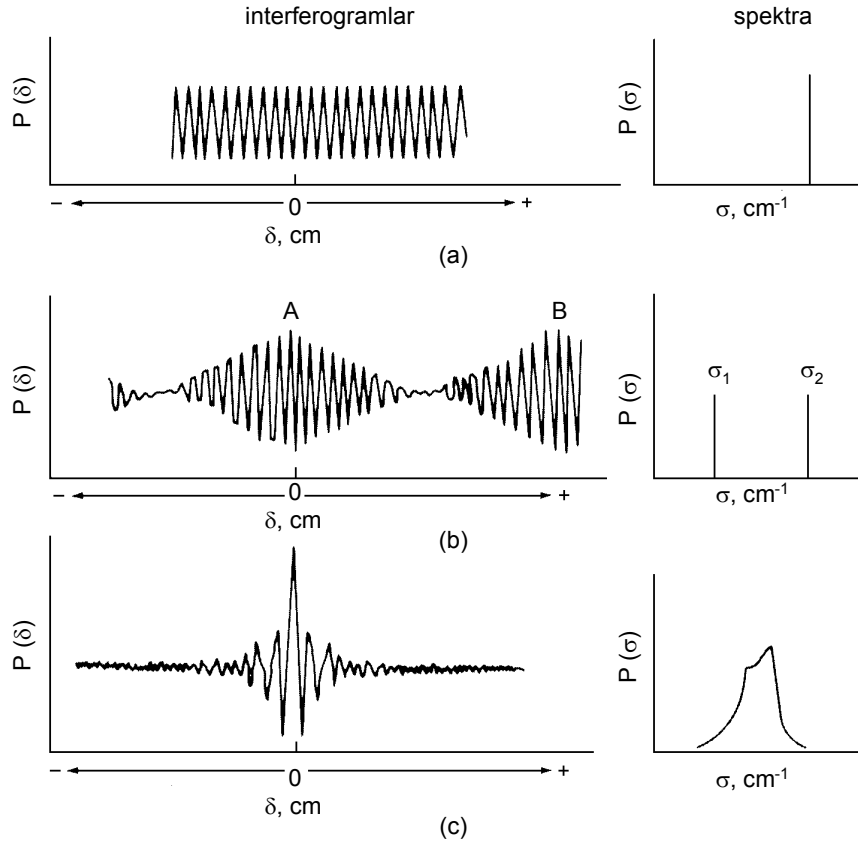
$$\lambda = \frac{c}{\nu} \text{ olduğundan,} \quad f = \frac{2 v_M}{c} \nu$$

Burada ν ışının frekansı, c ışık hızıdır (3×10^{10} cm/sn). v_M sabit olduğu zaman interferogram frekansı f , optik frekans ile doğru orantılı olur. Orantı sabiti çoğunlukla çok küçük bir sayıdır. Örneğin, ayna 1.5 cm/sn hızla hareket ediyorsa,

$$\frac{2 v_M}{c} = \frac{2 \times 1.5 \text{ cm/sn}}{3 \times 10^{10} \text{ cm/sn}} = 10^{-10} \quad f = 10^{-10} \nu$$

Bazı tip infrared transduserler sinyal gücünde peş peşe dalgalanmalar oluşturarak frekansı ses dalgaları frekanslarına kadar düşürürler. Bu koşullarda çizilen bir zaman bağımlı spektrum (interferogram), doğrudan infrared kaynaktan gelen çok yüksek frekanslı ışınla çizilen zaman bağımlı spektrumla aynı görünümündedir.

Aşağıdaki şekilde, sol kısımda zaman bağımlı interfeogramlar ve sağ kısımda da bunların frekans bağımlı grafikleri görülmektedir.



İnterferogram ve optik spektraların kıyaslanması

İnterferogramların Fourier Transformasyonu:

Şekil-a'da görülen interferogramın kosinüs dalgası teorik olarak aşağıdaki eşitlikle tarif edilebilir:

$$P(\delta) = \frac{1}{2} P(\sigma) \cos 2 \pi f t$$

$P(\sigma)$ interferometreye giren infrared demetin gücü, $P(\delta)$ interferogram sinyal gücünün büyüklüğüdür. Parentez içindeki semboller güçlerden birinin frekans bağımlı (σ) değerinin zaman bağımlı (δ) olduğunu belirtir. Uygulamada yukarıdaki denklem, interferometrenin ışını ikiye ayırmadığı ve dedektör algılaması ile ampliflerin frekans-bağımlı olarak çalıştığı varsayılarak düzenlenir. Böylece, $P(\sigma)$ ye bağlı yeni bir değişken $B(\sigma)$ ortaya çıkar. Buna göre denklem yeniden yazılarak aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$P(\delta) = B(\sigma) \cos 2 \pi f t$$

$$P(\delta) = B(\sigma) \cos 2 \pi 2 v_M \sigma t$$

Ayna hızı, gecikme terimi ile veya aşağıdaki eşitlikle tarif edilebilir.

$$v_M = \frac{\delta}{2 t}$$

İnterferogram sinyallerinin büyüklüğü, gecikme faktörü ve optik giriş sinyali dalga sayısının bir fonksiyonu olarak ifade edilir:

$$P(\delta) = B(\sigma) \cos 2 \pi \delta \sigma$$

İki farklı frekans içeren bir interferogram için (Şekil-b),

$$P(\delta) = B_1(\sigma) \cos 2 \pi \delta \sigma_1 + B_2(\sigma) \cos 2 \pi \delta \sigma_2$$

Sürekli bir kaynak durumunda (Şekil-c) ise, interferogram, sonsuz sayıdaki cosinüs terimlerinin toplamı olur.

Infrared Fourier transform spektroskopisi, $p(\delta)$ yu δ nın fonksiyonu olarak çizer

$$P(\delta) = \int_{-\infty}^{+\infty} B(\sigma) \cos 2 \pi \sigma \delta d\sigma$$

Bu ilişkinin matematiksel dönüşümüyle (integralin Fourier transformu), $p(\sigma)$ yu σ nun fonksiyonu olarak veren deklemler elde edilir:

$$P(\sigma) = \int_{n=-\infty}^{+\infty} B(\delta) \cos 2\pi\sigma\delta n d\delta$$

Her iki denklem de demetin sıfırdan sonsuza kadar olan tüm dalga sayılarını içerdiği ve ayna hareketinin sonsuz uzunluğa kadar olduğu varsayılmıştır; bu nedenle bu denklemler bilgisayarla bile çözülemez. Bir bilgisayarla yapılan Fourier transformasyonlarda dedektör çıkışı digitaldir; çıkıştan periyodik olarak veri örnekleri alınır, toplanır. Birinci denkleme göre örnek alma aralıkları $d\delta$ 'nin çok çok küçük, $d\delta \rightarrow 0$ olmasını gerektirir.

Uygulamada, sadece belirli gecikme aralıkları (birkaç santimetre) için belirli büyüklükte örnek alma aralıklarındaki veriler toplanabilir. Bu zorunluk, bir Fourier transform cihazının rezolusyonunu ve frekans aralığını sınırlar.

Fourier Transform Spektrometrenin Rezolusyonu

Bir Fourier transform spektrometrenin rezolusyonu, cihazın tam olarak ayırabildiği iki bandın dalga sayıları arasındaki fark ile tarif edilir. σ_1 ve σ_2 birbirinden ayrılabilen infrared bandların dalga sayıları olduğuna göre,

$$\Delta\sigma = \sigma_2 - \sigma_1$$

İki bandın birbirinden ayrılabilmesini göstermek için, iki banda ait bir periyod veya tekrar eğrisini tam olarak veren zaman bağımlı spektrum çizilebilir. σ_1 ve σ_2 bandlarının rezolusyonları için, sıfır gecikmedeki bir maksimumundan, iki dalganın tekrar faz içinde olduğu ikinci bir maksimumuna kadar interferogramının çizilmesi gerekir. $\delta\sigma_2$ nin $\delta\sigma_1$ den 1 kadar büyük olması durumunda da B deki maksimum oluşur.

$$\delta\sigma_2 - \delta\sigma_1 = 1 \quad \sigma_2 - \sigma_1 = \frac{1}{\delta}$$

$$\Delta\sigma = \sigma_2 - \sigma_1 = \frac{1}{\delta}$$

Örneğin, 0.1 cm^{-1} rezolusyon elde edilebilmesi için ayna hareketinin uzunluğu ne olmalıdır?

$$\Delta\sigma = \sigma_2 - \sigma_1 = \frac{1}{\delta} \quad 0.1 = \frac{1}{\delta} \quad \delta = 10 \text{ cm}$$

Ayna hareketi gecikmenin yarısı olduğundan hareketin uzunluğu $10/2 = 5$ cm dir.

Rezolusyon ayna hareketinin uzunluğundan başka aynanın düz ve ayırıcının eğikliğinden de etkilenir. Ayrıca interferometreye giren ışın demetindeki ışınların birbirine yaklaşması veya uzaklaşması durumlarında da rezolusyon zayıflar.

İnterferogram Örneği

Bir interferogramın Fourier transformunu hesaplamak için, eşit gecikme aralıklarında ışın gücü verileri alınır ve bilgisayarın hafızasında biriktirilir. Rezolusyon elementlerin minimum sayısı (X) ile, bir interferogramdan tüm detayları ile bir spektrum çizilebilir. X, aşağıdaki eşitlikle bulunur.

$$X = \frac{2(\sigma_{\text{maks}} - \sigma_{\text{min}})}{\Delta\sigma}$$

Örneğin, $4000-650 \text{ cm}^{-1}$ aralığında bir IR spektrumu çizebilmek için, rezolusyonun 1.5 cm^{-1} olması halinde kaç rezolusyon elementi bulunması gerekir?

$$X = \frac{2(4000 - 625)}{1.5} = 4500$$

4500 noktadaki ışın gücünün ölçülmesi, kaydedilmesi ve biriktirilmesi gerekir.

Fourier Transform Cihazları

Sürücü Mekanizma

İyi bir interferogram, hareketli aynanın hızı sabit olmalı ve herhangi bir zamandaki konumu tam olarak bilinmelidir. Ayna düzlemi de, 10 cm 'lik veya daha fazla aralıktaki tam bir süpürme işlemi boyunca sabit kalmalıdır.

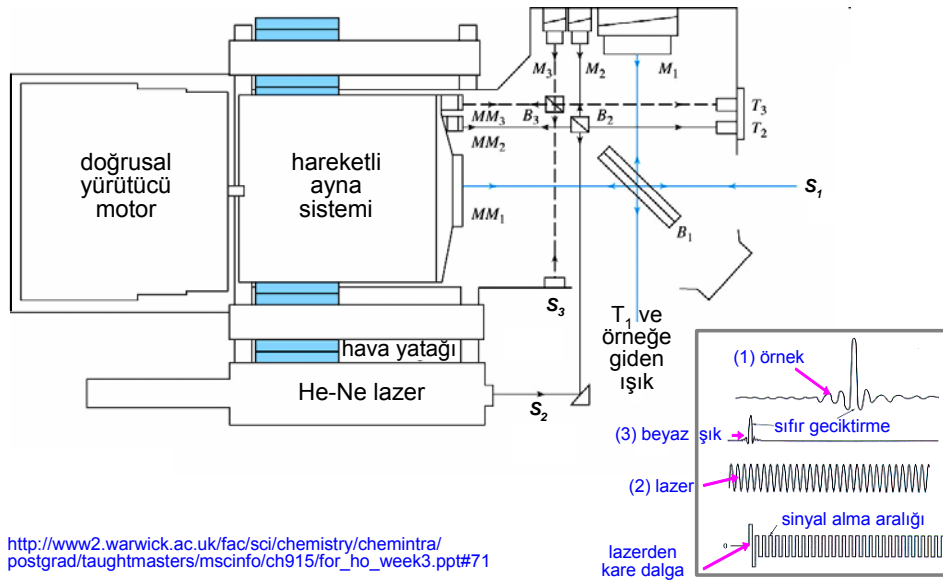
Dalga boylarının mikrometre seviyelerinde olduğu uzak-infrared bölgede aynanın, bir dalga boyunun kesirleri için geldiği yeni konum, motorlu bir mikrometrik vida ile tam doğru olarak ölçülebilir.

Orta- ve yakın-infrared bölgelerde ise daha hassas ölçme yöntemlerine gereksinim vardır. Burada, ayna kasası paslanmaz çelik kollar arasındaki hava yastıkları üzerinde tutulur. Kasa, bir mikrofondaki ses sarımlarına benzer elektromagnetik bir sarım ile yürütülür; sarımdaki akımın az bir miktarda artırılmasıyla ayna sabit bir hızda hareket eder. Ulaşması gereken yere geldiğinde, akımın hızla ters yöne

çevrilmesiyle süratle başlangıç noktasına döner. Aynanın bir gidiş gelişi 2-18 cm arasında değişir; hareket hızı 0.05-4 cm/sn aralığındadır.

Infrared bölgelerde başarılı çalışmalar yapılabilmesi için ayna sisteminde iki önemli ilave özellik bulunmalıdır. Bunlardan biri hassas gecikme aralıklarında interferogram örneklerinin alınması, ikincisi ise sinyal ortalamasına izin veren sıfır gecikme noktasını tam doğru olarak saptayabilecek yöntemin bulunmasıdır. Eğer sıfır gecikme noktası hassas olarak bilinemezse, tekrarlanan süpürmelerden alınan sinyaller tümüyle faz içinde bulunmazlar ve ortalama yöntemi ile sinyal artırılacağına (düzeltileceğine) daha da bozulur.

Hassas sinyaller alınması ve ortalama değerlerin bulunması için modern cihazlarda bir yerine üç interferometre bulunur; bunlarda üç hareketli ayna tek bir ayna kasasına yerleştirilmiştir. Her üç interferometre sisteminin kısımları ve ışın yolları 1, 2 ve 3 alt kodları ile gösterilmiştir.



http://www2.warwick.ac.uk/fac/sci/chemistry/chemintra/postgrad/taughtmasters/mscinfo/ch915/for_ho_week3.ppt#71

Bir Fourier transform infrared spektrometre için Michelson interferometre; S_1 infrared, S_2 lazer ve S_3 beyaz ışık kaynaklarını gösterir; küçük resim üç interferometre için zaman-bağımlı sinyallerdir

1 numaralı sistem küçük şekilde "örnek" eğrisine benzer bir interferogram veren infrared sistemdir.

2 numaralı sistem çok bilinen "lazer-ışın, referans sistemidir", bunda örnek alma aralıkları de elde edilebilir. Lazer sisteminde bir helyum neon lazer kaynağı (S_2), M_1 ve M_2 aynalarından oluşan bir interferometrik sistem, bir ışın ayırıcı (B_2) ve bir transduser (T_2) bulunur. Sistem çıkışında sinüzoidal bir sinyal elde edilir. Bu sinyal, elektronik olarak kare-dalgaya dönüştürülür; birbirini takip eden sıfır geçişlerde örnek alma başlar veya biter. Lazer-ışını referans sisteminde tekrarlanma yüzdesi çok yüksek, örnek alma aralıkları çok düzenlidir. Pek çok cihazda, lazer sinyali aynı zamanda ayna-yürütme sistemi hızını sabit seviyede tutma işlevini de yapar.

Üçüncü interferometre sistemine "beyaz-ışık" sistemi denir ve tungsten bir kaynak (S_3) ile görünür ışına hassas bir transduser (T_3) bulunur. Ayna sistemi sıfır gecikme verecek şekilde yerleştirilmiş olup, analitik sinyaller algılama halinde sıfır noktasından sola doğru hareket eder. Kaynak polikromatik olduğundan, sıfır gecikmedeki gücü bu noktadan önce ve sonra oluşan herhangi bir sinyalden daha büyüktür. Böylece bu maksimum, tekrarlanabilme dereceleri yüksek veri toplamada odak noktası olarak alınır.

Modern fourier transform cihazlarındaki üçlü ayna dizaynı frekansların çok hassas tayinine olanak verir. Böylece ulaşılan yüksek tekrarlanabilirlik, ortalama işleminin çok sağlıklı yapılabilmesini sağlar.

Demet Ayırıcılar

Demet ayırıcılar, ışının yaklaşık %50'sini yansıtabilecek seviyelerde refraktif indeksleri olan şeffaf malzemelerden yapılır. Uzak-infrared bölgede çok kullanılan bir malzeme, refraktif indeksi düşük iki katı madde arasına sıkıştırılmış ince bir Mylar filmidir. Orta-infrared bölgede kullanılan ışın ayırıcılar sezyum iyodur (veya bromür), NaCl veya KBr üzerine ince bir film halinde Ge veya Si çöktürülerek hazırlanır. Yakın-IR bölgede uygun olan ayırıcılar CaF_2 üzerinde demir (3) oksit filmi içerirler.

Kaynak ve Dedektörler

Fourier transform IR cihazların kaynakları, daha önce anlatılan diğer infrared kaynaklara benzer. İlk çıkarılan cihazlarda, diğer IR dedektörlere göre algılama za-

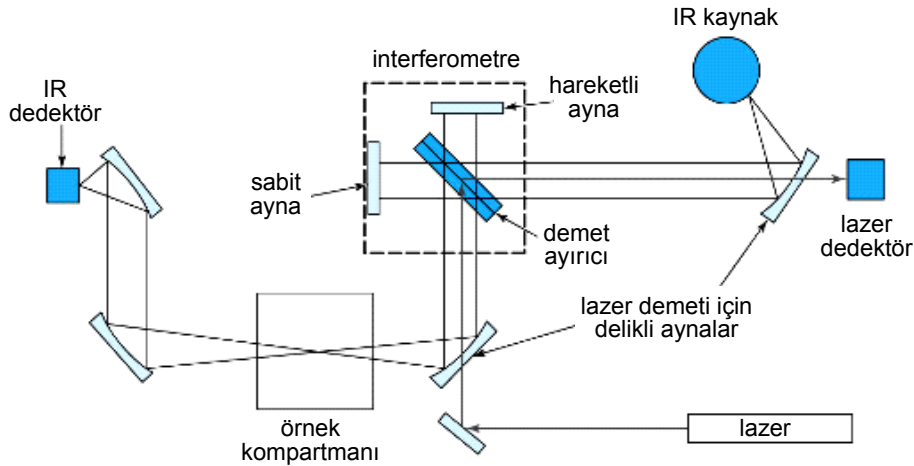
manı daha kısa olan triglisin sülfat piroelektrik dedektörler kullanılırdı. Şimdi ise hassasiyeti daha da fazla olan sıvı azotla soğutulmuş civa/kadmiyum tellürür veya indiyum antimonür fotoiletken dedektörler kullanılmaktadır. Başka tip dedektörler üzerinde de araştırmalar sürdürülmektedir.

Fourier Transform Spektrometre Tipleri

FTIR spektrofotometrelerde hız, rezolusyon, hassasiyet ve doğruluk son derece yüksektir. Sistemde dispersiv element bulunmaz (monokromatör yoktur). Michelson Interferometre ile tüm dalga boylarını anında algılar, spektral bilgileri içeren girişim paternleri üretir.

Tek ve çift ışın yollu enstrüman tipleri vardır. Uzak-infrared bölgede çalışan cihazlar çoğunlukla tek-ışın yollu olarak dizayn edilirler. Daha yüksek frekans seviyelerindeki cihazların çoğu çift-ışın yolludur.

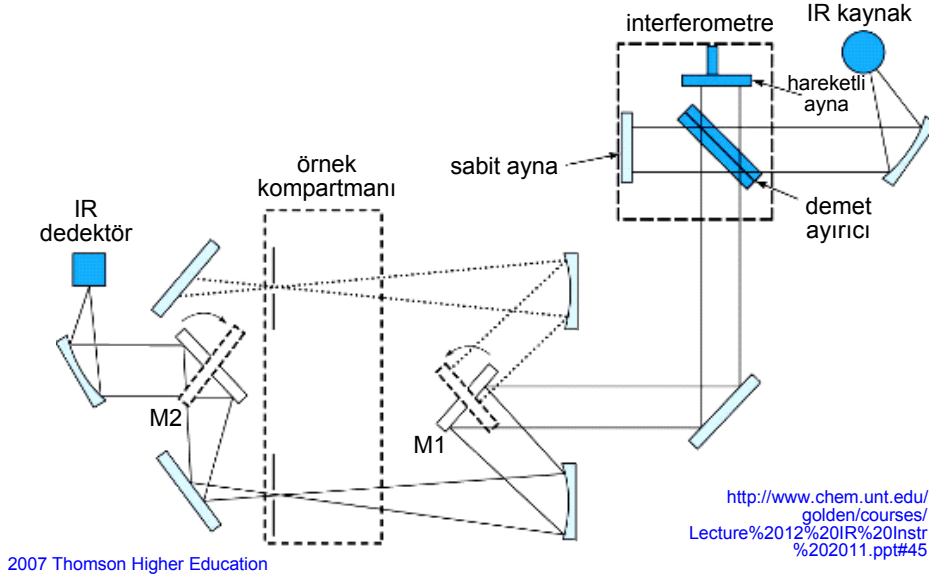
Tek ışın yollu cihazlarda önce referans, sonra örnek bilgileri kaydedilir; sonra örnekten referans verileri çıkarılır. Çift ışın yollu cihazlarda doğrudan sonuç örnek spektrumu alınır.



2007 Thomson Higher Education

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

Tek-ışın demetli Fourier Transform IR Spektrometreler; FTIR



Çift-ışın demetli Fourier Transform IR Spektrometreler; FTIR

Ticari Cihazların Performans Özellikleri

Çeşitli frekans aralıklarında ve değişik ayırma gücüne sahip Fourier transform spektrofotometreler vardır. Bazıları sadece uzak-IR bölgeyi (~ 10 ile 500 cm^{-1}) kapsayacak şekilde dizayn edilmişlerdir; bunlardaki en iyi rezolüsyon 0.1 cm^{-1} kadardır. Bazı cihazlar ise orta-IR bölgede çalışırlar; bunların çoğunda kaynak ve demet ayırıcı, çeşitli dalga sayıları aralığını elde edebilmek için değiştirilebilir özelliktedir. Demet ayırıcılar, dedektörler ve kaynakların değiştirilebilir olması bir cihazın görünür bölgeden uzak-infrared bölgeye (16000 cm^{-1} - 10 cm^{-1} veya, 0.6 - $1000 \mu\text{m}$) kadar kullanılabilmesine olanak verir.

Cihazların rezolüsyonları 2 - 0.06 cm^{-1} arasında değişir. En yüksek rezolüsyonda tam bir spektrumun alınması sadece birkaç dakikada tamamlanır. Birkaç cm^{-1} kadar rezolüsyonla çalışılması halinde tüm spektrumun bir televizyon ekranına yansıtılması 1 saniyeden daha az bir zamanda gerçekleşir.

FT IR Uygulamaları

Fourier transform spektroskopi, düşük ışın enerjisinin önemli bir sorun olduğu hallerde başarılı spektrumlar alınmasını sağlar. Bu cihazlarda verileri kazanma, dizme, sinyal ortalama, ve Fourier transformasyonu kontrol eden çok gelişmiş bir bilgisayar bulunur. FTIR'ın dispersiv tekniğe karşı önemli avantajları:

- **Hızlılık:** Tüm frekanslar aynı anda ölçüldüğünden FTIR ile yapılan ölçme işlemi sadece saniyeler içinde tamamlanır. Bu özelliğe Fellgett avantajı da denilmektedir. İnterferometrik sistemin Fellgett avantajı, prizma veya gratingli cihazlardaki sinyal/ gürültü oranlarını önemli derecede düzenler.
- **Hassasiyet:** Hassasiyet birkaç nedenle çok yüksektir. Kullanılan dedektörler daha hassastır. İnterferometrenin optik sistemi, dağıtıcı optik sistemlere kıyasla daha yüksek enerjili ışın geçmesine olanak verirler (Jacquinot avantajı); bu durum gürültü seviyesinin düşmesini sağlar, dedektöre ulaşan yüksek enerji hassasiyeti artırır.. Ayrıca, hızlı tarama da sinyal/gürültü oranını yüksteceğinden, ilave bir gürültü düzeltilmesi elde edilir.
- **Mekanik Basitlik:** İnterferometredeki tek hareketli parça hareketli aynadır. Bu özellik sisteme mekanik basitlik sağlar, parçalar takıp çıkarma işlemini en az düzeye düşürür.
- **iç Kalibrasyon:** FTIR enstrümanlarda, iç dalga boyu kalibrasyon standardı olarak HeNe lazerler kullanılır (Connes avantajı). Sistemin kalibrasyonu kendi kendine yapılır, dışardan ir kalibrasyon işlemine gerek olmaz.

Fourier transform cihazlarının tek dezavantajı, cihazın ve bakımının çok pahalı olmasıdır.

Aşağıda, Fourier transform spektroskopisinin önemli uygulamalarından bazı örnekler verilmiştir.

Uzak - İnfrared Spektroskopi

Fourier transform yönteminin ilk uygulamaları, $400-10 \text{ cm}^{-1}$ ($25-1000 \text{ }\mu\text{m}$) aralığını kapsayan bölgede yapılmıştır. İnterferometrik sistemin dağıtıcı sisteme kıyasla enerji yönünden avantajlı oluşu daha kaliteli spektralar alınmasını sağlar. Ayrıca spektrofotometrelerde, gratingde kırılan ışınların üst üste düşmesi nedeniyle karmaşık bir durumla karşılaşılır.

Uzak-infrared bölge özellikle inorganik maddelerle çalışmaya uygundur. Çünkü metal atomları ve inorganik (ve organik) ligandlar arasındaki gerilme ve eğilme titreşimleri, çoğunlukla 600 cm^{-1} ($>17 \mu\text{m}$) den düşük dalga sayılarındaki frekanslarda oluşur. Örneğin ağır-metal iyodürleri 100 cm^{-1} den düşük bölgede, bromürler ve klorürler ise daha yüksek frekanslarda absorpsiyon yaparlar. Metal-organik bağların absorpsiyon frekansları hem metal atomuna hem de gruptaki organik kısmın karakterine bağlı olarak değişir.

İnorganik katı maddelerin uzak-infrared bölgedeki çalışmalarından kristalin yapısı ve yarı iletken maddelerin geçiş enerjileri hakkında önemli bilgiler de elde edilir.

Moleküllerin uzak-infrared bölgede absorpsiyon yapabilmeleri için sadece hafif atomlardan oluşması ve ikiden daha fazla atomun (hidrojen dışında) katıldığı iskelet eğilme titreşiminin bulunması gerekir. Buna örnek olarak süstitüe benzen türevleri gösterilebilir (bu bölgede birkaç absorpsiyon piki vardır). Spektralar oldukça özeldir ve her bir maddenin tanımına olanak verir; bu bölgede karakteristik grup frekansları da bulunur.

Uzak-infrared bölgede sabit dipol momenti olan gaz halindeki moleküllerin saf dönme hareketlerinden oluşan absorpsiyonlar gözlenir. H_2O , O_3 , HCl ve AsH_3 bu tip moleküllerdendir. Suyun absorpsiyonu sıkıntılı durumlara neden olduğundan spektrometrenin sudan temizlenmesi için uygun bir gaz geçirilir veya vakumla kurutulması gerekir

Orta - İnfrared Spektroskopi

$650\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$ aralığını kapsayan bölgede Fourier transform spektroskopinin uygulanmasıyla, bazı enerji sınırlamalarının neden olduğu özel sorunlar en düşük düzeye iner. Örneğin, absorpsiyonun çok düşük olduğu mikro miktarlardaki örneklerle çalışılabilir; $100 \mu\text{m}$ gibi küçük taneciklerin spektraları alınabilir. Spektraların çok süratli alınmasını gerektiren kararsız maddeler için de yöntem çok uygundur.

Tek-ışın yollu Fourier transform spektroskopi seyreltik çözeltilerle çalışma da başarılı sonuçlar verir. Burada, solvent ve çözeltinin interferogramları ayrı ayrı çekilir ve bilgisayarda toplanır. Saf maddenin spektrumu, yine bilgisayarla verilerin birbirinden çıkarılmasıyla elde edilir. Dağıtıcı-tip spektrometrelerde bu fark o kadar küçük olur ki bundan hareketle maddenin tanımlanması yapılamaz. Fourier transform spektroskopinin sulu çözeltilerle çalışmaya olanak vermesi önemli bir özelliğidir.

Gaz Kromatografik Ayırmalardan Sonra Maddelerin Tanımlanması

İnfrared Fourier yöntemin orta-infrared bölgedeki en önemli uygulaması, gaz kromatografik kolondan ayrılan fraksiyonların hemen, "on-line" tanımının yapılabilmesidir. Bu tip bir analiz bir kaç dakikada tamamlanmalıdır; böylece kaydedicili bir interferometrede olduğu gibi süratle veri alınır. Bu uygulamanın detayları gaz kromatografi kısmında verilmiştir.

Emisyon Spektroskopisi

İnfrared ışını absorblayabilen moleküller, ısıtıldıkları zaman infrared dalga boylarında ışın çıkarma (emisyon) özelliği de gösterirler. bu olayın analitik uygulamalarda kullanılamayışının temel nedeni emisyon sinyallerinin sinyal/gürültü oranının zayıf (küçük) olmasıdır, özellikle örneğin sıcaklığı çevre sıcaklığına göre fazla yüksek değilse interferometrik yöntemle son zamanlarda ilginç ve yararlı uygulamalar yapılabilmektedir.

İnfrared emisyon spektroskopisi mikrogram seviyelerindeki pestisaydların tanımlanmasında da kullanılabilir. Bu konuda yapılmış bir çalışmada (I.Coleman and M.J.D low, spektrochim. Acta, 22, 1293, 1966) bir Fourier transform spektrometreden yararlanılmıştır. Çalışmada pestisid örneği uygun bir çözücüde çözülür ve bir NaCl veya KBr levhaya dökülerek çözeltisi buharlaştırılır. Levha spektrometre girişine yakın bir yerde elektrikle ısıtılarak kalan çözücü izleri de uzaklaştırılır. DDT, malatyon, ve dieldrin gibi pestisidler bu yöntemle 1-10 µg a kadar tanımlanabilirler.

İnterferometrik teknikle endüstri bacalarından çıkan maddeler uzaktan izlenebilir.

Bu tip uygulamalardan biri, 8-inç yansıtıcı bir teleskop üzerine bir interferometre yerleştirilerek yapılır. Teleskop bacadan çıkan gaz üzerine odaklanarak, CO ve SO₂ bir kaç yüz feetlik uzaklıktan algılanabilir.

Yararlanılan Kaynaklar

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