

Kromofor Gruplar

OH, -NH₂, -Cl sübstitüentleri varlığında, dalgaboyu kayması %30'a yaklaşır.

Bunlar elektron çeken gruplar olduğundan karbonil karbonunun elektronegativitesini, dolayısıyla karbonil grubunun çift bağ karakterini arttırlar.

Bir maddede C=O, -NO₂, -NO, C=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 geçişlerin düşük enerjiyle gerçekleşebilmesidir.

NH₂, -OH ve -SH gibi gruplar; kendileri renkli olmamakla beraber, renkli maddelerde bulunmaları halinde maddenin absorpsiyonunu uzun dalgaboyuna kaydırırlar ve absorpsiyon şiddetini de arttırlar.

Bu gruplara **oksokrom gruplar** denir.

Kromofor grubun absorpsiyonunun, oksokrom grubun etkisiyle uzun dalgaboyuna kaymasına **batokromik etki (kırmızıya kayma)** denir.

Ortamın değişmesi veya konjügasyonun 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.

Elektronik geçişleri değiştiren etkenler

1. Konjüгатif etki,
2. Rezonans etkisi,
3. İndüktif etki,
4. Çevre etkisi.

Anorganik Maddelerin ve Komplekslerin

UV-GB 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 GB'de absorpsiyon gösterirler

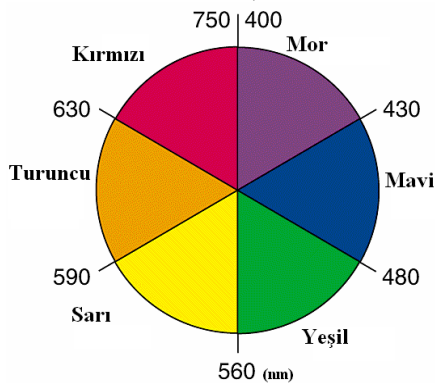
Geçiş metallerinin spektral özellikleri, 3d ve 4d orbitallerinin çeşitli enerji seviyeleri arasındaki elektronik geçişlerden kaynaklanır.

Lantanit ve aktinit serileri için absorpsiyon bandları 4f ve 5f elektronlarının elektronik geçişlerinden kaynaklanır.

Bir ligandın yerini başka bir ligandın alması ligandlarla katyon arasındaki bağın kuvvetine bağlıdır.

Geçiş metal iyonlarının renkleri ve bu renkler üzerinde kimyasal çevrenin etkisi en basit şekilde "**kristal alan kuramı**" ile açıklanır.

Kristal alan kuramı, elektriksel etkileşime dayanır.



Beer Kanunu'ndan Sapmalar

Beer Kanunu genellikle 0,01 M 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.

UV-GB'nin Analitik Uygulamaları

Kalitatif Analiz

Ultraviyole ve görünür spektrofotometrisi, kalitatif analizde sınırlı bir uygulamaya sahiptir; çünkü absorpsiyon maksimum ve minimumların sayısı oldukça sınırlıdır. Bu yüzden, kuşkuyla yer bırakmayacak biçimde kesin bir kalitatif analiz yapmak çoğu kez olanaksızdır.

Bir organik bileşimin 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.

- 200-210 nm'den daha büyük dalga boylarında absorpsiyon yoksa,

a) Konjuge gruplar,

b) C=O grupları,

) Yüksek derecede süstitüe olmuş C=C,

) Halojenler ve tek bağlı oksijen hariç ortaklanmamış elektron çifti içeren başka bir atom, olmadığı sonucuna varılabilir.

Kantitatif Analiz

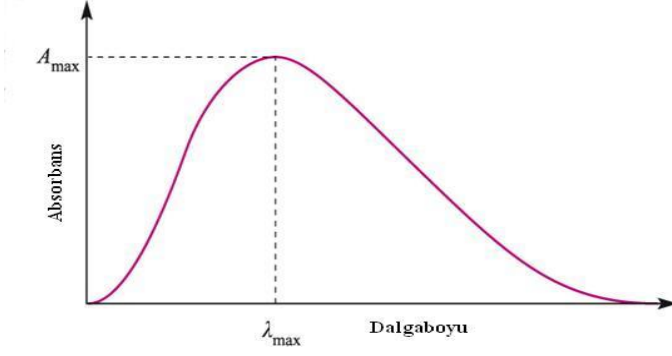
UV-GB spektroskopisi, kantitatif analiz için elverişli olan en yararlı ve en yaygın kullanılan araçlardan biridir.

Spektrofotometrik ve fotometrik yöntemlerin önemli özellikleri şu hususları içerir:

1. Hem organik hem de inorganik sistemlere yaygın uygulanabilirlik,
2. 10⁻⁴ M'dan 10⁻⁵ M'a kadar değişen tipik duyarlılık değerleri (bu sınır belirli modifikasyonlarla 10⁻⁶ - 10⁻⁷ M'a kadar indirilebilir,
3. orta-derecede seçimlilik,
4. iyi bir doğruluk (tipik olarak % 1 ila % 3 arasında bağıl belirsizlik değerlerine rastlanırsa da özel önlemlerle hatalar binde birkaç düzeyine indirilebilir),
5. veri toplama kolaylığı ve elverişliliği.

Dalga Boyu Seçimi

Normal olarak spektrofotometrik absorbans ölçümleri, bir absorpsiyon bandına karşı gelen bir dalgaboyunda yapılır, çünkü birim derişim başına absorbans değışimi 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 tekrarlanmasıdaki hatalardan gelebilecek belirsizliklere daha az duyarlıdır.