ULTRAVİYOLE ve GÖRÜNÜR BÖLGE MOLEKÜLER ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ

TEMEL KAVRAMLAR

Monokromatik ve I_0 şiddetindeki bir ışık demeti, kalınlığı b cm olan bir tüpte bulunan çözeltideki herhangi bir molekül tarafından absorplandığında şiddeti azalır ve tüpü I şiddetinde terk eder. Işımanın şiddetindeki bu azalmanın bir kısmı örnek kabının çeperlerinde ortaya çıkan yansımalar veya çözeltide bulunabilecek asılı taneciklerinin yol açtığı saçılmalar sonucu oluşur. Sadece moleküllerin o dalga boyundaki ışımaya absorplaması sonucu ortaya çıkan azalma **BEER-LAMBERT** eşitliği ile verilir. Bu eşitliğe göre, örnek kabına giren ve kabı terk eden ışık şiddetlerinin logaritmalarının farkı,ışıkla etkileşen moleküllerin birim hacimdeki sayısı ile, yani derişim ile, orantılıdır:

$$\mathbf{Log\ (Io/I)=\in bc=A} \qquad \mathbf{(1)}$$

A ile C arasında bu basit doğrusal ilişkiden analitik uygulamalarda yararlanılır. Eşitlikte derişim C, mol/L, örnek kabının kalınlığı b ise cm birimindedir. $\in$,***molar sönüm*** veya ***molar absorpsiyon katsayısı*** ya da ***molar absorptivite*** olup,birimi L/mol.cm dir;A ise absorbans adını alır.A'ya optik yoğunluk veya sönüm adları verilir.Derişimin g/L olarak kullanılması halinde A'yı C'ye bağlayan eşitlikte katsayı a ile gösterilir ve birimi L/g.cm olarak verilir;a, sönüm veya absorpsiyon katsayısı ya da absorptivite adını alır:

$$A = abc$$

Örnek kabını terk eden ve kaba giren ışık şiddetleri arasındaki orana geçirgenlik ,T,adı verilir:

$$\mathbf{I/Io=T=10^{-\in bc}} \qquad \mathbf{(2)}$$

Görüldüğü gibi,geçirgenlik ile derişim arasındaki ilişki üstel olup bunun uygulamada kullanılması zordur.A ile T arasındaki basit ilişki ise,

$$A = -\log T = 2 - \log \%T \qquad (3)$$

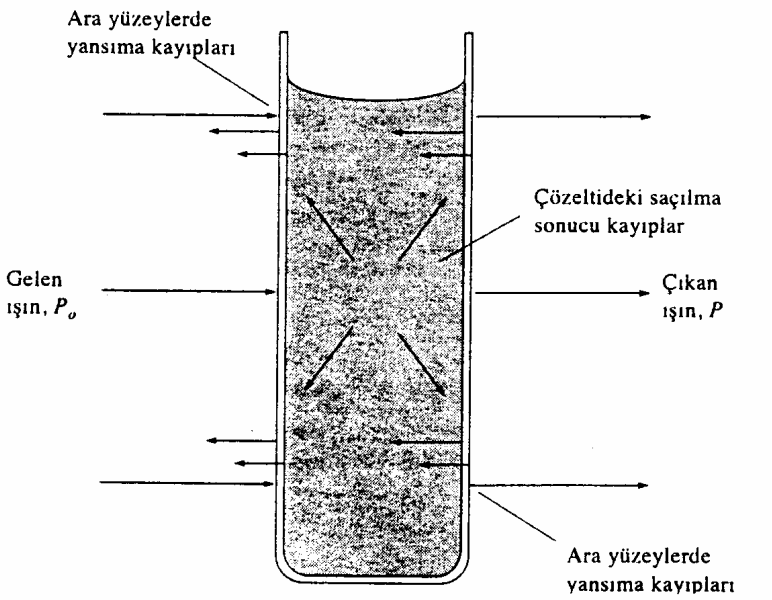
şeklindedir ve % T,***yüzde geçirgenlik*** adını alır.

Absorpsiyon Ölçümü İçin Önemli Terimler ve Semboller

Terim ve Sembol*	Tanımı	Diğer İsmi ve Sembolü
Işın gücü P, P_0	Dedektörün 1cm^2'lik alanına bir saniyede düşen ışının enerjisi (erg)	Işın şiddeti I, I_0
Absorbans A	$\log \frac{P_0}{P}$	Optik yoğunluk D; ekstinksiyon E
Geçirgenlik T	$\frac{P}{P_0}$	Transmittans T
Işın yolu† b	—	l, d
Absorptivite† a	$\frac{A}{bc}$	Ekstinksiyon katsayısı k
Molar absorptivite‡ ϵ	$\frac{A}{bc}$	Molar ekstinksiyon katsayısı

Normal olarak geçirgenlik ve absorbans ölçümlerinde,analit çözelti geçirgen bir kap veya hücrede bulunması gerektiği için laboratuvarda ölçülemezler.İki hava/kap ve iki kap/çözelti ara yüzeylerinde yansımalar olur.Ayrıca ışın şiddetinde,büyük moleküllerin ışını saçmaları ve bazen kap yüzeyinin absorpsiyonu nedeniyle de azalma olabilir.Bu etkileri düzeltmek için analit çözeltiden geçen ışın gücü,genellikle içinde yalnız çözücü bulunan eşlenik bir hücreden geçen ışın gücü ile kıyaslanır.Gerçek geçirgenlik ve absorbansa çok yakın deneysel geçirgenlik ve absorbans değerleri bu eşitlikten bulunur:

$$T = (P_{çözelti}/P_{çözücü}) = P/P_0$$



Yansıma ve saçılma kayıpları

Çözeltide,uygulanan dalga boyundaki ışığı absorplayacak birden fazla molekül varsa,A toplamsal bir değer olduğundan.

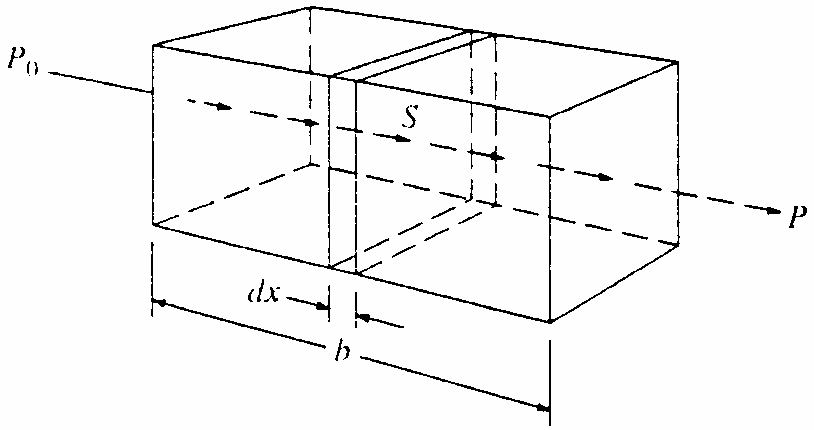
$$A=A_1+A_2+.....=\in_1 bc_1 + \in_2 bc_2 \qquad (4)$$

eşitliği geçerlidir.

BEER YASASI

Aşağıdaki şekilde olduğu gibi absorplayıcı bir madde bloku (katı, sıvı veya gaz) düşünelim. P_0 gücünde paralel monokromatik bir ışın demeti blok yüzeyine dik olarak düşsün; N tane absorplayıcı atom, iyon veya molekül içeren b uzunluğundaki maddeden geçerken absorpsiyon sonucu ışın gücü P değerine düşer. Blokun son derece düşük dx kalınlığındaki S kesit alanını göz önüne alalım. Bu kesit alanda dn tane absorplayıcı tanecik bulunur; her bir tanecikte foton yakalanmasının gerçekleştiği bir yüzeyin varlığı düşünülebilir. Eğer foton bu yüzeylerden birisine ulaşırsa, hemen yakalanır. İlgili kesit alandaki yakalayıcı yüzeyin toplam alanı dS ile gösterilir; böylece foton yakalayıcı yüzeyin

toplam yüzey alanına oranı dS / S olur. İstatistik ortalamaya göre, bu oran ilgili kesitte fotonun yakalanma olasılığını gösterir.



P_o başlangıç gücündeki bir ışının gücünün, litrede *c* mol absorplayıcı madde içeren *b*cm ışın yoluna sahip bir çözelti tarafından azaltılması. $P < P_o$

İlgili kesitte giren ışının şiddeti P_x , $1cm^2$ deki foton sayısı ile orantılıdır ve dP_x bu kesitte absorplanan miktarı gösterir; böylece absorplanma kesri $-dP_x / P_x$ olur ve bu oran fotonun yakalanmasının ortalama olasılığını verir. P nin azaldığını göstermek için terime eksi işareti verilir. Böylece

$$-dP_x / P_x = dS / S$$

dS' nin taneciklerin foton yakalayıcı yüzeylerinin toplam alanı olduğunu hatırlayalım; bu nedenle dS toplam tanecik sayısı ile orantılı olmalıdır, veya

$$dS = adn$$

olur. Bu eşitlikte dn tanecik sayısı ve a yakalama kesit alanı olaraktan adlandırılabilecek bir orantı sabitidir. 0 ve n aralığında integrali alınırsa;

$-\int dP_x / P_x = \int adn / S$

elde edilir ve integral çözülünce,

$-\ln (P / P_0) = an / S$ bulunur.

Kesit alanı S blokunun cm^3 olarak hacmi V ve cm olarak uzunluğu b cinsinden verilebilir. Böylece $S = V / b\ cm^2$ olur. Eşitlik düzenlenirse;

$\log (P_0 / P) = anb / 2.303V$ elde edilir.

n / V nin biriminin derişim birimi yani, $1cm^3$ teki tanecik sayısı olduğuna dikkat edersek, n / V değerini litrede mol olarak verebiliriz. Böylece mol sayısı;

mol sayısı = n tanecik / ($6.02*10^{23}$ tanecik/mol) olarak verilir ve c, mol / litre cinsinden

$c = (1000n / 6.02*10^{23}V)$ mol / litre

eşitlikler birleştirilince;

$\log (P_0 / P) = 6.02*10^{23}abc / 2.33*1000$

elde edilir.

Son olarak bu eşitlikteki sabit değerle tek bir terim olan ε' da toplanabilir.

$\log (P_0 / P) = \varepsilon bc = A$

bu ise Beer Yasasının formülle gösterimidir.

Beer Yasasının Karışımlara Uygulanması

Beer Yasası birde çok absorplayıcı madde içeren karışımlar içinde geçerlidir. Türlerin birbirlerini etkilememesi koşuluyla, çok bileşenli bir sistemin toplam absorbansı

$$A_{toplam} = A_1 + A_2 + ... + A_n = \boldsymbol{\in_1 bc_1 + \in_2 bc_2 + ... + \in_n bc_n}$$

olarak verilir.

Beer-Lambert eşitliğinin geçerli olabilmesi için uygulanan ışığın gerçekten monokromatik yani tek dalga boyu değerinde olması,absorpsiyon olayının örneğin her yerinde eşit miktarda olması yani,örneğin homojen olması,ayrıca birden fazla bileşenin ışığı absorplaması halinde,her bir bileşenin,diğerlerinin absorpsiyonunu etkilememesi gerekir.Bu koşulların sağlanması halinde,A ile C arasındaki ilişki doğrusaldır.Genellikle C değerinin 0.01 M dan daha küçük olduğu durumlarda bu doğrusallık sağlanır.Daha derişik çözeltilerde,moleküller arası etkileşmeler önem kazanır ve bu etkileşmeler A ile C arasındaki doğrusal ilişkinin bozulmasına neden olur.A ile C arasındaki bağıntıda orantı katsayısı aslında $\in$ değil, $\boldsymbol{\in n/(n^2+2)^2}$ dir ve ancak seyreltik çözeltilerde $\mathbf{n/(n^2+2)^2}$ değerinin derişimle değişimi ihmal edilebilir.Derişim arttıkça çözelitinin kırılma indisi,**n**,artar ve $\mathbf{n/(n^2+2)^2}$ değeri azalır.Bu etki nedeniyle derişik çözeltilerde A ile C arasındaki doğrusal ilişkiden negatif yönde sapmalar ortaya çıkar.

Beer-Lambert eşitliğinde sapmalara yol açabilecek bir başka faktör ise,örneğe gönderilen ışığın tam monokromatik olmaması veya örneğin ışık kaynağından gelen ışığa ek olarak dışarıdan kaçak ışığın gelmesidir.Bunu daha kolay anlayabilmek için örneğe iki ayrı dalga boyunda Io ve Io şiddetlerindeki ışığın geldiğini ve örneğin bu ışınları absorpladığını düşünelim. Bu durumda,

$$A = \log\left(\frac{I_o + I_o}{I + I}\right) = \log\left(\frac{I_o + I_o}{I_o 10^{-\varepsilon bc} + I_o 10^{-\varepsilon bc}}\right) \qquad (5)$$

eşitliği geçerli olur.Eşitlikten görüldüğü gibi,örnek her iki dalga boyundaki ışımayı aynı miktarda absorpluyorsa,yani $\in = \in'$ ise ,eşitlik tek dalga boyundaki eşitliğe indirgenir ve bu nedenle doğrusallıktan bir sapma gözlenmez. $\in$ büyüktür $\in'$ ise ölçülen A,tek dalga boyu için ölçülmesi gereken değerden daha küçük olur ve doğrusal ilişkiden negatif bir sapma ortaya çıkar. $\in$ küçüktür $\in'$ olması durumunda ise bu sapma pozitiftir.

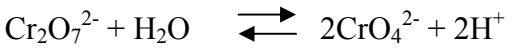
Bir spektrofotometrede ışık kaynağından çıkan polikromatik,yani çok dalga boylu ışık demetinden monokromatör adı verilen düzenek yardımı ile monokromatik,yani tek dalga boylu ışık seçilir ve bu ışık ince bir aralıktan geçirilerek örneğe gönderilir. Işık ne kadar dar bir aralıktan geçirilirse istenilen dalga boyundaki ışık o kadar saf olarak elde edilir.Aralığın fazla açılması halinde istenilen dalga boyu ile beraber buna yakın değerlerdeki dalga boyları da örneğe gönderilmiş olur.Örneğe gönderilen ışık,geniş bir dalga boyu aralığı içeriyorsa,dalga boyu aralığının kenarlarındaki kısmı,merkezdeki kısmından daha az absorbans değerlerinin ölçülmesine neden olur.Böylece,Beer-Lambert eşitliğinden negatif sapmalar ortaya çıkar.

İncelenen örnekte disosyasyon,asosyasyon,polimerleşme,kompleks oluşumu gibi dengelerin oluşması ile de Beer-Lambert eşitliğinden sapmalar ortaya çıkar.Örneğin,benzoik asidin sulu çözeltisinde,

$$C_6H_5COOH + H_2O \rightleftharpoons C_6H_5COO^- + H_3O^+$$

disosyasyon dengesi kurulur.Burada asidin ışığı absorplama dalga boyu maksimumu, 273 nm,molar sönüm katsayısı 970 dir.İyonlaşmış tür ise maksimum dalga boyu 268 nm ve molar

sönüm katsayısı 560 değerlerine sahiptir.Seyrelme ve/veya pH'ın artması ile denge sağa kayacağından,273 nm deki etkin molar sönüm katsayısı azalır ve beklenenden daha küçük absorbans değerleri ölçülür.



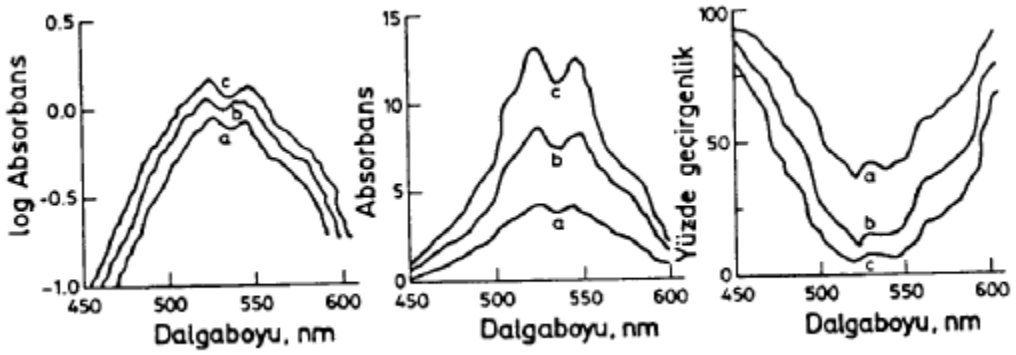
$$Cr_2O_7^{2-} + H_2O \rightleftharpoons 2CrO_4^{2-} + 2H^+$$

dengesinde de $Cr_2O_7^{2-}$ ve CrO_4^{2-} türlerinin ışığı absorpladığı maksimum dalga boyu değerleri farklıdır.Sistem sadece CrO_4^{2-} nin bulunduğu kuvvetli bazik veya sadece $Cr_2O_7^{2-}$ nin bulunduğu kuvvetli asidik çözeltide inceleniyorsa,absorbans-derişim ilişkisinde doğrusallık gözlenir.Sistem her iki türü de içeriyor ve pH'ın tamponlamadığı bir çözeltide inceleniyorsa,Beer-Lambert eşitliğinden sapmalar olur.

Bir dengede ışığı absorplayan türlerin ışığı absorplama miktarlarının eşit olduğu bir dalga boyu da bulunabilir.Bu dalga boyuna ***isosbestik nokta*** adı verilir.Ölçümlerin bu dalga boyunda yapılması ile,dengede bir türden diğerine geçiş olsa bile,Beer-Lambert doğrusal ilişkisi elde edilir.İncelenen maddenin floresans özelliğine sahip olması,aynen kaçak ışık gibi etki yapar.Ölçüm sırasında ışığı absorplayan türün fotokimyasal bir tepkimeye girerek bozunması da istenmeyen bir durumdur.Her iki olay da A ile C arasındaki doğrusal ilişkiden negatif sapmalara neden olur.Maddenin incelendiği çözücünün değiştirilmesi ile hem absorbans değeri hem de maksimum dalga boyu değeri değişir.Sıcaklık değişmeleri de ölçümlerde hatalara neden olabilir.

Ölçülen absorbans,A,değerlerinin dalga boyuna karşı grafiğe geçirilmesi ile söz konusu maddenin absorpsiyon spektrumu elde edilir.Ölçümlerde elde edilen logA veya %T değerleri de dalga boyuna karşı grafiğe geçirilebilir.Şekil 1 de,bu üç tür absorpsiyon spektrumu için örnekler görülmektedir.

Beer-Lambert eşitliğine göre,A-C doğrusal ilişkisinin sağlanması için,absorbansın dalga boyu değerlerindeki küçük değişmelerden pek fazla etkilenmediği bir dalga boyunun seçilmesi gerekir.Bu da ölçümlerin absorpsiyon spektrumundaki maksimum dalga boyu değerlerinde yapılması ile sağlanır.

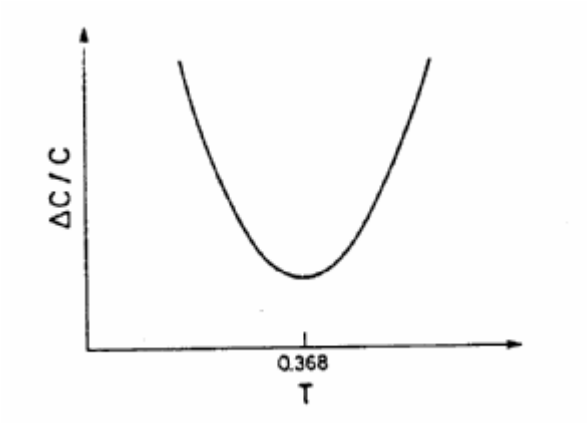


Şekil 1. Değişik üç yöntemle çizilen absorpsiyon spektrumları.

Absorpsiyon ölçümleri sırasında karşılaşılan bir başka güçlük ise,incelenen örneğin geçirgenliğinin çok az veya çok fazla olduğu zaman ortaya çıkar.Geçirgenlik ile derişim arasındaki ilişki logaritmik olduğundan ,T'nin ölçümünde yapılacak bir hata (ΔT) hesaplanan C değerlerinde oldukça büyük bağıl hataya neden olur.

$$\Delta C/C=(0.434/T\log T)\Delta T \qquad (6)$$

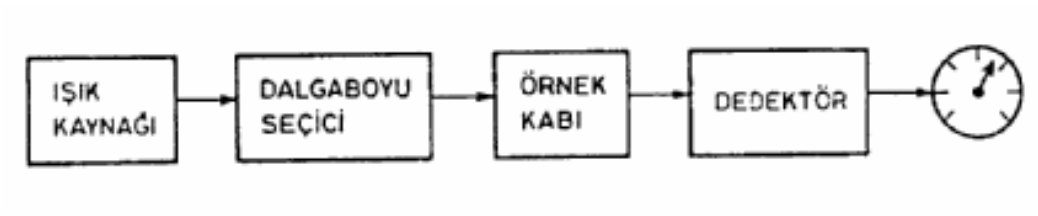
Eşitliği ile hesaplanacak bu hata,görüldüğü gibi ayrıca ölçülen T değerine de bağlıdır.$\Delta C/C$ nin T'ye karşı grafiğinin incelenmesi,Şekil 2 de görüldüğü gibi,uygulamada ölçümlerin T=0.2-0.7 arasında yapılması ile bağıl hatanın en aza indirilmesi mümkün olduğunu göstermektedir.Bağıl hatanın en az olduğu T değeri ise 0.368 dir.



Şekil 2. Bağıl hatanın geçirgenlikle değişimi

UV ve GÖRÜNÜR BÖLGE ABSORPSİYON SPEKTROFOTOMETRELERİ

Maddenin ışığı absorplamasını incelemek için kullanılan düzeneğe absorpsiyon spektrometresi veya absorpsiyon spektrofotometresi adı verilir.Bir spektrofotometrede düzeneği Şekil 3 de görüldüğü gibi başlıca,ışık kaynağı,dalga boyu seçicisi,dedektörden oluşur.Dedektörde elektrik sinyaline çevrilen optik sinyal bir kaydedici veya bir galvonometre ile ölçülür.

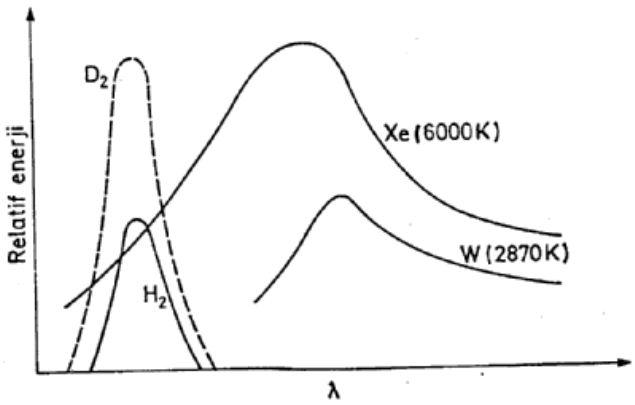


Şekil 3. Bir spektrofotometrenin temel bileşenleri

Bu ana bileşenlere ek olarak spektrofotometrelerde ışığı toplamak, odaklamak, yansıtmak,iki demete bölmek ve örnek üzerine belli bir şiddette göndermek amacıyla mercekler,aynalar,ışık bölücüleri,ve giriş ve çıkış aralıkları vardır.Örnek ise,kullanılan dalga boyu bölgesinde ışığı geçiren maddeden yapılmış örnek kaplarına konularak ışık yoluna yerleştirilir.

IŞIK KAYNAKLARI

UV ve görünür bölgede D_2,W,H_2 ve Xe gibi sürekli ışık kaynakları kullanılır.Şekil 4 te en yaygın olarak kullanılan bu dört lambanın yaydığı spektrumları görülmektedir.



Şekil 4. D_2, W, H_2 ve X_e, lambalarının yaydıkları ışımanın spektrumları

Tungsten flaman lambası görünür ve yakın IR bölgede ışık yayar.Elektrik akımı ile ısıtılan tungstenden yayılan bu ışık,siyah cisim ışıması olup,320 nm ile 3000 nm arasındaki bölgeyi kapsar.3000 K de çalışan bir tungsten lambasının yaydığı enerjinin ancak %15'i görünür bölgededir.Tungsten lambasının içinde bir miktar iyot veya brom buharı bulunursa lambanın ömrü artar ve bu lamba tungsten-halojen lambası olarak adlandırılır.Ultraviyole bölgede en çok kullanılan lambalar,hidrojen veya döteryum elektriksel boşalım lambalarıdır.Düşük basınçta(5 mmHg) H_2 veya D_2 gazı içeren bu lambalarda 40 voltluk doğru akım uygulanarak elektriksel boşalım elde edilir.Bu lambalar,180 nm ile 380 nm arasında ışık yayar.Daha pahalı ve daha uzun ömürlü olan D_2 lambasının yaydığı ışığın şiddeti H_2 lambasına göre çok daha fazladır.UV ve görünür bölgenin tümünde (150 nm-700 nm) kullanılabilecek bir başka şiddetli ve sürekli ışık kaynağı,Xe ark lambasıdır.Bundan başka civa buhar lambası da her iki bölgede ışıma yapabilen bir ışık kaynağıdır.Civa buhar lambası,sürekli spektruma ek olarak kesikli hatlar da içerir.Ksenon ve civa lambaları,daha çok luminesans spektroskopisi yönteminde ışık kaynağı olarak kullanılırlar.

Kuartz 200-320 nm arasındaki ultraviyole ışığı geçirdiğinden,bu bölgedeki ışıkla çalışabilmek için,lambaların pencereleri,mercekler,örnek kaplarının duvarları ve detektörün giriş penceresi kuartzdan yapılır.320-700 nm arasındaki bölgede ise,bu kısımların camdan yapılmış olması yeterlidir.

Döteryum ve Hidrojen Lambaları: Ultraviyole bölgede döteryum veya düşük basınçtaki hidrojenin elektriksel uyarılması ile sürekli spektrum elde edilir.Sürekli spektrum oluşum mekanizmasında önce uyarılmış moleküller oluşur ve bu uyarılmış moleküllerin ayrışması ile iki atomik tanecik ve ultraviyole foton oluşur.Döteryum için reaksiyonlar:

$$D_2 + E_c \longrightarrow D_2^* \longrightarrow D' + D'' + h\gamma$$

şeklindedir.Bu reaksiyonda E_c molekül tarafından absorplanmış elektrik enerjisidir ve D_2^* uyarılmış döteryum molekülüdür.Toplam reaksiyon:

$$E_c = E(D_2^*) = E(D') + E(D'') + h\gamma$$

şeklinde gösterilebilir.Burada $E(D_2^*)$ iki döteryum atomunun kinetik enerjileridir.Son iki enerjinin toplamı sıfırdan başlayarak sürekli artan şekilde $E(D_2^*)$ 'a kadar değişir.Böylece,oluşan fotonun enerjisi ve frekansı da sürekli değişir.İki taneciğin kinetik enerjisi düşük olduğunda,foton için $h\gamma$ büyük,aksi durumda ise küçük olacaktır.Bunun sonucu olarak 160 nm den başlayıp görünür bölge sınırına kadar uzanan sürekli spektrum elde edilir.

Bu tip modern lambaların çoğu döteryum içerir ve düşük potansiyel tipi olup,ısıtılan oksit kaplanmış tel ile metal elektrot arasında elektrik arkı oluşur.Isıtılan tel 40 V uygulandığında doğru akım oluşturmak üzere elektron verir;sabit şiddet elde etmek için sabit güç kaynağı gereklidir.

Döteryum ve hidrojen boşalım lambalarının önemli bir özelliği iki elektrot arasındaki deliğin şeklidir.Bu delik,ışının dar bir yol üzerinde ilerlemesinin belirler.Sonuçta 1-1,5 nm çapında şiddetli bir ışın topu elde edilir.Döteryum hidrojene göre daha büyük ve daha şiddetli ışın topu verir,bu nedenle yaygın olarak kullanılır.

Hem hidrojene ve hem de döteryum lambaları 160 ile 375 nm aralığında sürekli spektrumlu ışın verirler.Daha uzun dalga boylarında (>400 nm),bu lambalar sürekli spektrumun üstüne binmiş atomik çizelgeler oluştururlar.Birçok uygulamada,bu çizgiler sorun çıkarırlar;ancak bu çizgiler absorpsiyon cihazının dalga boyu ayarı için kullanılabilirler.

Cam 350 nm'nin altında şiddetli absorpsiyon yaptığı için döteryum ve hidrojen lambalarda kuvars pencereler kullanılmalıdır.

Tungsten Telli Lambalar:Görünür bölge ve yakın infrared bölge için en yaygın olarak kullanılan lamba tungsten telli lambalardır.Bu lambaların enerji dağılımı siyah cisim ışımasınınkine benzemektedir ve bu nedenle sıcaklığa bağlıdır.Bir çok absorpsiyon cihazında,telin çalışma sıcaklığı 2870 K'dir;bu nedenle enerjinin büyük bir bölümü infrared bölgede yayınlanmaktadır.Tungsten telli lamba spektrumun 350 ile 2500 nm aralığında kullanılabilir.Alt sınır,lambanın bulunduğu cam malzemenin absorpsiyonu ile sınırlanmıştır.

Görünür bölgede,tungsten lambasının verdiği enerji,uygulanan potansiyelin yaklaşık dördüncü kuvveti ile değişmektedir.Bunun sonucu olarak,kararlı bir ışın şiddeti için potansiyelin çok iyi kontrol edilmesi gerekmektedir.İstenen kararlılığı elde etmek için,genellikle sabit potansiyel transformatörleri veya elektrik potansiyel regulatörleri kullanılmaktadır.Alternatif olarak,bu lambalar kararlı potansiyel sağlayan,iyi bakımlı,6 V'luk akülerle beslenebilir.

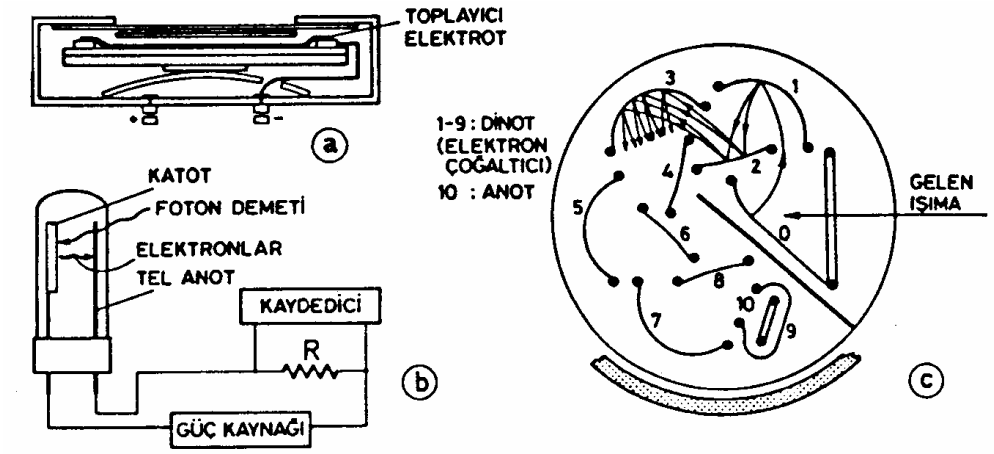
Tungsten/halojen lambaları,lambanın kuvars kılıfının içinde çok az miktarda iyot içerir.Lambanın yüksek kullanma sıcaklığı(≈3500 K) nedeni ile kuvars kullanılır.Tungsten/halojen lambalarının ömrü halojensiz lambaların ömründen iki kat fazladır.Ömrünün uzun olmasının nedeni;lambanın gaz fazına geçen ve lambanın ömrünü azaltan tungstenin iyotla reaksiyon vermesidir;ürün uçucu WI_2'dir.Bu bileşiğin molekülleri tele çarptığında,bozunur ve tungsten yeniden ortaya çıkar.Tungsten/halojen lambaları belirgin olarak daha yüksek verimlidir ve spektrumu ultraviyole bölgelere kadar gider.Bu nedenle,bu lambalar bir çok modern spektroskopik cihazda bulunmaktadır.

Ksenon Ark Lambaları: Bu lambalarda,ksenon atmosferinden geçen elektrik akımı şiddetli ışın oluşturur.Spektrum 200 ile 1000 nm arasında süreklidir ve 500 nm civarında en yüksek şiddete ulaşır.Bazı cihazlarda,lamba bir kapasitörden düzenli boşalmalarla kesikli çalışır;böylece yüksek şiddet elde edilmektedir.

DEDEKTÖRLER

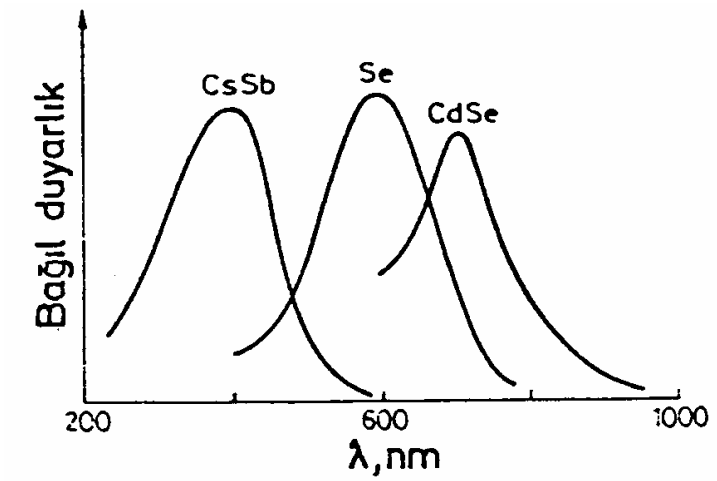
Maddenin ışığı absorplayıp absorplamadığını anlamak için,ışık kaynağından gelen ışığın şiddetinin ölçülmesi amacıyla spektrofotometrelerde kullanılan bileşene dedektör adı verilir.Bir dedektörün ışığa karşı duyarlı olması,ışık şiddeti ile doğru orantılı bir sinyal üretmesi,üzerine düşen ışığa cevap verme,yani sinyal üretme süresinin kısa olması,kararlı olması ve üretilen elektriksel sinyalin yardımcı devrelerle çoğaltılabilmesi istenir.Ultraviyole ve görünür bölgede kullanılabilen üç tür dedektör vardır (Şekil 5).

Fotovoltatik dedektörlerde ışık,Se veya Si gibi bir yarı iletken madde tarafından absorplandığında,iletkenlik bandına geçen elektronlar nedeniyle,bu yarı iletkenle temasta olan bir metal filmi(Ag) arasında bir gerilim farkı oluşur.PbS,CdSe ve CdS gibi yarı iletken maddelerle ise fotoiletken dedektörler yapılır.Bu tür dedektörlerde,ışık absorpsiyonu ile iletkenlik bandına çıkarılan elektronlar,ışık şiddeti ile orantılı bir elektrik akımı oluşturur.Fototüp adını alan ikinci tür dedektörlerde ise alkali metal oksit filmlerden yapılmış fotokatotlar üzerine düşen fotonlar bu yüzeyden elektron koparır ve elektronlar bir anotta toplanarak elektrik akımına çevrilir.Foto çoğaltıcı tüp olarak adlandırılan üçüncü tür dedektörlerde ise ,fotokatot yüzeyinden foton çarpması ile fırlatılan elektronlar dinot denilen yüzeylere doğru elektriksel alanda hızlandırılır ve dinoda çarpan her bir elektron,dinot yüzeyinden 3-5 elektron daha koparır.Böylece sayıları giderek artan elektronlar en sonunda bir anotta toplanarak elektrik akımına çevrilir.



Şekil 5. UV ve görünür bölgede kullanılan dedektör türleri (a) fotovoltaik veya fotoiletken dedektör, (b) fototüp, (c) fotoçoğaltıcı tüp.

Şekil 6 da bu üç tür dedektörün,fotonların dalga boyuna göre duyarlık spektral dağılımı görülmektedir.Görüldüğü gibi ,kullanılan ışık kaynağı her dalga boyunda eşit şiddette ışık yaymakta ve kullanılan dedektör üzerine düşen her dalga boyunu aynı duyarlıkta algılayamamaktadır.

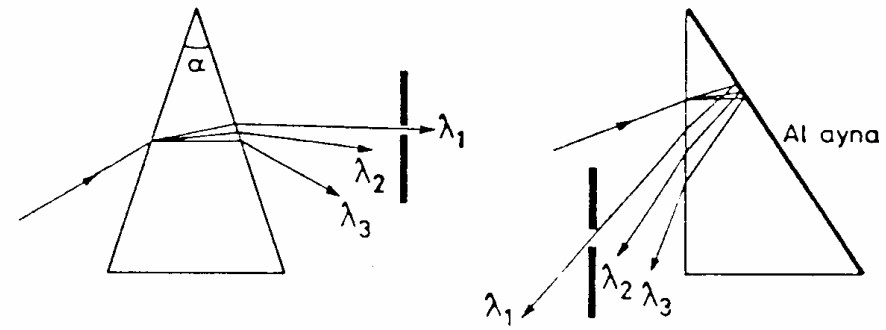


Şekil 6. Fotovoltaik (Se), fotoiletken (CdS) ve fotoemisif (CsSb) tür dedektörlerin ölçebildiği fotonların spektral dağılımı.

Bir absorpsiyon spektrumundaki değişmelerin sadece incelenen örneğin özelliği olduğundan emin olabilmek için,absorbans ölçümünün yapıldığı her dalga boyunda kaynaktan yayılan ışığın eşit şiddette ve dedektörün duyarlığının her dalga boyunda aynı olması istenir.Bu yüzden kaynağın şiddetinin az olduğu ve dedektörün duyarlığının düşük olduğu dalga boylarında ışığın geçtiği aralık geniş tutulur ve daha şiddetli ışık elde edilir.Ancak bu durumda,ışığın bant genişliği büyük olduğu için monokromatiklikten spmalar olur.Günümüz elektronik teknolojisini kullanarak fotoçoğaltıcı dedektörlerle çok düşük şiddetteki ışıma söz konusu olduğunda bile,fotonları tek tek saymak mümkündür.Foton sayma adını alan yöntem spektrofotometrik uygulamalarda giderek daha yaygın bir biçimde kullanılmaktadır.Daha hızlı bir dedektör türü;**fotodiyot dizisi** dir.Fotodiyot dizisi ile birçok dalga boyu değerlerinde,aynı zamanda ve çok hızlı bir biçimde ölçüm yapmak mümkündür.Bu nedenle özellikle bilgisayarlı spaktrofotometrelerde kullanılmaktadır.Fotodiyot dizisindeki her bir fotodiyot,farklı dalga boyundaki ışığın şiddetini ölçebilmektedir.Bu tür dedektörlerin kullanıldığı spektrofotometrelerde dalga boyu seçicisi,diğer uygulamalarda olduğu gibi ışık kaynağı ile örnek arasına değil,örnek ile dedektör arasına yerleştirilir.Bu tür bir optik yerleştirmede,ışık kaynağından gelen ışığın tümü birden örneğe gönderilerek duyarlık arttırılmış olur.

MONOKROMATÖRLER (Dalga Boyu Seçicileri)

Absorbansın ölçülmesi sırasında,ışık kaynağından gelen polikromatik ışıktan tek bir dalga boyunda ışık seçilerek örneğe gönderilir.Polikromatik ışıktan monokromatik ışık elde edilmesini gerçekleştiren düzeneğe ***monokromatör*** adı verilir.Monokromatör olarak prizmalar veya optik ağ adını alan parçalar kullanılır.Şekil 7 de,Cornu ve Littrow türü prizmalarda,polikromatik ışıktan monokromatik ışığın elde edilişi görülmektedir.



Şekil 7. (a) Cornu ve (b) Littrow türü prizmalarda dalga boyu seçimi ($\lambda_1>\lambda_2>\lambda_3$).

Prizmalarda dalga boyunun seçilmesi,farklı dalga boylarındaki ışığın prizmaya girişte ve çıkışta farklı miktarlarda kırılması ilkesine dayanır.Prizma ışık kaynağına göre döndürülerek çeşitli dalga boyu değerlerine sahip ışığın bir aralıktan geçerek madde ile etkileşmesi sağlanır.Cornu tipi prizmalarda,prizma içinde kırılmaya uğrayan ışık,prizmanın öteki yüzünden çıkarak çeşitli dalga boylarına dağılır.Littrow prizmasında ise prizmanın bir yüzü Al ayna ile kaplıdır ve prizmaya giren ışık,aynı yüzden ve çeşitli dalga boylarına ayrılarak prizmayı terkeder.

Prizmanın yapıldığı maddenin kırılma indisi,içinden geçen ışığın dalga boyuna bağlı olduğundan prizmayı terkeden ışığın yüzeyle yaptığı açı da dalga boyunun bir fonksiyonu olur:

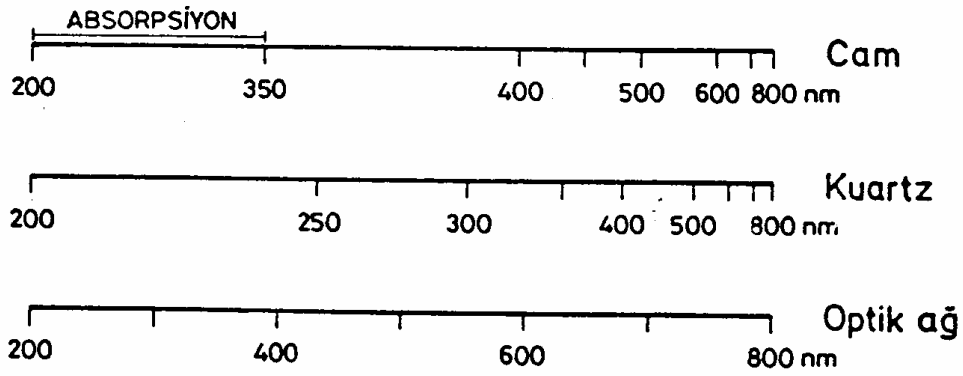
$$d\phi/d\lambda=(d\phi/dn)(dn/d\lambda) \qquad (7)$$

eşitliği ile gösterilen bu dalga boyu ilişkisine,prizmanın ***dispersiyonu*** adı verilir.Dispersiyon miktarı ne kadar fazla ise,prizma o kadar iyi bir monokromatördür.Dispersiyon miktarı kullanılan prizma malzemesine bağlı olup,λ değeri arttıkça azalır.Görünür bölgede,cam

prizmanın dispersiyonu kuartz prizmaya göre daha iyidir(Şekil 8).Bir prizmanın komşu dalga boylarını birbirinden ayırma güzü,

$$R=b[dn/d\lambda] \qquad (8)$$

Eşitliği ile verilir.Burada n kırılma indisi,b prizmanın taban genişliğidir.

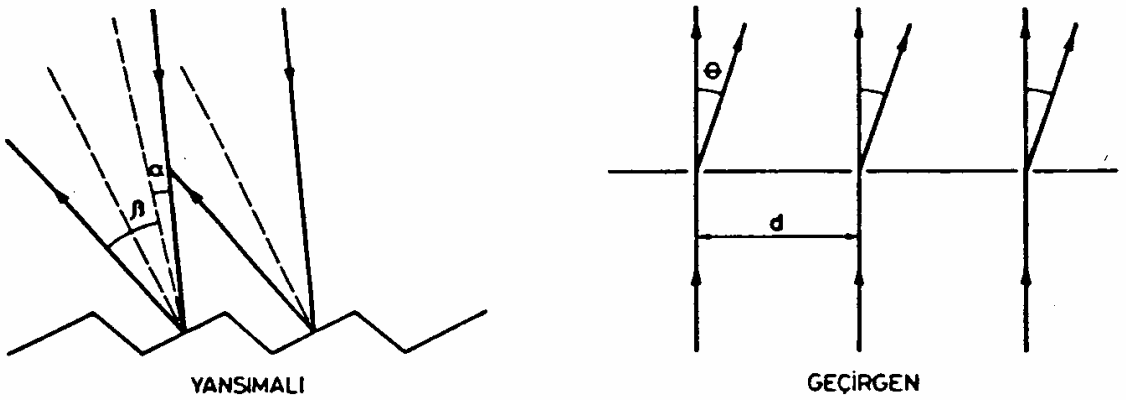


Şekil 8.Cam prizma,kuartz prizma ve optik ağın dispersiyonlarının dalga boyu ile değişimi

Üzerinde birbirinden eşit uzaklıklarla ayrılmış ince aralıklar veya çıkıntılar bulunan bir yüzeyle etkileşen polikromatik ışık,bu yüzeyden geçtikten veya bu yüzeyden yansıdıktan sonra da kırınıma uğrar.Bu tür parçalar ***geçirgen optik ağ*** veya ***yansıtan optik ağ*** adını alır.Yansıtan bir optik ağda her bir çıkıntı küçük bir ayna gibi davranır.Bu çıkıntılar veya aralıklar cm de 1000-14000 tanedir ve optik ağ 10-25 cm uzunluğundadır.Optik ağlarda ışık,yüzeye belli bir ϕ açısı ile gelir;bu yüzeydeki değişik çıkıntılardan bir θ açısı yaparak geçen (geçirgen optik ağ) veya yansıyan (yansıtan optik ağ) ışık arasında bir yol farkı,AB,oluşur(Şekil 9):bu yol farkı

$$d \sin \phi_{+} - d \sin\theta = m\lambda \qquad m=1,2,3.... \qquad (9)$$

eşitliği ile verilir ve görüldüğü gibi kırınıma uğrayan ışığın dalga boyunun tam katlarına eşittir.Optik ağa gelen ışığın geliş açısı değiştirilerek her bir geliş açısında başka bir dalga boyu veya bunun katlarının kırınıma uğraması sağlanır.Böylece optik ağın döndürülmesi ile farklı dalga boyundaki ışığın seçimi mümkün olur.



Şekil 9. Işığı geçiren ve yansıtan optik ağlar.

(9) eşitliğinden anlaşılabileceği gibi,belli bir geçiş açısında eşitliğin her iki tarafındaki terimlerin birbirine eşit oluşu bir dalga boyunun tam katları mümkündür.Yani eğer 700.0 nm'lik ışığın kırınıma uğraması sağlanmışsa,bu ışıkla beraber 350.0 nm,233.3 nm,175.0 nm dalga boylu ışınlar da kırınıma uğrar ve böylece monokromatörden çıkan 700.0 nm'lik ışığa bu dalga boylarındaki ışınlar da karışır.Bu nedenle yüksek dereceden bu dalga boylarının filtrelerle tutulması gerekir.Sadece görünür bölgede çalışılıyorsa görünür bölgenin yüksek dereceli ışınların ultraviyole bölgede oluşacağı için ve kullanılan cam pencereler UV ışığı geçirmeyeceğinden filtre kullanmaya bile gerek kalmaz.

Optik ağlarda dispersiyon miktarı dalga boyuna bağlı değildir;bu yüzden doğrusal bir dispersiyon elde edilir.

$$(d\phi/d\lambda)=m/d\cos\theta \qquad (10)$$

eşitliğinden görüldüğü gibi,optik ağ dispersiyonu çıkıntı veya aralıklar arasındaki uzaklıkla ve geliş açısının cos değeri ile ters orantılıdır.

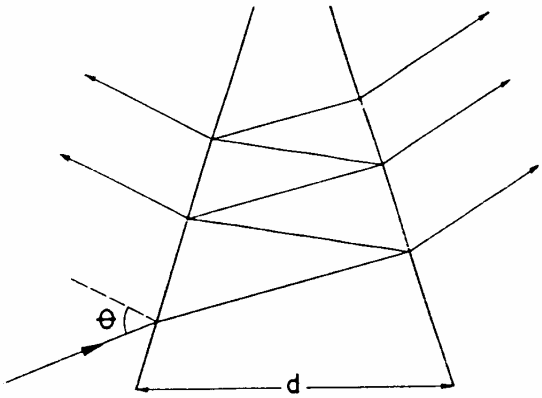
Bir optik ağın komşu dalga boylarını birbirinden ayırma gücü,R,

$$R=\lambda/\Delta\lambda=N.m \qquad (11)$$

eşitliği ile verilir.Burada m kırınım derecesi,N ise optik ağdaki cm başına düşen aralık veya çıkıntı sayısıdır.$\Delta\lambda$ ise istenilen dalga boyuna yakın bölgenin dalga boyu aralığıdır.$\Delta\lambda$ değeri ne kadar küçük ise,monokromatörün ayırma gücü o kadar büyüktür.

Örnek üzerine gönderilen ışığın daha monokromatik olmasını sağlamak için bazı spektrofotometrelerde çift monokromatör kullanılır.Işık önce bir prizma veya optik ağdan geçirilir ve bu birinci adımda seçilen belli bir dalga boyu aralığındaki ışık ,ikinci adımda bir başka optik ağa veya prizmaya gönderilerek istenilen dalga boyu daha saf olarak,yani bant genişliği daha küçük olarak,elde edilmiş olur.Çift monokromatörün kullanıldığı durumlarda örneğe gelen kaçak ışık da en aza indirilmiş olur.Aynı amaçla ışık,bir bölücü yardımıyla ikiye bölünür ve farklı açılarda duran iki ayrı monokromatöre ardarda gönderilir.Böylece iki ayrı dalga boyundaki ışık,örnekle ardarda etkileştirilir.

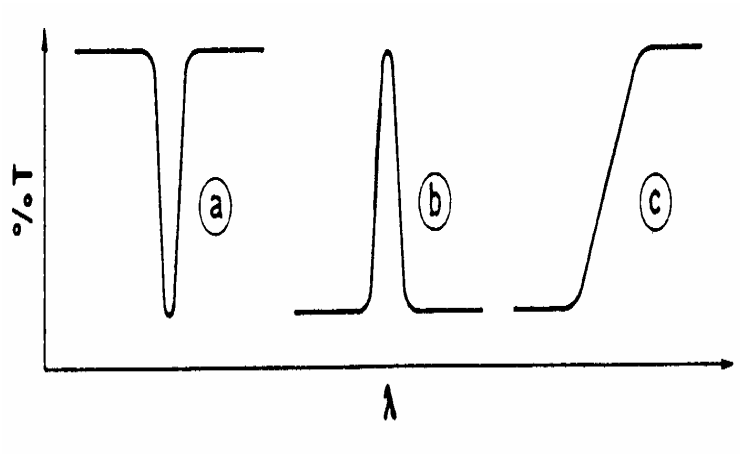
Işığın ince bir geçirgen maddeden geçmesi sonucu girişim olayı ortaya çıkar ve belli bir geliş açısı için belli dalga boylarındaki ışın kuvvetlendirici girişime uğrar.Bu tür girişim olayından filtre yapımında yararlanılır ve ışığın geliş açısına ve filtrenin kalınlığına göre değişen dalga boyları karşı tarafa geçer.Bu ***girişim filtresi*** nin kalınlığı filtre boyunca düzgün olarak değiştirilirse,her dalga boyundaki ışık farklı kalınlıklarda girişime uğrayacağından,filtre boyunca değişik dalga boylarındaki ışık karşı tarafta gözlenir.İnce bir aralık filtre boyunca uygun bir yere yerleştirilerek istenilen dalga boyundaki ışık seçilir.



Şekil 10. Bir girişim filtresinin monokromatör olarak kullanılması.

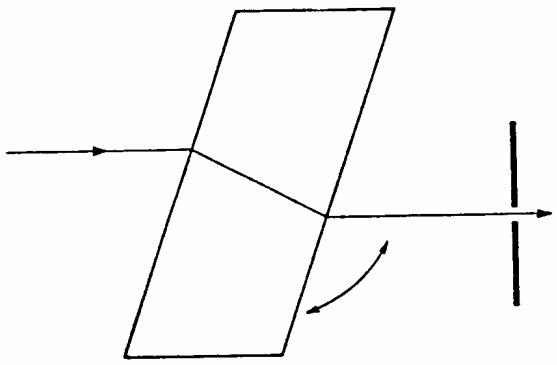
Girişim filtreleri ya da belli bir dalga boyunun ötesini absorplayan maddelerden yapılmış başka tür filtrelerden,belli bir dalga boyu aralığını içeren ışığın madde ile

etkileşmemesini sağlamak amacıyla yaralanılır.Şekil 11(a) da belli bir dalga boyu aralığını geçirmeyen,(b) de belli bir dalga boyu aralığını geçiren,(c) de ise belli bir dalga boyundan sonraki dalga boylarını geçiren çeşitli tür filtrelerin optik özellikleri görülmektedir.



Şekil 11.Farklı türdeki filtrelerin geçirgenlikleri

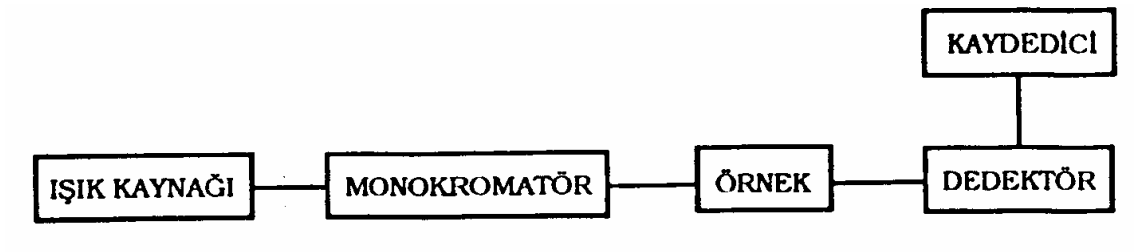
Bazı spektrofotometrik uygulamalarda,örneği belli zaman aralıklarında birbirine yakın iki değişik dalga boyundaki ışıkla etkileştirmek gerekebilir.Bu amaçla girişim filtresi kullanılır.Girişim filtresi,Şekil 12 de görüldüğü gibi,ışık yoluna belli bir açıda yerleştirilir ve filtre bir mekanik düzenek yardımıyla belirli bir frekansta salındırılır.Böylece ışığın filtreye geliş açısı değiştirilmiş olur.Girişim filtresinde birinci konumda bir dalga boyundaki ışık,ikinci konumda ise başka bir dalga boyundaki ışık girişime uğrar ve filtreden çıkar.Bu ışığın şiddetiyle orantılı olan sinyal elektronik olarak çoğaltıldığı zaman,çoğaltıcı filtrenin salınım frekansına ayarlı ise,iki dalga boyunda oluşan absorbansların farkı ölçülür.Bu ölçüm tekniğine ***dalga boyu modülasyonu*** adı verilir.



Şekil 12. Dalga boyu modülasyonu yönteminde girişim filtresinin ışık yolundaki konumu

Tek Işık Yollu Spektrofotometreler

En basit bir spektrofotometrede kaynaktan çıkan ışık,bir mercek ile toplanarak monokromatöre gönderilir ve dalga boyu seçiminden sonra bir aralıktan geçirilerek örnek üzerine düşürülür.Örneğin ışığı absorplama miktarı uygun bir dedektörle ölçülür,bu sinyal elektronik olarak çoğaltılır ve bir galvanometrede okunur.Bu bileşenlerin tümünün aynı ışık yoluna yerleştirildiği böyle bir spektrofotometreye,tek ışık yollu spektrofotometre adı verilir(Şekil 13).



Şekil 13. Tek ışık yollu spektrofotometrenin şematik yapısı

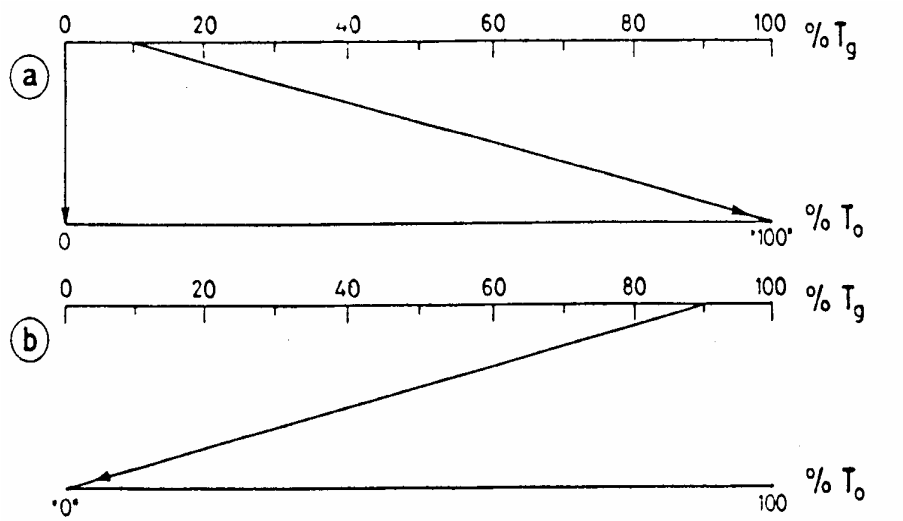
Bu aletin başlıca üç ayar düğmesi vardır.Bunlardan biri,alette kullanılan optik ağ veya prizmayı mekanik olarak döndürmeyi sağlayan düğmedir.Işık yolunun tamamen kapatılarak galvonometre ″sıfır″ geçirgenlik ayarını yapmak için de ikinci bir düğme sağlanmıştır.Bir üçüncü düğmeyle de ışığın geçtiği aralığın eni değiştirilir.Ölçümün yapılacağı dalga boyu birinci düğme ile ayarlandıktan sonra ışık yolu kapatılarak ikinci düğme ile ″sıfır″ ayarı yapılır.Daha sonra üçüncü düğme ile ışığın geçtiği aralığın eni değiştirilerek ve örnek kabında sadece çözücü kullanılarak galvonometre 100 değerine getirilir.Bu işlemler,yani ″sıfır″ ve ″yüz″ ayarları,her dalga boyunda yeniden yapılmalıdır.Ancak bu iki ayarlamadan sonra içinde örneğin bulunduğu çözelti ile geçirgenlik ölçülürse,örneğe ait absorpsiyon spektrumu,ışık kaynağındaki şiddet değişmesinden ve dedektördeki duyarlık farklarından bağımsız olarak ortaya çıkar.

Örnek çözeltisinin düşük ve yüksek geçirgenlik gösterdiği,yani ışığı çok ve az absorpladığı durumlarda,ölçümdeki bağıl hata yüksektir.Bu bağıl hatayı azaltmak için ″sıfır″ ve ″yüz″ ayarları değişik bir biçimde yapılır ve okunan geçirgenlik değerinin ″ T_0 ″ %20 ile %70 arasında okunması sağlanır.Daha sonra bu değerler kullanılarak gerçek geçirgenlik değerleri ,T_g, hesaplanır.Düşük geçirgenlik yani büyük absorbans okumalarının söz konusu

olabileceği derişik çözeltiler kullanılırken aletin ″sıfır″ ayarı yine ışık yolu kapatılarak yapılır.Ancak ″yüz″ ayarı,saf çözücü yerine aynı örneği içeren ve derişimi örnek derişiminden biraz daha düşük olan bir çözelti ile yapılır.Bu referans çözeltisinin geçirgenliği T_r olarak tanımlanırsa,

$$T_g=T_o.T_r \qquad (12)$$

eşitliğinden örneğin gerçek geçirgenlik değeri,T_g, hesaplanır(Şekil 14(a)).



Şekil 14. (a) Yüksek absorbans ve (b) düşük absorbans gösteren çözeltilerle ölçümlerde yapılan ayarlar

Yüksek geçirgenlik yani düşük absorbans değerlerinin ölçülmesine yol açacak seyreltik çözeltiler için ise,aletin ″yüz″ ayarı yine saf çözücü olarak kullanılarak yapılır.Bu kez ″sıfır″ ayarı,ışık yolu kapatılarak değil,ışık yoluna örneği içeren ve derişimi örnek derişiminden daha büyük olan bir çözelti ile yapılır.Bu çözeltinin geçirgenlik değeri,T_k olarak tanımlanırsa örneğin gerçek geçirgenliği,T_g,

$T_0=(T_g-T_k)/(1-T_k)$

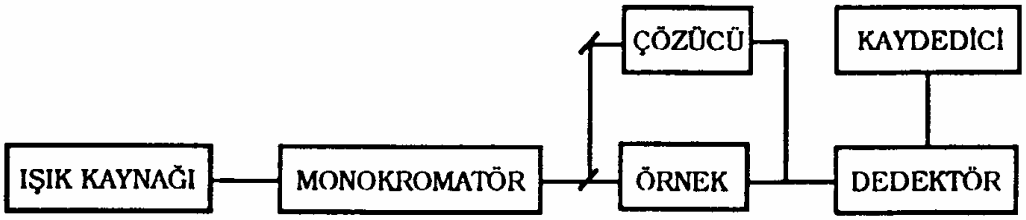
$$\mathbf{T_g=T_0(1-T_k)+T_k} \qquad \mathbf{(13)}$$

eşitliği ile hesaplanır(Şekil 14(b)).

Çok değişik özelliklere sahip tek-ışınlı cihazlar mevcuttur.Bunlardan en ucuzu ve en basitinde kaynak olarak batarya ile beslenen tungsten lamba,dalga boyu seçimi için bir seri cam filtre,numune koymak için deney tüpleri,transduser olarak fotovoltatik hücre ve sinyal okumak için küçük bir mikroampermetre bulunur.En karmaşık olan tek-ışınlı bir cihaz ise,200 ile1000 nm veya daha geniş aralıkta çalışan bilgisayar kontrollu cihazlardır.Bu spektrofotometrelerde değiştirilebilen tungsten/döteryum lambalar,dikdörtgen prizması şeklinde silis numune kapları ve değiştirilebilen slitlerle yüksek ayırma güçlü optik ağlı monokromatörler bulunur.Fotoçoğaltıcı tüpler transduser olarak kullanılır ve transduser cevapları çoğu zaman değişik şekillerde sunulabilmek için sayısal hale getirilir ve depolanır.

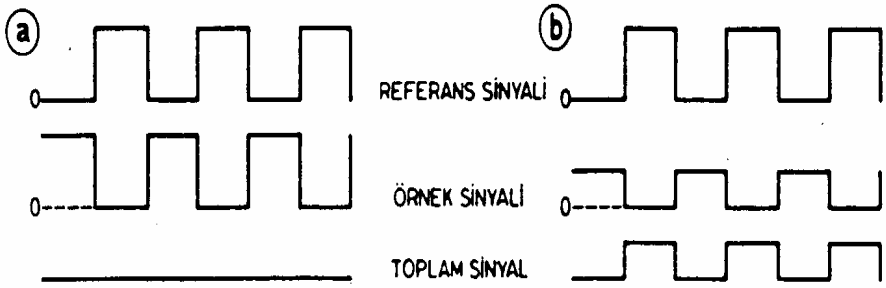
Çift Işık Yollu Spektrofotometreler

Her dalga boyunda ″sıfır″ ve özellikle ″yüz″ ayarlarının yapılması,oldukça zaman alıcı bir işlemdir.Spektrofotometrede,monokromatörden çıkan ışığın eşit şiddette iki demete bölünerek birinin örneğe,diğerinin ise sadece çözücünün bulunduğu kaba gönderilmesi ile bu işleme gerek kalmaz.Böylece örnekteki geçirgenlik değeri sürekli olarak çözücününki ile karşılaştırılmış olur.İkiye ayrılan ışık,iki ayrı dedektörle algılanır ve dedektörlerde oluşan sinyallerin oranı ölçülür.Bu tür aletlerde **çift ışık yollu spektrofotometreler** denir.Burada iki dedektörün tam uyumlu olması,yani eşit şiddetteki ışık ile aynı sinyali oluşturması gerekir.



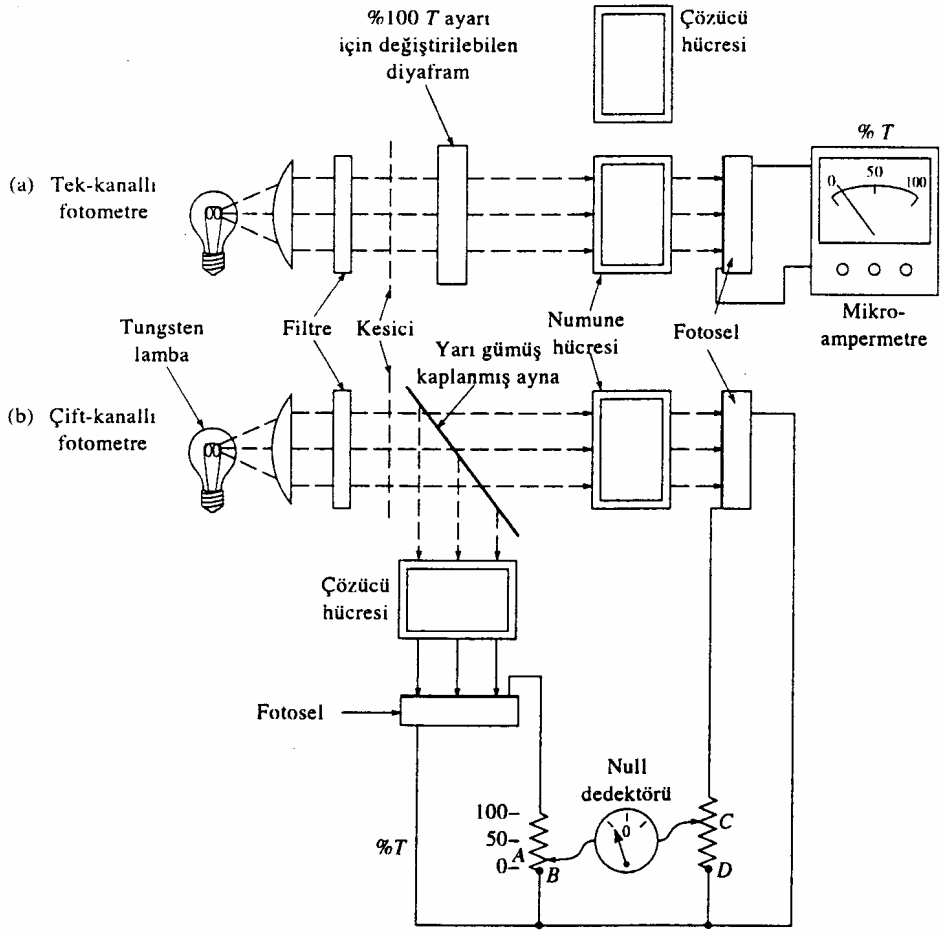
Şekil 15.Çift ışık yollu spektrofotometrenin şematik yapısı

Çift ışık yollu spektrofotometrelerde,tek dedektör kullanılarak da ölçüm yapmak mümkündür.Bunun için örnekten ve çözücüden geçen ışık demetleri dedektör üzerine,dedektör önüne yerleştirilmiş dönen bir ışık bölücü yardımıyla ve ardarda gönderilir.Ardarda gelen bu ışık demetlerinin oluşturdukları sinyal ise,alternatif yani periyodik türden olur.Işık bölücünün frekansına ayarlı bir elektronik çoğaltıcı yardımı ile bu alternatif sinyal kaydedilir.Her iki ışık yolundan birbiri peşine gelen ışığın şiddetleri eşit ise,dedektörde herhangi bir sinyal oluşmaz (Şekil 16(a)).Örnek bölmesinden geçen ışığın absorpsiyon nedeniyle azaldığı zaman ise,dedektöre gelen sinyal alternatif sinyal olarak algılanır (Şekil 16(b)).Çift ışık yollu aletlerde,ışık kaynağının şiddetindeki değişmelerden doğan hatalar ortadan kalkar.

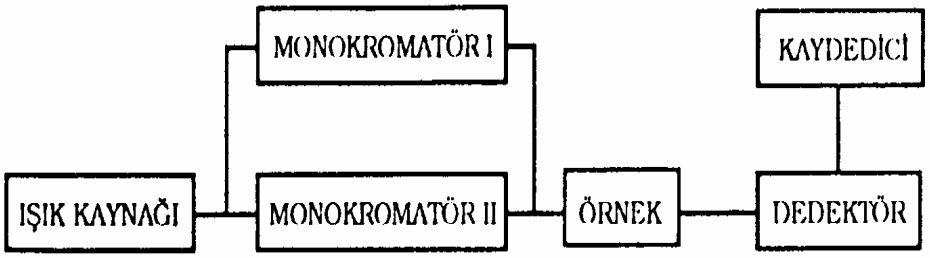


Şekil 16.Çift ışık yollu spektrofotometrede tek dedektör kullanılması durumunda alınan sinyaller.

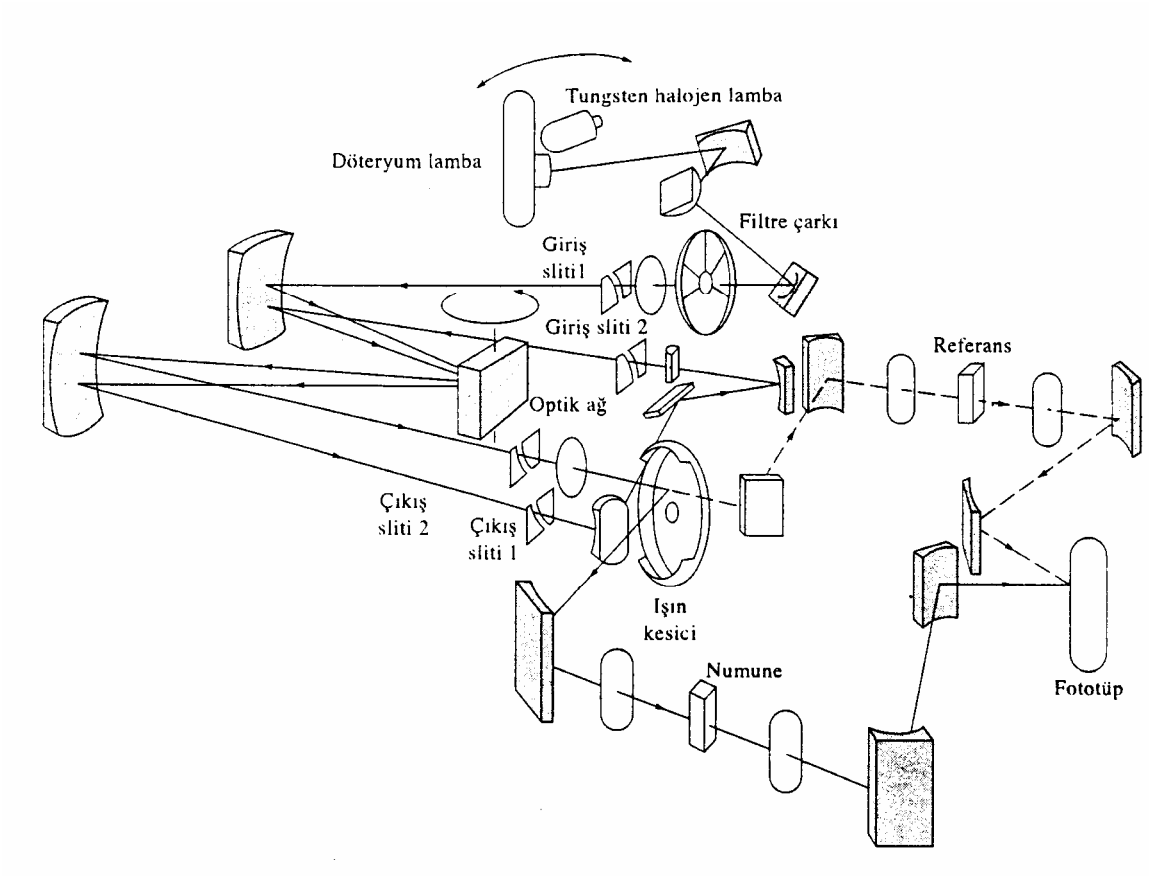
Spektrofotometrelerde,iki ayrı monokromatör kullanılarak Şekil 17 de görüldüğü gibi,iki farklı dalga boyundaki ışık,dönen bir ışık bölücü yardımı ile örnekle ardarda etkileştirilir.Bu tür çift ışık yollu spektrofotometrelere ***çift dalga boylu spektrofotometre*** adı verilir.Örnekteki.bu iki dalga boyunu absorplayacak iki bileşen varsa,bunların absorbanslarında zamanla oluşan değişmeler,dalga boyu taraması yapılmaksızın izlenebilir.Çift dalga boylu spektrofotometrede,her iki monokromatör aralarında bir $\Delta\lambda$ değeri olacak şekilde beraberce taranırsa,absorbans farkı,ΔA,spektrumu ölçülmüş olur.Çift dalga boylu ölçümün uygulandığı bir başka örnek türü de bulanık çözeltilerdir.Dalga boylarından biri çözeltideki maddenin absorplayacağı,diğeri ise absorplamayacağı değerlere ayarlanır.Bulanıklıktan dolayı her iki dalgaboyunda aynı miktarda ışık kaybı olacağından iki dalga boyunda yapılan ölçümlerin farkı,sadece örneğin absorbansı ile ilişkili olur.



Tek- ve çift- ışınlı fotometreler.

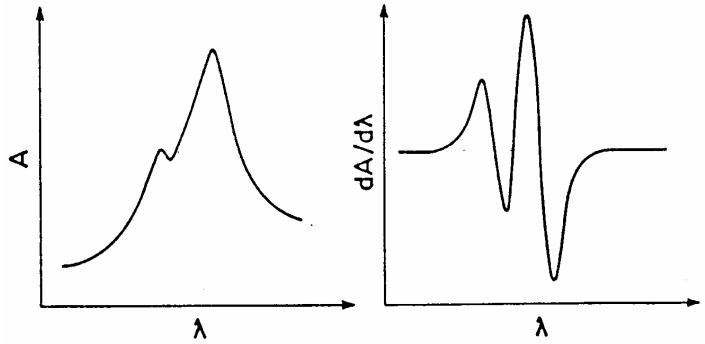


Şekil 17. Çift dalga boylu absorpsiyon spektrofotometresi



Çift-monıokromatörlü bir spektrofotometre.

Bir absorpsiyon spektrumu kaydedilirken,oluşan elektrik sinyalinin elektronik bir devre ile türevi alınabilir.Bu tür türevsel spektrumunun,yukarıda ayrıntısı açıklanan dalga boyu modülasyonu yöntemi ile de elde edilebilir.Türevsel eğriler,normal absorpsiyon spektrumunda birbirinden kolayca ayrılamayan bantların ortaya çıkarılmasını sağlar(Şekil 18).

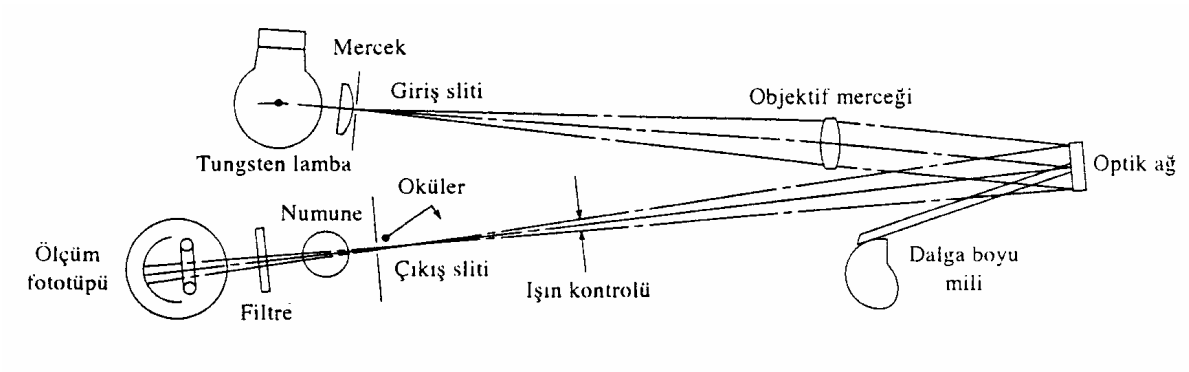


Şekil 18. Bir örneğin normal ve türevsel absorpsiyon spektrumları

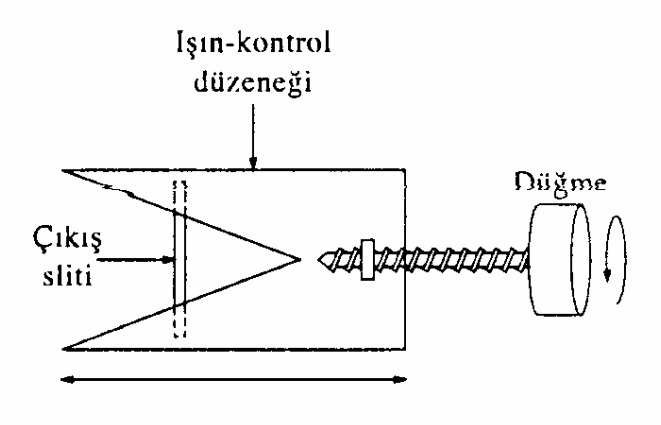
Kimyasal tepkimelerde bazı kısa ömürlü ara ürünlerin spektrumlarının çok kısa bir süre içinde kaydedilmesi gerekir.Bu tür çalışmalarda kullanılan ve dalga boyunun çok hızlı tarandığı spektrofotometrelerde ***hızlı taramalı spektrometre*** adı verilir.Spektrumun çok hızlı kaydedilmesi için hızlı tarama yerine,bir diyot dizisinin dedektör olarak kullanıldığı spektrofotometrelere de başvurulabilir.

Spektrofotometrelerde örnek kabının konulduğu bölmeye yardımcı optik düzenekler yerleştirilerek bu aletlerle yansıma,lüminesans ,optik çevrilme ve dairesel dikroizm spektrumlarının elde edilmesi de mümkündür.

Günümüzde kullanılan mikroprosesör teknolojisi,spektrometre tasarımlarına da girmiştir.Mikroprosesörler yardımı ile,A,dA/dλ,C değerlerinin kolayca elde edilmesi ve bu bilgilerin depolanarak saklanması ile spektrofotometrenin çalışmasının denetimi mümkün olmuştur.



(a) Spectronic 20 spektrofotometresi ve (b) optik diyagramı.



Yukarıdaki şekilde b de görülen Spectronic 20 spektrofotometrenin çıkış slitinin uçdan görünüşü.