

UNIVERZITA KARLOVA

ZÁKLADNÍ FYZIKÁLNÍ PRAKTIKUM

FYZIKÁLNÍ PRAKTIKUM III.
PRO OBOR OBECNÁ FYZIKA

XVII. Meranie absorpcie svetla

Autor:
Samuel Kočiščák

11. apríla 2017

1 Pracovné úlohy - variant A

1. Zmerajte absorpčné spektrum kalmagitu s koncentraciami c_0 , $c_0/2$, $c_0/4$ pri $pH = 10$ v celom obore viditeľného svetla. Spracujte graficky.
Pre 3 vybrané vlnové dĺžky skontrolujte platnosť *Beerovho zákona*. Spracujte graficky.
Pomocou merania absorpcie svetla určte koncentráciu vzorky X kalgamitu pripraveného pri úlohe.
2. Meranie z bodu 1 pre koncentráciu $c_0/2$ doplňte premeraním dvoch rôznych roztokov kalgamitu rovnakej koncentrácie, ktoré navyše obsahujú 5×10^{-5} mol/l a 25×10^{-5} mol/l síranú horečnatého $MgSO_4$. Získané tri spektrá spracujte graficky, určte isobestické body.
3. Odhadnite chybu transmitancie a určte chybu nepriameho merania absorpčného koeficientu.

2 Teoretická časť

2.1 Absorpcia svetla

Energia svetla prechádzajúceho optickým prostredím je disipovaná do tohto prostredia. Mieru θ toho, koľko svetla prostredím prejde bez toho, aby bolo absorbované zavádzame vzťahom

$$\theta = \frac{\Phi_t}{\Phi_0}, \quad (1)$$

kde Φ_0 je svetelný tok dopadajúci na meranú vzorku a Φ_t je tok vzorkou prepustený. θ nazývame *priepustnosť* a jej doplnok ξ do 1:

$$\xi = 1 - \theta \quad (2)$$

nazývame *absorptanciou*. θ je teda bezrozmerná veličina, ktorá nadobúda hodnoty od 0 (nepriesvitná vzorka) do 1 (vákuum) a zjavne závisí od vlnovej dĺžky λ prestupujúceho svetla. Ak nebudeme brať do úvahy (vo výpočte podľa vzťahu 1 dosadzujeme za Φ_0 hodnotu zodpovedajúcu len časti svetla, ktorá by prešla, ak by v samotnom objeme roztoku nebola pohltená) odraz svetla na povrchoch sústravy (steny kvety) a budeme študovať len dianie v objeme roztoku, zavádzame tzv. *vnútornú priepustnosť* značenú θ_i .

Ak svetlo prechádza viacerými (značme počet N) absorbujúcimi porostrediami s priepustnosťami θ_i , pre výslednú priepustnosť θ bude platiť vzťah

$$\theta = \prod_1^N \theta_i, \quad (3)$$

teda konkrétne pre vnútornú priepustnosť v objeme študovanej látky θ_i , a výslednú meranú priepustnosť θ platí

$$\theta = \theta_i \theta_{H_2O}, \quad (4)$$

kde θ_{H_2O} je priepustnosť cez rozpúšťadlo a povrchy kvvety. Tento vzťah platí v priblížení nízkej koncentrácie skúmanej látky alebo nízkej absorptancie v rozpúšťadle.

Pomocou vzťahu 4 možno určiť θ_i pre látku (typicky roztok) z merania celkovej priepustnosti θ a referenčného merania priepustnosti θ_{H_2O} cez aparáturu bez absorbujúcej látky (v prípade štúdia roztoku cez aparáturu s destilovanou vodou).

2.2 Lambertov-Beerov zákon

Pri priechode svetla roztokom sa za predpokladu, že je absorptancia čistého rozpúšťadla zanedbateľná a koncentrácia c je malá, takže jednotlivé absorbujúce molekuly sa navzájom neovplyvňujú platí^[St] tzv. *Lambertov-Beerov zákon*:

$$\theta_i = 10^{-A} = 10^{-\epsilon c l} \Rightarrow \log_{10} \theta_i = -A = -\epsilon c l, \quad (5)$$

kde l je hrúbka vstvy, ktorou svetlo vo vzorke prechádza, c je koncentrácia roztoku ($\frac{\text{mol}}{\text{l}}$) a ϵ je konštanta (rozsmeru $\frac{1}{\text{mol} \cdot \text{m}}$ z rozmerových dôvodov) nazývaná *molárny absorpčný koeficient*. Bezrozmernú konštantu A nazývame *absorbanciou* a definujeme ju ako $A = \epsilon c l$. Konštantu

$$\kappa = \epsilon c = -\frac{1}{l} \log_{10} \theta_i = \frac{A}{l} \quad (6)$$

nazývame *absorpčným koeficientom*.

2.3 Absorpčné spektrum

Priepustnosť θ (podľa vzťahu 1) všeobecne závisí na vlnovej dĺžke prechádzajúceho svetla. Závislosť $\kappa = f(\lambda)$ nazývame *absorpčným spektrom* látky.

2.4 Isobestické body

Ak v skúmanom roztoku prebieha chemická reakcia v medzi dvomi zložkami podľa chemickej rovnice



pričom absorpčné spektrá $\kappa(\lambda)$ sa pre jednotlivé zložky A , B , AB značne líšia, možno z merania absorpčného spektra určiť pomer týchto zložiek v roztoku. Absorpčné spektrá komplexu AB a látky A sa typicky pretínajú v jednom bode, zmena pomeru týchto dvoch látok (pri zachovaní súčtu koncentrácie) teda nemôže ovplyvniť absorptanciu v tomto bode absorpčného spektra $[\lambda_i, \kappa_i]$, tento bod nazývame *isobestickým bodom*.

3 Výsledky merania

Meranie prebehlo v priestoroch základného fyzikálneho praktika, pri telote okolitého vzduchu $^{\circ}\text{C}$ a tlaku vzduchu $p = \text{hPa}$.

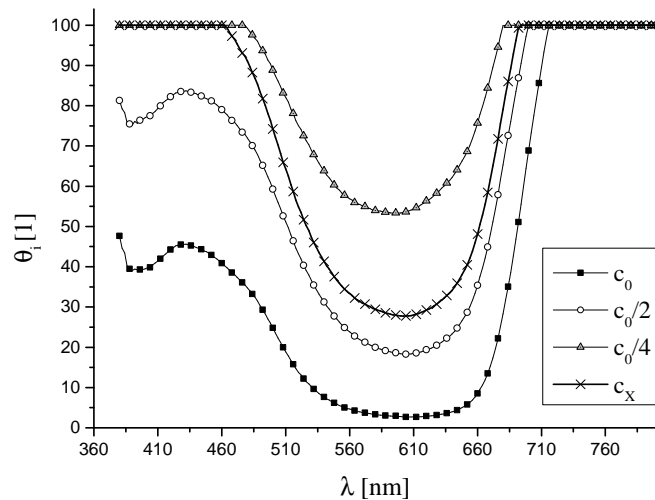
Merali sme priepustnosť θ , jednak spektrofotometrom *SPEKOL*, jednak spektrometrom *Vernier*. Ak chceme meraním spektrofotometrom *SPEKOL* určiť hodnotu vnútornej priepustnosti θ_i , použijeme vzťah 4, v ktorom $\theta_{\text{H}_2\text{O}}$ je priepustnosť cez kyvetu s destilovanou vodou.

Pri meraní vláknovým spektrometrom *Vernier* sme tento okalibrovali meraním kyvety s destilovanou vodou. Namerané absorpčné spektrum je teda vyhodnotené ako relatívny výskyt daných vlnových dĺžok voči ich výskytu pre rovnaké usporiadanie, no s kyvetou naplnenou destilovanou vodou.

Všetky pre meranie potrebné roztoky sme pripravili pipetovaním pomocou automatickej pipety s presnosťou 0,1 ml podľa *tabuľky 1* z [Pm]. Pri práci so spektrofotometrom *SPEKOL* sme použili kyvety z kremenného skla, ktorých presná šírka (s presnosťou $10 \times 10^{-5} \text{ m}$) bola vyrazená na jednej ich strane a bola spravidla až na poslednú známu cifru rovná 1 cm. Pri meraní spektrometrom *Vernier* sme použili plastové jednoráové kyvety kalibrované na 1 cm. To sú teda naše parametre l (napríklad podľa vzťahu 6).

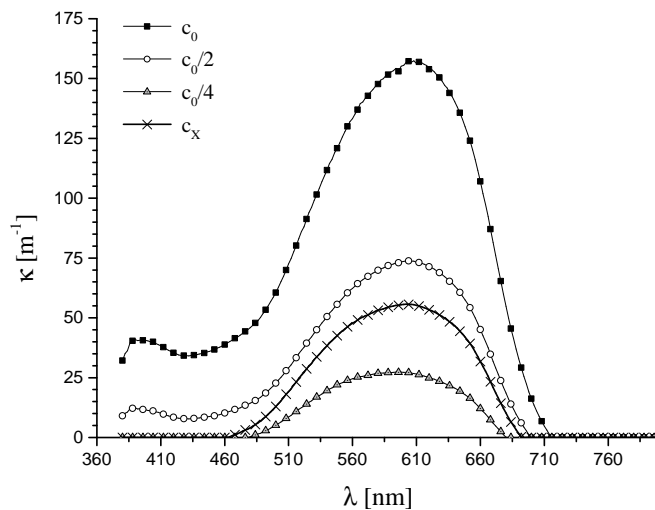
3.1 Meranie absorpčného spektra roztokov kalmagitu

Absorpčné spektrá roztoku kalmagitu sme merali vláknovým spektrometrom *Vernier*. Výsledky merania sú zakreslené v grafe na obrázku 1. V tomto grafe je kvôli prehľadnosti iba každý piaty nameraný bod. Závislosti sme merali pre vlnovú dĺžku 380 nm až 1000 nm, no výsledky pre vyššie vlnové dĺžky v grafe nie sú zakreslené, keďže všetky 3 roztoky mali pri týchto vlnových dĺžkach priepustnosť $\theta_i = 1$. K presnosti tohto merania sa vrátme v diskusii.



Obr. 1: Graf závislosti priepustnosti na vlnovej dĺžke cez 3 roztoky kalmagitu pre celé viditeľné spektrum

Uvádame taktiež absorpčné spektrum (graf na obrázku 2) podľa vzťahu 6.

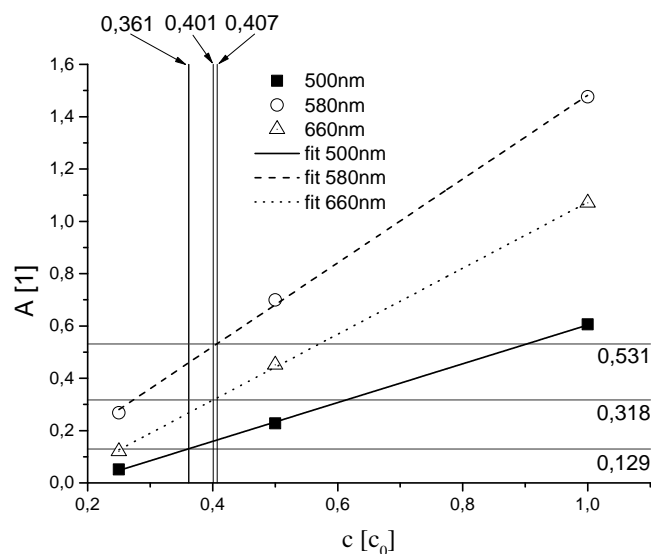


Obr. 2: Graf závislosti absorpčného koeficientu na vlnovej dĺžke pre 3 roztoky kalmagitu pre celé viditeľné spektrum

Aj v grafe na obrázku 2 je zakreslený len každý piaty nameraný bod.

3.2 Overenie Lambertovho-Beerovho zákona

Lambertov-Beerov zákon sme overili pre vlnové dĺžky 500 nm, 580 nm a 660 nm. V grafe na obrázku 3 možno vidieť závislosti absorpcie A (dopočítané z θ_i podľa vzťahu 5) pre tieto 3 vlnové dĺžky. Podľa vzťahu 5 predpokladáme lineárnu závislosť (bez konštantného členu).



Obr. 3: Graf závislosti absorpcie roztoku na koncentrácii kalmagitu

Závislosťami sú preložené priamky predpisu $A = pc + A_0$, kde podľa vzťahu 5 platí $p = \epsilon l$ a očakávame, že $A_0 = 0$. Koeficienty fitov sú zapísané v tabuľke 1.

Tabuľka 1: Fitovaním určené hodnoty koeficientov p a A_0 v závislosti absorpcie roztoku na koncentrácii Kalmagitu

λ [nm]	p [$\frac{1}{\text{mol}}$]	σ_p [$\frac{1}{\text{mol}}$]	A_0 [1]	udávaná $\sigma_p A_0$ [1]
500	0,74	0,01	-0,14	0,01
580	1,60	0,04	-0,12	0,03
660	1,26	0,02	-0,19	0,01

3.3 Určenie koncentrácie kalmagitu v neznámom roztoku

Pri určení koncetrácie neznámeho roztoku sme vychádzali z koncentračnej závislosti absorpcie určenej fitovaním (viď graf na obrázku 3 a tabuľka 1). Absorbancie

neznámeho roztoku (pomocou vzťahu 5 určené z θ_i) pri analyzovaných vlnových dĺžkach (viď krivky prislúchajúce c_x v grafoch na obrázkoch 1, 2 a vodorovné čiary v grafe na obrázku 3) sú

$$A_x(\lambda = 500 \text{ nm}) = 0,129, \quad (8)$$

$$A_x(\lambda = 580 \text{ nm}) = 0,531 \quad (9)$$

a

$$A_x(\lambda = 660 \text{ nm}) = 0,318, \quad (10)$$

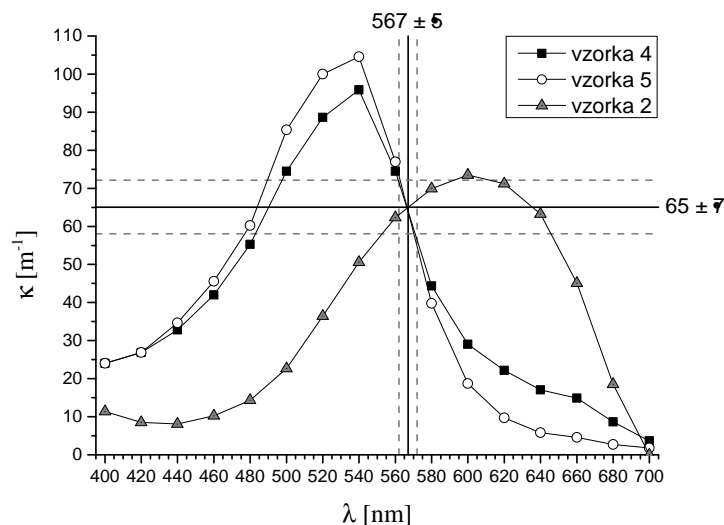
pričom k presnosti týchto čísel sa vrátíme v diskuii. Možno z nich a z naitovaných afinných závislostí $A = f(c)$ dopočítať (inverziou $c = f^{-1}(A)$) koncentráciu. Tie sú v grafe na obrázku ?? zaznačené ako zvislé čiary a ich hodnoty sú $c_x(\lambda = 500 \text{ nm}) = 0,361 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$, $c_x(\lambda = 580 \text{ nm}) = 0,407 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$ a $c_x(\lambda = 660 \text{ nm}) = 0,401 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$, ich priemerná hodnota je potom

$$\bar{c}_x = 0,39(3) \frac{\text{mol}}{\text{l}}, \quad (11)$$

kde za nepresnosť považujeme smerodajnú odchýlku troch dopočítaných hodnôt c_x od ich priemeru.

3.4 Roztok kalmagitu so síranom horečnatým, isobestické body

Vzorky obohatené o kalmagit sme merali pomocou spektrofotometra SPEKOL pre vlnové dĺžky od 400 nm do 700 nm s korokom 20 nm. Pre nemodifikovanú vzorku 2 (podľa tabuľky 1 z [Pm]) sme z merania spektrometrom Vernier použili pri tomto spracovní iba hodnoty θ_i v bodoch λ , v ktorých máme údaje zo spektrofotometra SPEKOL. Nameraná závislosť je zakreslená v grafe na obrázku 4.



Obr. 4: Graf závislosti absorpcie na vlnovej dĺžke roztoku kalmagitu pre rôzne koncentrácie síranu horečnatého

Ako z grafu na obrázku 4, jedným isobestickým bodom je bod $[567(5) \text{ nm}, 65(7) \text{ m}^{-1}]$, pričom nepresnosť v κ je určená z nepresnosti v λ , ktorá je odhadnutá na základe priebehu závislosti.

O druhom isobestickom bode možno hovoriť pre $\lambda = 100 \text{ nm}$, to pri tejto vlnovej dĺžke je absorpčný koeficient κ v podstate 0, rovnako, ako pre vyššie vlnové dĺžky, tento prípad teda nie je zaujímavý, aj keď definíciu isobestického bodu spĺňa.

4 Diskusia výsledkov

Presnosť merania θ pomocou spektrofotometra SPEKOL odhadujeme kvôli dlhému času ustálenia ručičky na $\pm 1\%$. Z tejto chyby vychádza (za predpokladu malej nepresnosti kyvety) nepresnosť

$$\sigma_{\kappa} \approx \frac{\sigma_{\theta}}{l\theta \log_e \theta} \approx \frac{4}{10\theta}, \quad (12)$$

ktorá klesá s rastúcim θ a pre $\theta \approx 0,5$ je približne veľkosti 1 m^{-1} . Predpokladáme, že presnosť určenia λ je veľmi vysoká, keďže nastavovacia mikrometrická šruba mala dieliky po 1 nm, toto bude maximálny rád chyby, pravdepodobne nebude väčšia, ako 2 nm.

Spektrometer Vernier meria (podľa [Ve]) fotometrickú intenzitu s presnosťou 5 % pri vlnovej dĺžke s presnosťou 2 nm. Zo vzťahu 12 vyplýva nepresnosť pre spektrometer vernier približne 5 m^{-1} pri $\theta \approx 0,5$.

Pri fitovaní závislostí z grafu na obrázku 3 afínnou funkciou sme očakávali nulový konštantný člen, keďže nulová koncentrácia kalmagitu zodpovedá destilovanej vode s pufrom, ktorý by mal svetlo absorbovať len veľmi slabo – porovnateľne s vodou. To sa nestalo, aj keď sa jednotlivé fity nezhodli na veľkosti konštantného členu závislosti (viď tabuľku 1), všetky 3 ukazujú na nezanedbateľný konštantný člen. To môže byť spôsobené viacerými faktormi.

Jednak môže ísť o nesprávnu kalibráciu. Tá bola však vykonaná presne podľa návodu a navyše, mala by sa prejavíť tým, že merania na rôznych prístrojoch nebudú konzistentné. Avšak, ako ukazuje graf na obrázku 4, v ktorom je jedna zo závislostí meraná spektrometrom Vernier a druhá spektrofotometrom SPEKOL, oba použité prístroje sa zhodli na izobestickom bode.

Druhou príčinou zjavne nezanedbateľného konštantného členu môže byť prítomnosť pufru, o ktorého absorpcii veľa nevieme, len na základe jeho čírosti predpokladáme, že nebude veľká. Meranie by bolo vhodné zopakovať s kalibráciou roztokom pufru namiesto destilovanou vodou.

Pri určení koncentrácie neznámeho roztoku kalmagitu sme zanedbali pomerne veľkú nepresnosť^[Ve] spektrometra a zapresnosť určenia bodov považujeme len neistotu nadobudnutú vzdialenosťou samotných bodov, keďže tá je značne väčšia (10 %), než nepresnosť spektrometra (5 %). Meranie je kvôli vysokým chybám len orientačné.

5 Záver

Zmerali sme absorpčné spektrá rôznych roztokov kalmagitu a závislosti sme graficky znázornili. Overili sme približnú platnosť Lambertovho-Beerovho zákona pre vybrané vlnové dĺžky a pomocou parametrov získaných fitovaním závislostí absorpcie na koncentrácii sme určili koncentráciu neznámeho roztoku kalmagitu na

$$\bar{c}_x = 0,39(3) \frac{\text{mol}}{\text{l}}, \quad (13)$$

Merali sme a graficky sme spracovali absorpčné spektrá roztoku kalmagitu s pridaným síranom horečnatým. Určili sme isobestický bod [567(5) nm, 65(7) m⁻¹].

6 Zoznam použitej literatúry

- [St] Kolektív ZFP KVOF MFF UK. *Študijný text k meraniu: Meranie absorpcie svetla*. [cit. 2017-03-10]. URL: <http://physics.mff.cuni.cz/vyuka/zfp/_media/zadani/texty/txt_317.pdf>.
- [Pm] Kolektív ZFP KVOF MFF UK. *Pokyny pro měření: Meranie absorpcie svetla*. [cit. 2017-03-10]. URL: <http://physics.mff.cuni.cz/vyuka/zfp/_media/zadani/pokyny/mereni_317.pdf>.
- [Ve] Vernier Software & Technology. *Vernier Spectrometer* [cit. 2017-04-10]. URL: <<http://www.vernier.com/files/manuals/v-spec.pdf>>.