

Spektrometer

Versuchsziele:

Bestimmung der Konzentration von Lösungen; Zusammenhang von Transmission und Absorption; Kenntnis der Funktion von Spektralphotometern

Vorbereitung:

Dispersion und Absorption von Licht, Prisma, Funktionsweise eines Spektrometers, Emission von Linienspektren und kontinuierlichen Spektren, Abbildung mit Linsen

1 Versuchsbeschreibung:

1.1 Beschreibung des Spektralphotometers (Typ Beckmann ED 1204)

Eine genaue Beschreibung der Apparatur liegt am Arbeitsplatz aus. Zum schematischen Verständnis betrachte man Abb. 1.

Eine Wolframfadenlampe (16) erzeugt ein Lichtbündel, dessen Ausbreitung durch die Rechteckblende (17) begrenzt wird. Der vertikal angeordnete Glühfaden dient als spaltförmige Lichtquelle. Der durch die Rechteckblende tretende Lichtstrahl wird durch die Kollimatorlinse (10) zu einem Bündel (weißen) parallelen Lichtes gebrochen und durchsetzt das Dispersionsprisma (5). Dieses spaltet aufgrund seiner Dispersion (= Wellenlängenabhängigkeit des Brechungsindex) das weiße, parallele Lichtbündel in farbige, in sich ebenfalls parallele Lichtbündel auf. Je nach Wellenlänge breiten sich diese farbigen Lichtbündel in verschiedenen Raumrichtungen aus (Winkeldispersion). Die Kollektorlinse (4) fokussiert das Licht der verschiedenen monochromatischen (= nur eine Wellenlänge), parallelen Lichtbündel wieder in seiner Brennebene zu monochromatischen Bildern des Glühfadens. Diese verschiedenen Bilder der Lichtquelle sind durch die durch das Prisma hervorgerufene Winkeldispersion räumlich getrennt und können durch den schwenkbaren Austrittsspalt selektiert werden. Da der glühende Wolframdraht alle sichtbaren Wellenlängen enthält, welche sich gegenseitig überlagern, entsteht ein kontinuierliches Spektrum. Die einzelnen Wellenlängen können durch einen Schwenken des Austrittsspalts selektiert werden. Verschiedene Schwenkwinkel entsprechen dann verschiedenen Wellenlängen.

Zwischen Kollimatorlinse und Prisma können in die dafür vorgesehene Halterung (8) verschiedene Filter eingebracht werden, welche eine Auswahl bestimmter Wellenlängen ermöglichen.

Das durch den Austrittsspalt fallende Licht geht durch die Meßküvette (28) und wird vom Cadmiumsulfid Photowiderstand registriert. Dieser Widerstand reagiert in guter Näherung nur auf die Intensität des Lichts, nicht auf seine Wellenlänge.

Die Messungen finden bei geschlossenem Deckel statt, um Verfälschungen durch einfallendes Streulicht auszuschließen.

Der Schwenkarm kann mit dem Drehknopf so verstellt werden, daß nur der gewünschte Wellenlängenbereich des kontinuierlichen Glühspektrums ausgewählt wird.

4 Kollektorlinse

5 Dispersionsprisma

8 Halterung für Filter

10 Kollimatorlinse

12 Verschließbare Blende (Verschlußblende)

16 Wolframfadenlampe

17 Rechteckblende, auch Öffnungsblende bezeichnet

18 Eintrittsspalt

27 Austrittsspalt

28 Halterung für Rundküvette

29 Öffnungsblende

30 Empfänger: Cadmiumsulfid Photowiderstand

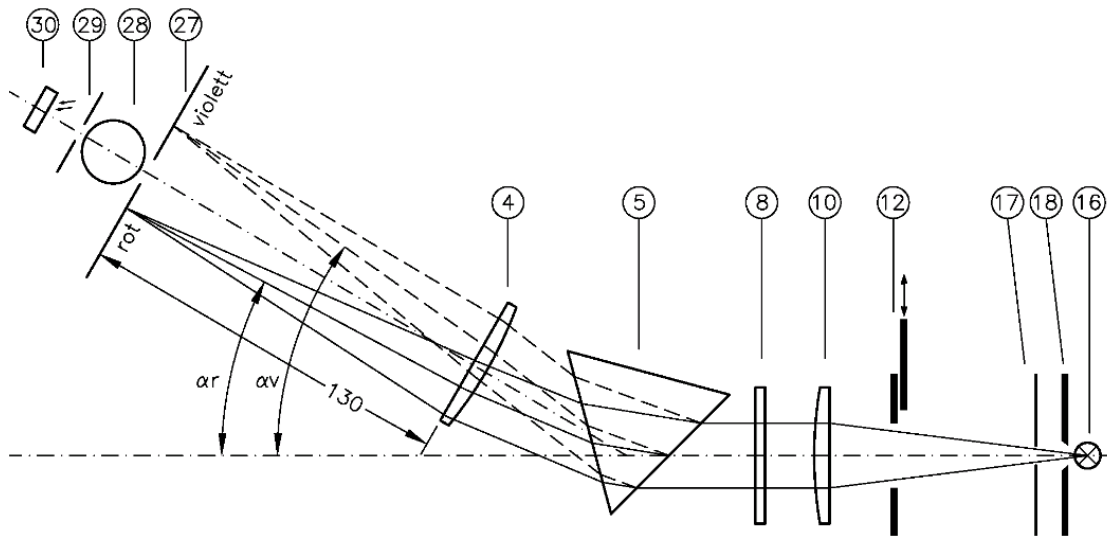


Abbildung 1: Strahlengang des Spektrometers

1.2 Einige Begriffe aus der Spektralphotometrie

Spektralphotometer werden häufig dazu benutzt, die Konzentration von Molekülen in einer Lösung zu bestimmen.

Da Licht beim Durchlaufen einer Flüssigkeit absorbiert und gestreut wird, hat das austretende Licht eine niedrigere Intensität als das einfallende. Diese Strahlungsschwächung beim Durchgang von Materie wird als Extinktion bezeichnet.

Zur quantitativen Beschreibung dient der Extinktionskoeffizient K (auch Extinktionskonstante genannt). Der Extinktionskoeffizient ist abhängig von der Konzentration des gelösten Stoffes und von der Wellenlänge des einfallenden Lichtes.

Das Verhältnis der durchgelassenen Lichtintensität I zur einfallenden Intensität I_0 definiert die Transmission T :

$$T = \frac{I}{I_0} = e^{-Kd} = 10^{-E}$$

I : durchgelassene Intensität

I_0 : einfallende Intensität

K : Extinktionskoeffizient, Extinktionskonstante

d : Schichtdicke der absorbierenden Lösung

Der dekadische Logarithmus E der reziproken Transmission heißt Extinktion (oder Absorbanz):

$$E = \log_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right) = \frac{K \cdot d}{\ln(10)}$$

Man findet, daß in stark verdünnten Lösungen (Konzentration $C \leq 10^{-2}$ mol/l) die Extinktionskonstante K direkt proportional zur Konzentration C ist.

$$K = \varepsilon_n \cdot C = \ln(10) \cdot \varepsilon_d \cdot C$$

Die Proportionalitätskonstante in dieser Formel heißen natürlicher (ε_n) bzw. dekadischer (ε_d) molarer Extinktionskoeffizient. Sie sind wie die Extinktionskonstante K wellenlängenabhängig. Aus beiden Gleichungen erhält man die Photometergleichung:

$$E = \frac{Kd}{\ln(10)} = \varepsilon_d Cd$$

ε_d : dekadischer molarer Extinktionskoeffizient; Einheit: $[1 \text{ mol}^{-1} \text{cm}^{-1}] = 1000 [\text{cm}^2 \text{mol}^{-1}]$

C : Konzentration der Lösung, Einheit: $[\text{mol/l}]$

2 Aufgaben

2.1 Wellenlängen-Kalibrierung

Es soll eine Wellenlängen-Kalibrierung durchgeführt werden. Hierfür steht ein sogenanntes Bandenabsorptionsglas zur Verfügung. In bestimmten, genau festgelegten Wellenlängenbereichen absorbiert es besonders stark.

Abb. 2 zeigt die Transmissionskurve dieses Absorptionsglases mit seinen charakteristischen Transmissionsmaxima. Zur Kalibrierung wird das Bandenabsorptionsglas in den Strahlengang montiert. Der Emp-

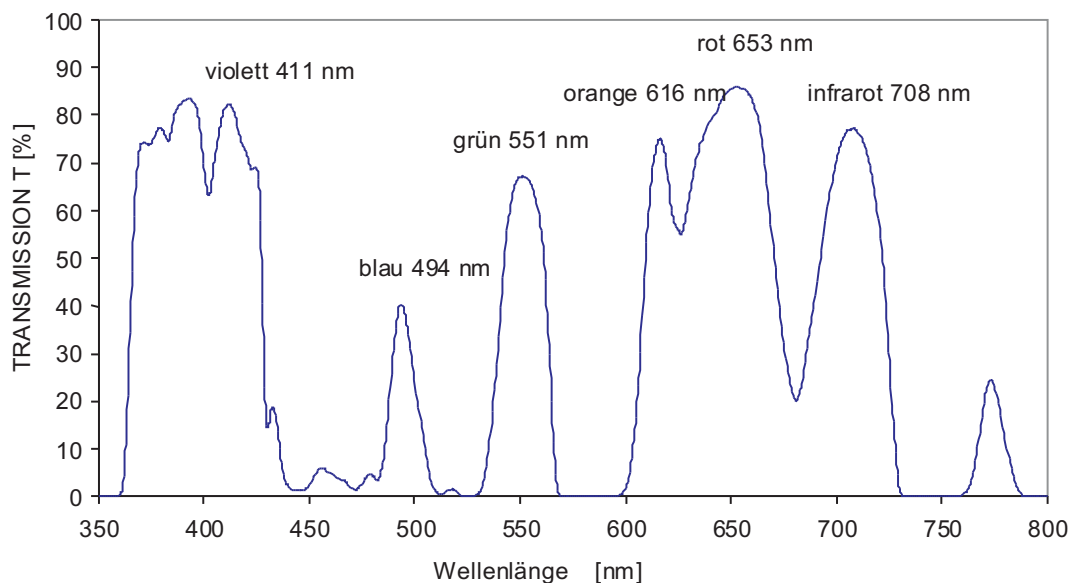


Abbildung 2: Transmission des Spektrometerfilters % T

fänger, hier der Photowiderstand, ist auf dem Schwenkarm angebracht und man kann so das gesamte Spektrum „entlangfahren“. Dazu muß an dem Wellenlängeneinstellknopf gedreht werden.

Man benutze die Maxima der Transmission in der infraroten, roten, grünen, blauen und (die gerade noch meßbare) violetten Bande zur Kalibrierung des Wellenlängeneinstellknopfes. Dafür finde man die genannten Maxima und notiere sich die zugehörige Stellung des Wellenlängeneinstellknopfes (die Höhe der Maxima ist für diesen Teil irrelevant).

Zeichnen sie auf der Basis der erhaltenen Wertepaare eine Kalibrierkurve (Skalenteile auf dem Wellenlängeneinstellknopf vs. Wellenlänge).

2.2 Messung der Extinktion einer Farbstofflösung

Entfernen Sie das Bandenabsorptionsglas aus dem Strahlengang.

1. Intensitätsspektrum bei Transmission durch eine Farbstofflösung:
Stecken sie die Rundküvette mit der Farbstofflösung höchster Konzentration in die dafür vorgesehene Halterung (28). Der Lichtstrahl passiert nun die Lösung, bevor er auf den Empfänger (30) trifft.
Suchen sie durch Drehen am Wellenlängeneinstellknopf die zwei Maxima des Intensitätsspektrums. Benutzen sie bei der Feststellung der Wellenlänge die in Aufgabe 1 erstellte Kalibrierkurve.
2. Transmissionseichung:
Stellen Sie das Spektrometer auf das kurzwelligere der beiden Intensitätsmaxima ein. Zur Transmissionseichung wird dann bei unveränderter Wellenlängeneinstellung das Farbstoffröhrchen mit destilliertem Wasser ausgetauscht.

Zuerst wird die Verschußblende (12) geschlossen, so daß kein Licht mehr auf den Empfänger trifft. So kann der Nullpunkt festgelegt werden. Dazu wird der Nullpunktregler auf Transmission = 0 eingestellt. Der zweite Bezugspunkt wird mit dem 100%-Einstellknopf festgesetzt, indem mit der wieder geöffneten Verschußblende die Transmission = 100% eingestellt wird, d.h. der Zeiger muß auf 1 stehen. Wiederholen Sie diese beiden Schritte mehrmals. (Warum ist das notwendig?)

Frage: Warum führt man die Kalibrierung mit Hilfe einer mit Wasser gefüllten Küvette durch, anstatt den Küvettenhalter einfach leer zu lassen?

Bringen Sie wieder die Farbstofflösung in den Strahl und lesen Sie die Extinktion E ab.

3. Messung der Extinktion der Farbstofflösung:

Wiederholen Sie die Messungen 1. und 2. einige Male. Aus den erhaltenen Meßwerten ist der Mittelwert zu bilden und der mittlere Fehler zu berechnen.

Wie groß ist der dekadische molare Extinktionskoeffizient ε_d bei der eingestellten Wellenlänge?

Die Konzentration der Lösung ist $C = 3,5 \cdot 10^{-5}$ mol/l und die optische Schichtdicke des benutzten Meßgläschens entspricht $d = 0,7$ cm.

2.3 Messung der Extinktion als Funktion der Farbstoffkonzentration

Zur Messung der Extinktion als Funktion der Farbstofflösung stehen vier weitere Röhrchen mit verschiedenen stark konzentrierten Farbstofflösungen (Verdünnung um den Faktor 2, 4 und 8) zur Verfügung sowie ein Röhrchen mit einer unbekanntem Konzentration.

Messen Sie jeweils die Extinktion bei der in Aufgabe 2 eingestellten Wellenlänge und tragen sie diese Werte als Funktion der Konzentration $E(C)$ graphisch auf.

Zeichnen sie zusätzlich die aus der Photometergleichung theoretisch berechnete Kurve in das Diagramm und vergleichen Sie die beiden Graphen.

Wie gut ist die Übereinstimmung zwischen dem Experiment und der Theorie?

Schätzen Sie ab, welche kleinste Konzentration des Farbstoffes mit diesem Spektralphotometer gerade noch nachgewiesen werden kann.

Messen Sie die Extinktion der Lösung mit unbekannter Konzentration und berechnen Sie diese.

2.4 Messung der spektralen Extinktion der Farbstofflösung

Um die spektrale Extinktion der Farbstofflösung (4-fach verdünnte Lösung!) zu messen, wird die Wellenlänge variiert. Hierzu wird die Wellenlänge von 500 nm bis 700 nm in Schritten von 25 nm nacheinander eingestellt und die jeweiligen Extinktionswerte E als Funktion der Wellenlänge λ graphisch aufgetragen.

ACHTUNG: Für jede Wellenlänge ist der Nullabgleich und die Transmissionseichung erneut erforderlich!

In welchem Wellenlängenbereich absorbiert die Lösung am schwächsten?

Welcher Zusammenhang besteht zwischen dem Absorptionsminimum einer Lösung und dessen Farbe?

Wie müßte die Extinktion als Funktion der Wellenlänge (qualitativ) verlaufen, damit eine Farbstofflösung „rot“ aussieht?