

Badanie zjawiska absorpcji światła przez roztwory

Cele ćwiczenia

- Wyznaczenie zależności absorbancji wodnych roztworów rodaminy od jej stężenia oraz sprawdzenie słuszności prawa Lamberta-Beera.
- Wyliczenie molowego współczynnika absorpcji dla rodaminy.
- Porównanie widm transmisji dla różnego rodzaju płytek szklanych oraz filtrów.

Wprowadzenie

Światło po przejściu przez ośrodek materialny ulega osłabieniu. Przeanalizujemy drogę monochromatycznego światła o natężeniu I_0 padającego prostopadłe na kуветę wypełnioną substancją absorbującą lub jej roztworem. Jak widać na rys. 1, natężenie światła po przejściu przez kуветę maleje do wartości I . Zjawisko osłabienia światła może być spowodowane:

- odbiciem światła od powierzchni kувety związanym z różnicą współczynników załamania światła pomiędzy graniczącymi ośrodkami ($I_{od} = I_{od1} + I_{od2}$)
- rozpraszaniem światła przez skupiska cząstek w substancji, rysy na powierzchni kувety itp. (I_r)
- absorpcją czyli pochłanianiem światła wskutek oddziaływania z materią (I_{abs}).

Możemy więc zapisać, że natężenie światła padającego rozkłada się na cztery składowe:

$$I_0 = I_{od} + I_r + I_{abs} + I. \quad (1)$$

W odróżnieniu do zjawisk obicia i rozpraszania zjawisko absorpcji wiąże się z zamianą energii fal elektromagnetycznych na inne formy energii. Istotną rolę w zjawisku absorpcji światła odgrywa obecność w związku grup atomowych nazywanych chromoforami. Zawierają one sprzężone lub odosobnione atomowe wiązania podwójne, które szczególnie łatwo ulegają wzbudzeniu kwantami promieniowania świetlnego (fotonami), przechodząc na wyższe poziomy energetyczne. Foton może zostać pochłonięty w przypadku, gdy jego energia E_f równa się różnicy energii ΔE pomiędzy poziomami energetycznymi absorbującej cząsteczki

$$E_f = \frac{hc}{\lambda} = \Delta E, \quad (2)$$

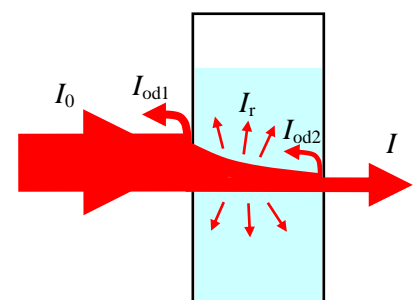
gdzie h - stała Plancka, c - prędkość światła w próżni, λ - długość fali świetlnej. W przeciwnym przypadku energia promieniowania nie jest absorbowana. Absorpcja promieniowania może więc przebiegać selektywnie, silnie dla kwantów promieniowania świetlnego o energiach wzbudzenia lub wcale dla pozostałych. Poznanie mechanizmów związanych ze zjawiskiem absorpcji światła umożliwia więc uzyskanie informacji o budowie molekularnej związku.

Zjawisko absorpcji ma bardzo istotny wpływ na obraz otaczającego nas świata. Zwykle przedmioty widzimy, gdyż są oświetlane światłem białym pochodzącym od Słońca lub sztucznych źródeł światła. Barwa postrzeganego przez nas przedmiotu zależy w dużej mierze od zjawiska absorpcji. Na przykład, obserwując białą kartkę, możemy stwierdzić, że wszystkie fale świetlne są podobnie odbijane i rozpraszane. Narysowana na niej czarna kreska absorbuje większość padającego na nią światła. Barwnik kredki czerwonej pochłania promieniowanie fioletowe, niebieskie, zielone i żółte, a odbija czerwone. Wybierając kolor farby, tak naprawdę dobieramy kompozycję cząsteczek absorbujących odpowiednie barwy. Barwy dopełniające (nie zaabsorbowane) dadzą w efekcie oczekiwany kolor.

Prawa absorpcji światła

Jak już wiemy, pochłanianie światła jest procesem kwantowym, jednak w analizie zjawiska wygodnie jest posługiwać się natężeniem światła, które dla światła monochromatycznego jest proporcjonalne do liczby kwantów promieniowania. Omówmy proces absorpcji monochromatycznego światła przez roztwory.

Pomiary absorpcji światła wykonuje się w zestawieniu z odnośnikiem. Umożliwia to wyeliminowanie wpływu odbicia oraz absorpcji przez kуветę i rozpuszczalnik. Jeżeli roztwór jest klarowny, rozproszenie jest pomijalnie małe, więc równanie (1) przybierze postać:



Rys. 1 Przejście światła przez kуветę wypełnioną substancją absorbującą.

$$I_0 = I_{abs} + I. \quad (3)$$

Wielkościami fizycznymi charakteryzującymi ilościowo proces absorpcji są *absorbancja* A i *transmitancja* T zdefiniowane następująco:

$$A = \log \frac{I_0}{I}, \quad T = \frac{I}{I_0}. \quad (4)$$

Spadek natężenia światła jest związany z rodzajem oraz liczbą cząsteczek substancji absorbującej, jakie napotyka na swej drodze równoległa, monochromatyczna wiązka światła. W roztworach liczba napotkanych cząsteczek uzależniona jest od stężenia substancji oraz drogi, jaką pokonuje światło w kuwecie. Spadek natężenia światła na elementarnej drodze dx wyraża poniższa zależność:

$$dI = -kI dx, \quad (5)$$

gdzie k jest liniowym współczynnikiem proporcjonalności zależnym głównie od rodzaju i stężenia substancji absorbującej oraz długości fali absorbowanego światła. Jeżeli wiązka światła przebiega przez warstwę jednorodnego ośrodka o grubości L , równanie (5) można przekształcić i obustronnie scałkować w odpowiednich granicach:

$$\int_{I_0}^I \frac{dI}{I} = -k \int_0^L dx. \quad (6)$$

Obliczenie powyższej całki prowadzi do równania zwanego *prawem Lamberta*:

$$I = I_0 e^{-kL}. \quad (7)$$

Korzystając z faktu, że $\log(e) = 0,4343$, możemy zapisać następującą zależność na absorbancję:

$$\log \frac{I_0}{I} = aL, \quad (8)$$

gdzie a jest współczynnikiem absorpcji równym $0,4343 \cdot k$. Równanie (8) jest więc inną formą zapisu prawa Lamberta mówiącym, że, jeżeli monochromatyczne światło przechodzi przez jednorodny ośrodek, to absorbancja jest proporcjonalna do grubości tego ośrodka. Prawo Lamberta można rozszerzyć, wykorzystując *prawo Beera*, zgodnie z którym dla roztworów o niewielkim stężeniu absorbancja jest proporcjonalna do stężenia roztworu C . Łącząc prawa Lamberta i Beera, uzyskujemy *prawo Lamberta-Beera*:

$$A = aLC, \quad (9)$$

gdzie C oznacza względne, objętościowe stężenie substancji absorbującej w przezroczystym rozpuszczalniku. Treść prawa Lamberta-Beera można zapisać następująco:

Jeżeli na roztwór o niewielkim stężeniu pada monochromatyczna, równoległa wiązka światła, to absorbancja A jest proporcjonalna do grubości warstwy absorbującej L i stężenia roztworu C .

W równaniu (9) stężenie C jest wielkością bezwymiarową, ale często w badaniach wykorzystuje się pojęcie stężenia molowego C_M [mol/dm³]. W takim przypadku prawo Lamberta-Beera przybierze postać:

$$A = \varepsilon LC_M, \quad (10)$$

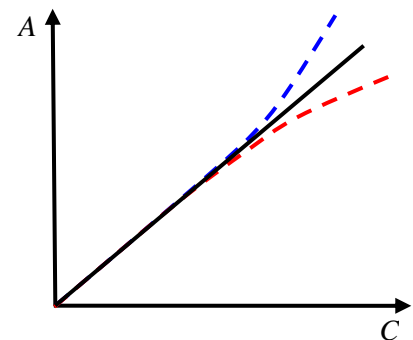
gdzie ε jest molowym współczynnikiem absorpcji [dm³/mol·cm].

Współczynnik absorpcji charakteryzuje badaną substancję, natomiast absorbancja jest wielkością związaną z właściwościami konkretnej próbki. Należy jednak zaznaczyć, że zarówno współczynnik absorpcji jak i absorbancja zależą od długości fali świetlnej, dlatego, podając te wielkości, należy również określić długość fali, dla której zostały wyznaczone.

Odstępstwa od praw absorpcji

Zgodnie z prawami Beera i Lamberta-Beera absorbancja liniowo zależy od stężenia roztworu. W praktyce jednak często obserwuje się odstępstwa od tych praw (rys. 2). Powody tych nieścisłości z teorią są różne, np:

- zbyt duże stężenie roztworu powodujące: łączenie się cząsteczek, polimeryzację, solwatację
- oddziaływanie rozpuszczalnika z cząsteczkami substancji badanej
- zmętnienie roztworu



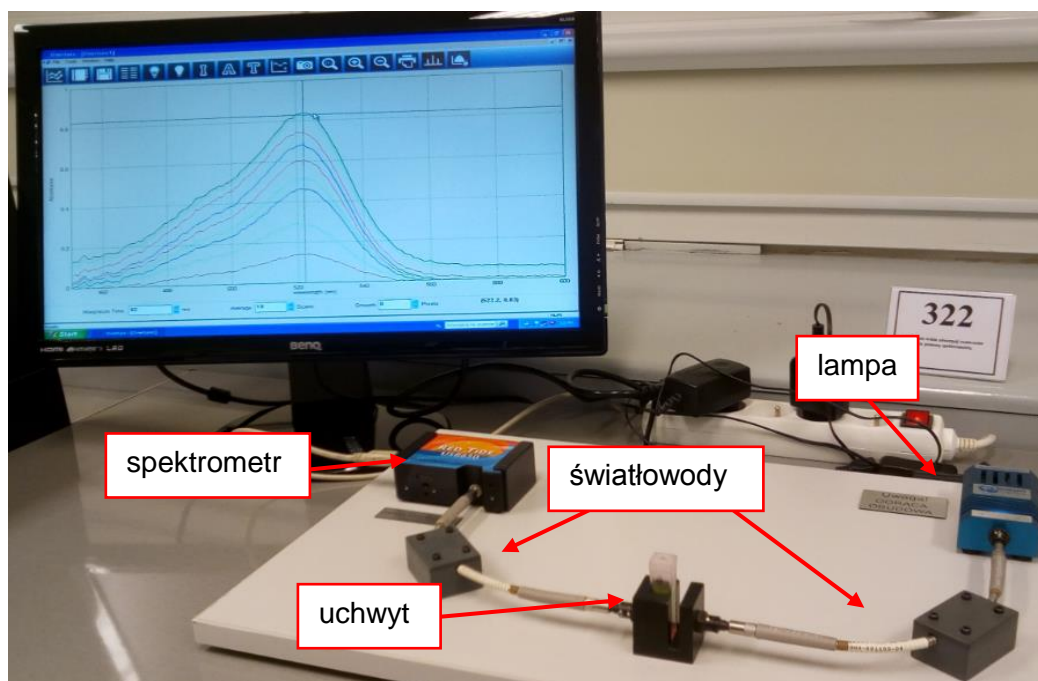
Rys. 2 Zależności absorbancji od stężenia roztworu. Linia ciągła - układ spełniający prawa absorpcji, krzywe przerywane - przykłady odstępstw od praw absorpcji.

- brak monochromatyczności wiązki
- zbyt duże natężenie padającego światła.

Układ pomiarowy i zasada pomiaru

Do pomiarów absorpcji światła wykorzystuje się najczęściej spektrofotometry, w których absorbcję mierzy się kolejno dla każdej emitowanej przez źródło długości fali. W zastosowanym układzie pomiarowym użyto spektrometr (zakres pomiarowy 300 - 1000 nm) połączony z komputerem, uchwyt na próbki oraz źródło światła białego. W tym przypadku emitowana i równocześnie rejestrowana jest wiązka światła w szerokim zakresie spektralnym (wiele długości fali). Zaletą takiego układu jest możliwość pomiaru absorbcji równocześnie dla całego zakresu spektralnego, natomiast wadą możliwość niewielkiego przekłamania wyników pomiarowych w przypadku niektórych substancji. W warunkach studenckiej pracowni fizycznej dokładność zastosowanej metody pomiarowej jest dostateczna, ale musimy mieć świadomość, że w badaniach profesjonalnych właściwe jest użycie spektrofotometru.

Na rys. 3 przedstawiono układ pomiarowy. Światło ze źródła przesyłane jest do uchwytu próbek za pomocą światłowodu. Po przejściu przez badaną próbkę światło jest kierowane do spektrometru kolejnym światłowodem. Obsługę spektrometru umożliwia program *Overture*, który należy uruchomić po włączeniu komputera. Oznaczenia wybranych funkcji programu znajdują się na stanowisku pomiarowym.



Rys. 3 Układ eksperymentalny do badania absorpcji światła.







Pomiary i obliczenia

Ćwiczenie składa się z dwóch etapów. Pierwszy z nich polega na wyznaczeniu zależności absorbcji od stężenia molowego wodnych roztworów rodaminy $A = f(C_M)$, a następnie - przy skorzystaniu z równania (10) - wyliczeniu molowego współczynnika absorpcji ϵ . Do pomiaru absorbcji wodnych roztworów rodaminy wykorzystywane są kuwety, w których droga światła wynosi $L = (1,00 \pm 0,01)$ cm. W celu wyeliminowania wpływu zjawisk odbicia, rozproszenia i absorpcji pochodzących od kuwety i rozpuszczalnika na początku pomiarów kalibruje się przyrząd przy pomocy tzw. kuwety odniesienia. Polega to na wstawieniu do układu pomiarowego kuwety wypełnionej rozpuszczalnikiem (stężenie 0 mol/dm^3) i zarejestrowaniu widma odniesienia. Po skalibrowaniu przyrządu można przystąpić do pomiarów absorbcji zgodnie z opisem przebiegu ćwiczenia.





W drugim etapie ćwiczenia należy zarejestrować widma transmitancji dla szeregu płytek szklanych oraz filtrów. Pomiaru te mają na celu przybliżenie zjawiska absorpcji oraz zasady działania filtrów światła.

Przebieg ćwiczenia


A. Wyznaczenie zależności absorbancji wodnych roztworów rodaminu od jej stężenia oraz sprawdzenie słuszności prawa Lamberta-Beera


1. Uruchomić program *Overture*, włączyć lampę i odczekać ok. 5 min.
2. Do uchwytu wstawić kuwetę z rozpuszczalnikiem - nr 0 (kusetę odniesienia). Uwaga: chwytać kuwety za ich górną, matową część tak, aby nie zabrudzić fragmentu, przez który przechodzi światło. Dobrać czas integracji , aby intensywność promieniowania nie przekraczała 4000 impulsów.
3. Zasłonić wiązkę światła docierającą do kuwety przy pomocy przesłony. Ustawić uśrednianie sygnału na 10  Scans oraz wcisnąć przycisk „zapamiętaj widmo ciemności” .
4. Odślonić wiązkę światła. Wcisnąć przycisk „zapamiętaj widmo odniesienia” .
5. W celu rejestracji widma absorpcji wcisnąć ikonę „absorbancja” .
6. Dla roztworu o najmniejszym stężeniu (kusetę nr 1) wykonać pomiar absorbancji. Wyznaczyć z widma długość fali λ_{\max} , dla której występuje maksymalna absorpcja (klikając na krzywej) oraz odczytać absorbancję z położenia kursora. W razie potrzeby powiększyć obraz .
7. Zarejestrować widma absorpcji dla pozostałych roztworów (kusetę o numerach 2-8 oraz X). Odczytać z nich wartości absorbancji dla długości fali λ_{\max} wyznaczonej wcześniej.
8. Wykreślić zależność absorbancji w funkcji molowego stężenia roztworu $A = f(C_M)$.
9. Korzystając z metody regresji liniowej, wyznaczyć współczynnik nachylenia prostej zależności $A = f(C_M)$. Do obliczeń należy wziąć punkty z zakresu niskich stężeń spełniające prawo Lamberta-Beera (punkty tworzące prostą).
10. Korzystając z wyliczonego współczynnika nachylenia prostej oraz równania (10), wyznaczyć molowy współczynnik absorpcji ϵ dla rodaminu oraz jego niepewność pomiarową, a następnie wyznaczyć stężenie roztworu w kuwecie oznaczonej X.

B. Obserwacja widm transmisji

1. Wyjąć kuwetę i wybrać nowy wykres, klikając ikonę . Dobrać czas integracji, aby intensywność promieniowania nie przekraczała 4000 impulsów.
2. Wstawić przesłonę oraz wcisnąć przycisk „zapamiętaj widmo ciemności” .
3. Odślonić wiązkę światła. Wcisnąć przycisk „zapamiętaj widmo odniesienia” .
4. Wcisnąć ikonę transmitancja . Zaobserwować widma transmisji dla płytek wykonanych z różnego rodzaju szkła oraz filtrów. Zapisz wnioski z obserwacji.

Uwaga!

W trakcie pomiarów wygodnie jest skorzystać z przycisku „migawka” , który służy do „zamrożenia” bieżącego widma (pomiaru można dalej wykonywać).

W celu zapisu danych należy wcisnąć ikonę „zapisz”  i wybrać rozszerzenie *.csv.