

## ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ РАСТВОРОВ

- Цель работы:**
1. Изучить принцип измерения поглощения света с помощью фотоколориметра КФК -3.
  2. Определить коэффициенты пропускания и оптические плотности растворов  $CuSO_4$ .
  3. Получить спектр поглощения раствора медного купороса (зависимость коэффициента поглощения от длины волны  $\lambda$ ) 9% раствора медного купороса.
  4. Определить неизвестную концентрацию одного из растворов  $CuSO_4$ .
  5. Измерить спектр поглощения флуоресцеина.

**Приборы и принадлежности.** Фотоэлектрический фотометр КФК-3, набор растворов  $CuSO_4$  известной и неизвестной концентрации. Раствор флуоресцеина.

### Сведения из теории.

При прохождении света через вещество заряженные частицы вещества начинают совершать вынужденные колебания под действием электрического поля световой волны. Энергия электромагнитной волны, затрачиваемая на возбуждение колебаний, частично возвращается в виде излучения вторичных волн, а частично переходит во внутреннюю энергию вещества. Интенсивность света при этом уменьшается - происходит поглощение света.

Ослабление пучка монохроматического света при его прохождении через поглощающее вещество изменяется по экспоненциальному закону и определяется законом Бугера:

$$J = J_0 e^{-kx},$$

где  $J_0$  и  $J$  - интенсивности плоской монохроматической волны на входе и выходе слоя вещества толщиной  $x$ ,

$k$  - коэффициент поглощения, зависящий от длины волны  $\lambda$ , от химической природы и состояния вещества и не зависящей от интенсивности света ( $k_\lambda$ ).

При  $x = 1/k_\lambda$ ,  $J = J_0/e$  т.е. коэффициент (показатель) поглощения ( $k_\lambda = 1/x$ ) обратен расстоянию  $x$ , пройдя которое, интенсивность монохроматического света уменьшается в  $e$  раз ( $e = 2,72$ ). В системе СИ показатель поглощения измеряется в  $m^{-1}$ . Этот закон был от-

крыт экспериментально П. Бугером в 1729 году, а в 1760 г. выведен теоретически немецким ученым Г. Ламбертом.

Действительно, пусть на слой вещества толщиной  $x$  падает параллельный монохроматический пучок света интенсивностью  $J_0$  (рис. 1),

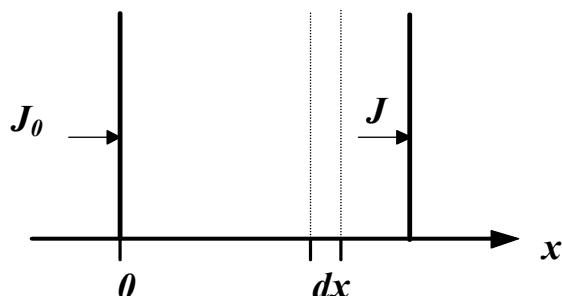


Рис. 1

а после прохождения поглощающего слоя вещества толщиной  $x$  интенсивность света станет равной  $J_x$ . Опыт показывает, что ослабление света пропорционально толщине слоя и интенсивности падающего на него света.

Поэтому при прохождении светом слоя толщиной  $dx$  изменение интенсивности

$$-dJ_x = k_\lambda J_x dx, \quad (1)$$

где  $k_\lambda$  - коэффициент пропорциональности (коэффициент поглощения), зависящий от природы вещества и длины волны света  $\lambda$ . Знак минус указывает на ослабление света.

Из формулы (1) получим:

$$dJ_x/J_x = -k_\lambda dx. \quad (2)$$

Проинтегрировав это уравнение от  $0$  до  $x$  получим:

$$\ln \frac{J}{J_0} = -k_\lambda x \quad \text{или} \quad J = J_0 e^{-k_\lambda x} = J_0 \exp(-k_\lambda x). \quad (3)$$

Эта формула носит название *закона Бугера - Ламберта*.

Для случая растворов поглощающего вещества в прозрачном растворителе коэффициент поглощения  $k_\lambda$  прямо пропорционален концентрации  $C$  растворенного вещества, т.е.

$$k_{\lambda} = a_{\lambda} C \quad (\text{закон Бера}),$$

где  $a_{\lambda}$  - постоянная, не зависящая от концентрации - молекулярный коэффициент поглощения, характерный для молекулы поглощающего вещества.

Он определяет ослабление пучка света в растворе единичной концентрации, зависит от природы и состояния вещества, от длины волны света, но не зависит от концентрации поглощающих молекул и природы растворителя.

В тех случаях, когда  $a_{\lambda}$  можно считать независимым от концентрации (для растворов малых концентраций), закон Бугера запишем в виде

$$I = I_0 e^{-a_{\lambda} c x} \quad (4)$$

**Закон Ламберта - Бугера - Бера** (4) можно использовать для определения концентрации поглощающего вещества путем точного измерения коэффициента поглощения.

Зависимость  $k_{\lambda}$  (или  $a_{\lambda}$ ) от длины волны  $\lambda$  света называется **спектром поглощения вещества**. Спектр поглощения изолированных атомов имеет вид узких линий, т.е.  $k_{\lambda}(a_{\lambda})$  отличен от нуля только в узком диапазоне длин волн (десятые доли  $\text{Å}$ ), соответствующих частотам собственных колебаний электронов внутри атомов и обусловленных переходом валентных электронов из основного состояния в возбужденное.

Такие спектры называются **линейчатыми спектрами поглощения**.

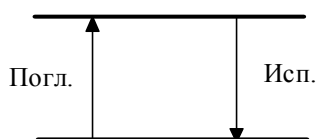
Спектр поглощения молекул, определяемый колебаниями атомов в молекулах, состоит из более широких областей длин волн, в которых поглощение значительно (ширина полос поглощения порядка  $(10 \text{ Å} \div 1000 \text{ Å})$  ( $1 \text{ нм} \div 100 \text{ нм}$ )). Поглощение твердых тел характеризуется очень широким спектром поглощения (тысячи и десятки тысяч  $\text{Å}$ ) с большим значением  $k_{\lambda}$ , т.е. твердые тела имеют сплошной спектр поглощения. Это связано с тем, что в конденсированных средах сильное взаимодействие между частицами приводит к передаче световой энергии всему коллективу частиц.

Если через вещество пропустить свет сплошного спектра, то, анализируя прошедшее излучение, можно по изменению интенсивности в различных спектральных интервалах определить спектр поглощения исследуемого вещества.

Абсорбционный анализ, основанный на идентификации отдельных полос и линий в спектрах поглощения, позволяет получить данные о составе поглощающих систем, о тех атомах и группах атомов, которые входят в состав исследуемого вещества.

Каждое вещество имеет свой спектр поглощения. Если прозрачное вещество равномерно поглощает лучи всех цветов, то в проходящем свете при освещении белым светом оно бесцветно, а при освещении монохроматическим светом оно имеет цвет тех лучей, которыми оно освещено.

При очень сильном поглощении лучей всех длин волн (цветов) тело кажется нам черным. Когда тело обладает избирательным поглощением, то при освещении лучами одного из тех цветов, которые оно пропускает, тело окрашено в тот же цвет. Если же это тело освещается такими лучами, которые оно поглощает, то оно становится черным, т.е. непрозрачным. Установлено, что положение темных полос (линий) в спектре поглощения соответствует положению светящихся полос (линий) в спектре излучения данного вещества. Кирхгоф установил, что всякое вещество поглощает преимущественно то излучение, которое само может испускать или атомы или молекулы данного вещества поглощают свет тех длин волн, которые они сами способны излучать.



При экспериментальном исследовании ослабления света веществом обычно измеряют коэффициент пропускания  $\Pi$  и оптическую плотность  $E$ .

По определению

$$\Pi = I / I_0 , \quad (5)$$

а

$$E = \lg ( I_0 / I ) = \lg ( 1 / \Pi ). \quad (6)$$

Из (4) и (6) получим

$$a_\lambda = E / 0,4343 x = E / 0,443 \cdot C x . \quad (7)$$



## Экспериментальная часть

Поглощение света молекулами вещества может быть исследовано с помощью фотоэлектрического фотометра КФК-3. Фотометр (рис. 1) выполнен в виде одного блока. На металлическом основании 3 закреплены узлы фотометра, которые закрываются кожухом 1, а кюветное отделение - съемной крышкой 5. Фотометр имеет три блока: фотометрический блок, блок питания и микропроцессорная система.

В фотометрический блок входят: осветитель, монохроматор, кюветное отделение, кюветодержатель, фотометрическое устройство. Фотометрическое устройство состоит из фотодиода и усилителя постоянного тока. Для получения излучения заданного спектрального состава служит монохроматор, основным элементом которого является дифракционная решетка. Поворачивая дифракционную решетку ручкой 2, можно из широкого спектра источника излучения (галогенная лампа КГМ-12-10) выделить узкий спектральный интервал шириной не более 7 нм с различной длиной волны.

Микропроцессорная система обеспечивает выполнение семи задач:

*Нуль* - измерение и учет сигнала при неосвещенном фотоприемнике;

*Г* - градуировка фотометра;

*Е* - измерение оптической плотности;

*П* - измерение коэффициента пропускания;

*С* - измерение концентрации;

*А* - измерение скорости изменения оптической плотности;

*F* - ввод коэффициента факторизации.

Принцип действия фотометра основан на сравнении светового потока  $I_0$ , прошедшего через растворитель (дистиллированная вода), по отношению к которому производится измерение, и светового потока  $I$ , прошедшего через исследуемый раствор. Световые потоки фотоприемником (фотодиод ФД-288Б) преобразуются в электрические сигналы  $U_0$ ,  $U$  и  $U_T$  ( $U_T$  - сигнал при неосвещенном приемнике), которые обрабатываются микро-ЭВМ фотометра и информация представляется на цифровом табло фотометра в виде *коэффициента пропускания* раствора  $\Pi$ , *оптической плотности*  $E$ , *скорости изменения оптической плотности*  $A$  и *концентрации*  $C$ . Названные параметры определяются по формулам:

**Коэффициент пропускания**

$$\Pi = \frac{I}{I_0} \cdot 100\% = \frac{U - U_T}{U_0 - U_T} \cdot 100\% \quad , \quad (8)$$

**оптическая плотность**

$$E = \lg \frac{1}{\Pi} = \lg \frac{U_0 - U_T}{U - U_T}, \quad (9)$$

**скорость изменения оптической плотности:**

$$A = \frac{D_2 - D_1}{t}, \quad (10)$$

где  $D_2 - D_1$  - разность значений оптических плотностей за временной интервал  $t$  в минутах;

концентрация:

$$C = F \cdot E, \quad (11)$$

где  $F$  - коэффициент факторизации, определяемый на опыте.

Оптическая схема прибора представлена на рис. 2.

Нить галогенной лампы **1** проектируется конденсором **2** на плоскость диафрагмы  $D_1$ , заполняя светом ее щель. Далее, диафрагма изображается вогнутой дифракционной решеткой **4** и вогнутым зеркалом **5** в плоскости такой же щелевой диафрагмы  $D_2$ . Дифракционная решетка, содержащая 1200 штрихов на 1 мм, и зеркало **5** создают в плоскости диафрагмы  $D_2$  растянутую картину спектра лампы. Поворачивая дифракционную решетку вокруг оси, параллельной штрихам решетки, выделяют щелью излучение любой длины волны от **315** до **990 нм**. С помощью пластинки **6** и объектива **7** формируется в кювете **9** слабодиффундирующий пучок света, который линзой **10** собирается на фотоприемнике **11**. Для уменьшения влияния рассеянного света в ультрафиолетовой области спектра установлен светофильтр **3**.

**Измерение оптической плотности или коэффициента пропускания**

1. Включить фотометр. Переключить тумблер, находящийся на правой боковой стенке, в положение "**Сеть**". Нажать клавишу "**Пуск**" - на цифровом табло появляется символ "**Г**", соответствующее ему значение и значение длины волны, выраженное в нм. Открыть крышку **5** фотометра (рис. 1) и выдержать фотометр во включенном состоянии с открытой крышкой 15 минут, а затем произвести измерение и учет нулевого отсчета. Для этого при открытой крышке нажать клавишу "**Нуль**". На цифровом табло справа от мигающей запятой высвечивается значение  $n_0$ , слева - символ "**0**". Значение  $n_0$  должно быть не менее **0.005** и не более **0.200**.

2. Установить в дальнее гнездо кюветодержателя кювету с растворителем (дистиллированная вода), а в ближнее гнездо - кювету с исследуемым раствором.

**ВНИМАНИЕ!** Жидкость наливается в кювету до метки на боковой стенке. При установке кювет нельзя касаться рабочих участков поверхности пальцами (ниже уровня жидкости в кювете), т.к. наличие загрязнений или капель раствора на этих участках поверхности приведет к получению неверных результатов измерений. Рабочие поверхности кювет должны перед каждым опытом тщательно протираться спирто-эфирной смесью.

3. Закрыть крышку кюветного отделения. В световой пучок установить кювету с растворителем (рукоятка 4 (см. рис.1) - влево до упора). Ручкой 2 установить длину волны, на которой нужно произвести измерение. Длина волны высветится на верхнем цифровом табло.

**ВНИМАНИЕ!** Установку длины волны необходимо выполнять подводкой со стороны коротких волн к более длинным. Если при установке значение перешло требуемое - вновь вернуться на 20-30 нм к более коротким волнам и повторно подвести к требуемому значению длины волны.

4. При закрытой крышке кюветного отделения нажать клавишу "Г". На нижнем цифровом табло слева от мигающей запятой высветится символ "Г". Нажать клавишу "Е" или "П". Слева от мигающей запятой высветится соответственно символ "Е" или "П", а справа от запятой - значения " $0.000 \pm 0.002$ " или " $100,0 \pm 0.2$ ", означающие, что начальный отсчет оптической плотности (0,000) или пропускания (100.0 %) установлен на фотометре правильно. Если отсчеты установились с большим отклонением, нажать клавиши "Г", "Е" или "П" повторно, соблюдая небольшую паузу.
5. Открыть крышку кюветного отделения и нажать клавишу "Нуль", закрыть крышку, нажать клавишу "Е" или "П". Затем рукоятку 4 (см. рис.1) установить вправо до упора, при этом в световой пучок вводится кювета с исследуемым раствором. Отсчет на световом табло справа от мигающей запятой соответствует оптической плотности исследуемого раствора на данной длине волны, если в пунктах 4 и 5 нажималась клавиша "Е", или же коэффициенту пропускания при работе с клавишей "П".

Операции по измерению исследуемых величин повторить несколько раз и взять средний результат.



## ***Измерение концентраций вещества в растворе***

Для измерения концентрации вещества в растворе необходимо предварительно выполнить ряд операций:

- выбрать длину волны,
- выбрать длину кюветы,
- построить градуировочный график для данного вещества,
- определить коэффициент факторизации  $F$ ,
- ввести коэффициент  $F$  в память вычислительного блока,
- измерить концентрацию вещества.

1. Сначала по выше описанной методике измеряется оптическая плотность некоторого раствора с известной концентрацией (например, 9 % раствор медного купороса) в интервале длин волн от **315 нм** до **990 нм** с шагом порядка **30 нм**.

Полученные результаты представляют в виде графика, откладывая по горизонтальной оси длины волн в нанометрах, а по вертикальной - оптическую плотность. Эта зависимость носит название **спектральной кривой оптической плотности**.

2. По спектральной кривой раствора выбирается такой участок, на котором оптическая плотность имеет максимальную величину и ход кривой примерно параллелен горизонтальной оси, т.е. оптическая плотность мало зависит от длины волны, для измерения концентрации выбирается длина волны, соответствующая именно этому участку.

3. На выбранной длине волны измеряется оптическая плотность всех остальных растворов медного купороса и строится градуировочный график, откладывая по горизонтальной оси известные концентрации, указанные на пробирках, а по вертикальной - соответствующие им значения оптической плотности. Следует убедиться в том, что зависимость оптической плотности от концентрации носит линейный характер.

Абсолютная погрешность измерения коэффициента пропускания не превышает 0,5 %. Относительная погрешность измерения оптической плотности раствора будет различной в зависимости от значения оптической плотности. В диапазоне измерения оптической плотности от 2 до 3 или коэффициента пропускания от 1 до 0,1 % погрешность не нормируется. Относительная погрешность измерения оптической плотности достигает минимума при значении ее порядка 0,4. Поэтому при работе на фотометре рекомендуется путем соответствующего выбора длины кюветы работать вблизи указанного

значения оптической плотности. При построении градуировочного графика используются значения оптической плотности, полученные для растворов разной концентрации, приведенные к одной и той же длине кюветы.

4. Используя градуировочный график, рассчитывается коэффициент факторизации

$$F = C / E ,$$

где  $C$  - значение концентрации для средней части графика,

$E$  - соответствующее этой концентрации значение оптической плотности.

Коэффициент факторизации нужно ввести в память вычислительного блока. Для этого нажать клавишу " $F$ " и набрать с помощью клавиатуры значение коэффициента. Фотометр для измерения концентрации подготовлен.

5. Провести все те же операции, что и при измерении оптической плотности. В дальнее гнездо кюветодержателя установить кювету с растворителем, а в ближнее - кювету с исследуемым раствором неизвестной концентрации. Длину волны и длину кювет выбрать такими же, как и при построении градуировочного графика.

В световой пучок установить кювету с растворителем. При закрытой крышке кюветного отделения нажать клавиши " $G$ " и " $E$ ". Открыть крышку кюветного отделения и нажать клавишу "**Нуль**".

Закрывать крышку, нажать клавишу " $E$ " и ввести в световой пучок кювету с исследуемым раствором. На табло высвечивается значение оптической плотности, а после нажатия клавиши " $C$ " - значение концентрации.

### Выполнение работы.

Для **измерения концентрации вещества в растворе** необходимо выбрать длину волны, на которой будут определяться оптические плотности всех растворов  $CuSO_4$ .

Для этого по выше описанной методике:

1. Измерьте **по 3 раза** оптическую плотность 9% раствора  $CuSO_4$  в интервале длин волн от **325 до 950 нм** шагом **25 нм**.
2. Определите среднее значение оптической плотности  $\bar{E}_\lambda$ .
3. Рассчитайте молекулярный коэффициент поглощения по формуле  $a_\lambda = E_\lambda / (0,4343 \cdot c \cdot x)$ , подставляя вместо  $x$  указанную на стенке кюветы толщину слоя раствора.
4. Полученные результаты занесите в таблицу 1.

Таблица 1.

$\lambda, \text{нм}$	325	350	375	400	425	450	...	950
$E_\lambda$	1.							
	2.							
	3.							
$\bar{E}_\lambda$								
$a_\lambda$								

5. Постройте график зависимости  $a_\lambda$  от длины волны  $\lambda$ . Эта зависимость носит название **спектра поглощения**. На графике выберите такой участок, на котором оптическая плотность имеет максимальную величину и на котором оптическая плотность слабо зависит от длины волны. Для измерения концентрации выбирается длина волны, соответствующая именно этому участку.
6. На выбранной длине волны измерьте оптическую плотность всех остальных растворов медного купороса. Данные занесите в таблицу 2.

Таблица 2

$C \%$	3	5	7	9	$x$
$E$					

7. Постройте градуировочный график, откладывая по горизонтальной оси известные концентрации, указанные на колбочках для растворов, а по вертикальной соответствующие им значения оптической плотности  $E$ . Убедитесь в том, что зависимость  $E$  от  $C$  носит линейный характер.

8. По градуировочному графику определите концентрацию раствора неизвестной концентрации.
9. Аналогично (см. пункты 1 и 2) постройте спектр поглощения раствора флуоресцеина.

#### ***Контрольные вопросы***

1. Законы поглощения света.
2. Каковы количественные характеристики процесса поглощения?
3. Оптическая схема и принцип работы КФК-3.
4. Чем определяется цвет раствора?
5. Что такое спектр поглощения?

#### ***Литература***

1. Т.И. Трофимова, Курс физики, М., 1990, §187.
2. Физический практикум под редакцией Г.С. Кембровского, стр.292, Минск, 1986.