

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации

Томский государственный университет
систем управления и радиоэлектроники

В. Дю,
М. Г. Кистенева

Определение концентрации вещества в растворе фотометрическим методом

Методические указания по выполнению лабораторной работы
по дисциплине «Оптическое материаловедение»
для студентов, обучающихся по направлению подготовки бакалавриата
12.03.03 – «Фотоника и оптоинформатика»

Томск
2023

УДК 535.243.25
ББК 22.343
Д 95

Рецензент:

Смирнов С. В., профессор каф. ФЭ, д-р техн. наук, профессор

Авторы:

В. Дю, М. Г. Кистенева

Дю, Валерия

Д 95 Определение концентрации вещества в растворе фотометрическим методом: Методические указания по выполнению лабораторной работы по дисциплине «Оптическое материаловедение» для студентов, обучающихся по направлению подготовки бакалавриата 12.03.03 – «Фотоника и оптоинформатика» / В. Дю, М. Г. Кистенева. – Томск: Томск. гос. ун-т систем упр. и радиоэлектроники, 2023. – 12 с.

Представлены методические указания по выполнению лабораторной работы «Определение концентрации вещества в растворе фотометрическим методом» для студентов, обучающихся по дисциплине «Оптическое материаловедение» по направлению подготовки бакалавриата 12.03.03 – «Фотоника и оптоинформатика».

Одобрено на заседании каф. ЭП, протокол № 02-23 от 22.02.2023 г.

УДК 535.243.25
ББК 22.343

© Дю В., Кистенева М. Г., 2023
© Томск. гос. ун-т. систем упр. и
радиоэлектроники, 2023

Оглавление

1 Введение.....	4
2 Теоретическая часть.....	4
3 Выполнение работы на спектрофотометре СФ-2000.....	8
3.1 Описание экспериментальной установки	8
3.2 Порядок выполнения работы	9
4 Порядок выполнения работы с непрерывным лазером.....	11
4.1 Экспериментальная установка	11
4.2 Порядок выполнения работы	11
5 Контрольные вопросы	12
Литература	12

1 Введение

Цель работы: экспериментально проверить закон Ламберта-Бугера-Бера и рассчитать молярный коэффициент погашения и концентрацию вещества в растворе.

2 Теоретическая часть

Известно, что свет, проходя через любую среду, поглощается. Поглощением (абсорбцией) света называется явление уменьшения энергии световой волны при её распространении в веществе вследствие преобразования энергии волны в другие виды энергии.

Для исследования явления поглощения используют спектроскопические методы, основанные на анализе взаимодействия лучистой энергии с исследуемым образцом. Спектроскопические методы подразделяют на атомные и молекулярные в зависимости от того, какие частицы формируют аналитический сигнал. Методы, основанные на излучении низких энергий (сопоставимых с энергиями химических связей или меньше их), являются методами молекулярного анализа. Методы же, использующие излучение высоких энергий, относятся к атомным (элементным).

Молекулярный абсорбционный анализ можно классифицировать в соответствии с участком электромагнитного спектра, используемого для облучения анализируемого вещества. В этом случае название метода соответствует названию области спектра. Метод молекулярной абсорбционной спектроскопии в УФ- и видимой областях спектра обычно называют спектрофотометрией. В зависимости от типа абсорбционных спектральных приборов различают фотометрический и спектрофотометрический методы. Оба метода объединяют в одну группу фотометрических методов анализа. Когда анализ проводят в видимой части спектра, часто используют термин фотоколориметрия (от лат. color – цвет), поскольку имеют дело с окрашенными растворами.

Количественно поглощение излучения системой описывается законами Бугера-Ламберта-Бера (основной закон светопоглощения). Этот закон связывает уменьшение интенсивности света, прошедшего через слой светопоглощающего вещества, с концентрацией вещества и толщиной слоя.

Основной закон поглощения света в однородном материале может быть выведен независимо от модельных представлений о деталях взаимодействия света с веществом на основе энергетических соображений. Пусть параллельный пучок монохроматического излучения с длиной волны λ и начальной интенсивностью I_0 нормально падает на плоский слой изотропного однородного вещества толщиной l (рис.2.1).

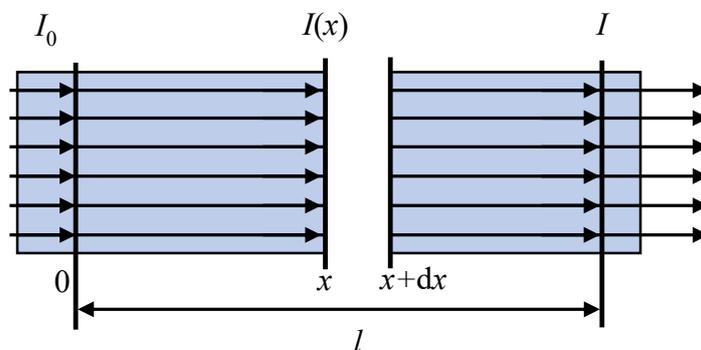


Рисунок 2.1 – К выводу закона Бугера-Ламберта-Бера

Мысленно разделим весь слой вещества на элементарные слои толщиной dx , которые будем считать физически бесконечно узкими, так, что изменение интенсивности световой волны dI за счёт поглощения в нем мало по сравнению с интенсивностью I проходящего через него света. Можно считать, что dI будет пропорционально интенсивности света, падающего на этот слой, и его толщине:

$$dI = -k(\lambda)I(x)dx, \quad (2.1)$$

где $k(\lambda)$ – коэффициент пропорциональности.

Знак минус в выражении (2.1) отражает тот факт, что происходит уменьшение интенсивности, т.е. dI величина отрицательная. Для вычисления полного поглощения света в слое вещества конечной толщины l проинтегрируем выражение (2.1):

$$\int_{I_0}^I \frac{dI}{I(x)} = -\int_0^l k(\lambda)dx, \quad (2.2)$$

откуда получаем

$$I = I_0 \exp[-k(\lambda)l]. \quad (2.3)$$

где I_0 – интенсивность света, падающего на слой толщины l ;

I – интенсивность вышедшего света.

Этот закон экспериментально открыт в 1729 г. французским физиком Пьером Бугером, подробно рассмотрен немецким учёным И. Г. Ламбертом в 1760 году.

Величина $k(\lambda)$ называется показателем поглощения (единица измерения в системе СИ – m^{-1}). Показатель поглощения равен величине, обратной толщине слоя вещества, на которой интенсивность проходящего через него монохроматического излучения ослабляется в e раз.

Тщательную экспериментальную проверку справедливости предположений, лежащих в основе закона Бугера, произвел академик С.И.Вавилов. Оказалось, что закон выполняется в большом интервале интенсивностей: от порога зрительного ощущения человеческого глаза (порядка 10^{-14} Вт/м²) до 10^5 Вт/м². Этот закон был экспериментально установлен для поглощения видимого света, но ему подчиняется ослабление потока энергии, который несёт излучение любого вида.

Дальнейшее развитие представлений о закономерностях поглощения света связано с работами А. Бера, предположившего в 1852 году, что поглощение света тонким слоем однородной среды пропорционально числу содержащихся в нем молекул, а следовательно, их концентрации. В случае слабых растворов при непоглощающем растворителе показатель поглощения пропорционален концентрации (это утверждение носит название закона Бера):

$$k(\lambda) = \varepsilon(\lambda) \cdot C, \quad (2.4)$$

где C – концентрация раствора;

$\varepsilon(\lambda)$ – коэффициент пропорциональности, зависящий от частоты света и от свойств молекул растворенного вещества, называемый молярным коэффициентом погашения (коэффициентом экстинкции). Для растворов, подчиняющихся закону Бера, математическая формулировка закона (2.3) принимает вид:

$$I = I_0 \exp[-\varepsilon(\lambda)lC]. \quad (2.5)$$

Этот закон называют законом Бугера-Ламберта-Бера.

Уменьшение интенсивности света, прошедшего через раствор, характеризуется коэффициентом пропускания (или просто пропусканием) T :

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (2.6)$$

Взятый с обратным знаком логарифм T называется оптической плотностью D :

$$D = -\lg T = -\lg \frac{I}{I_0} = \lg \frac{I_0}{I}. \quad (2.7)$$

В соответствии с законом Бугера-Ламберта-Бера получим:

$$D = 0,4343\varepsilon(\lambda)lC. \quad (2.8)$$

Из уравнения (2.8) видно, что если выполняется закон Бугера-Ламберта-Бера, то оптическая плотность пропорциональна концентрации.

Физический смысл ε становится ясным, если принять $l = 1$ см и $C = 1$ моль/л, тогда $D = \varepsilon$. Получается, что молярный коэффициент погашения равен оптической плотности одномолярного раствора при толщине слоя 1 см.

Оптическая плотность раствора, содержащего несколько окрашенных веществ, обладает свойством аддитивности, которое иногда называют законом аддитивности светопоглощения. В соответствии с этим законом поглощение света каким-либо веществом не зависит от присутствия в растворе других веществ. При наличии в растворе нескольких окрашенных веществ каждое из них будет давать свой аддитивный вклад в экспериментально определяемую оптическую плотность D :

$$D = D_1 + D_2 + \dots + D_k, \quad (2.9)$$

где D_k – оптическая плотность k -го вещества в растворе. При учёте уравнения (2.8) получаем

$$D = 0,4343 \cdot l \cdot (\varepsilon_1 C_1 + \varepsilon_2 C_2 + \dots + \varepsilon_k C_k). \quad (2.10)$$

Закон Бера имеет гораздо более узкие границы применимости, чем закон Бугера, так как наблюдаются многочисленные отступления от него, особенно при больших концентрациях, а кроме того, часто коэффициент зависит от природы растворителя. Ограничения и условия применимости закона Бугера-Ламберта-Бера следующие.

1. Закон Бера справедлив для разбавленных растворов. При небольших концентрациях взаимодействие молекул в растворе мало и закон Бера достаточно хорошо выполняется. При высоких концентрациях ($C > 0,01$ моль/л) среднее расстояние между частицами поглощающего вещества уменьшается до такой степени, что каждая частица влияет на распределение заряда соседних частиц, что, в свою очередь, может изменить способность частиц поглощать излучение данной длины волны (рис. 2.2).

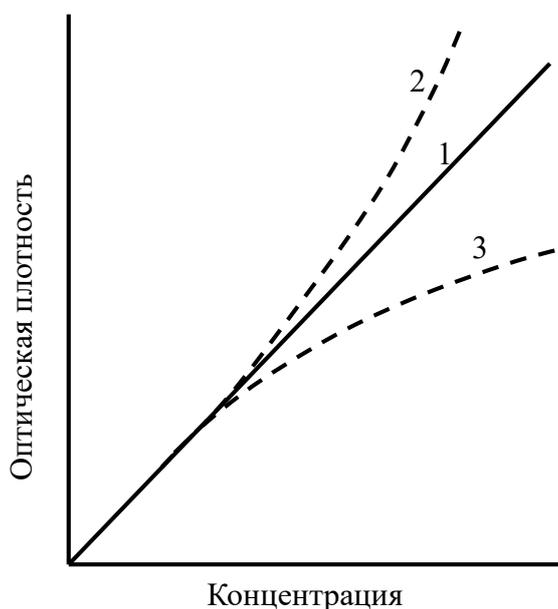


Рисунок 2.2

2. Коэффициент ε зависит от показателя преломления среды. Увеличение концентрации раствора приводит к значительному изменению показателя преломления n и отклонению от

закона Бера (показатели преломления разбавленных растворов и растворителя отличаются несущественно).

3. Закон справедлив для монохроматического излучения. Уравнение (2.8) следует записывать в виде

$$D(\lambda) = 0,4343\varepsilon(\lambda)lC$$

Индекс λ указывает, что величины D и ε относятся к монохроматическому свету с длиной волны λ . Отклонение от закона Бера менее заметно, если длина волны не приходится на часть спектра с резким изменением оптической плотности. На практике измерение D стремятся проводить в максимуме светопоглощения.

В качестве примера на рис. 2.3 представлен спектр поглощения перманганат-иона в водном растворе. Ширина используемой полосы длины волны может повлиять на кажущееся значение коэффициента погашения. Вещество, поглощающее в области 480 – 570 нм, должно казаться пурпуно-красным, и это, как мы знаем, действительно так. Если измерить поглощение этим раствором излучения, пропущенного через зеленый светофильтр (с границами пропускания, обозначенными A и F), то пики и впадины на кривой поглощения будут сглажены, а значение молярного коэффициента поглощения, рассчитанное при этих условиях, должно составлять примерно 1700 – 1800. Однако если каким-то образом ограничиться интервалом длин волн между B и E , то рассчитанное значение, которое, грубо говоря, является средним из истинных значений в этой области, будет лежать около 2300. При сужении полосы до интервала между C и D молярный коэффициент поглощения приблизится к своему истинному максимальному значению при этой длине волны, равному 2500.

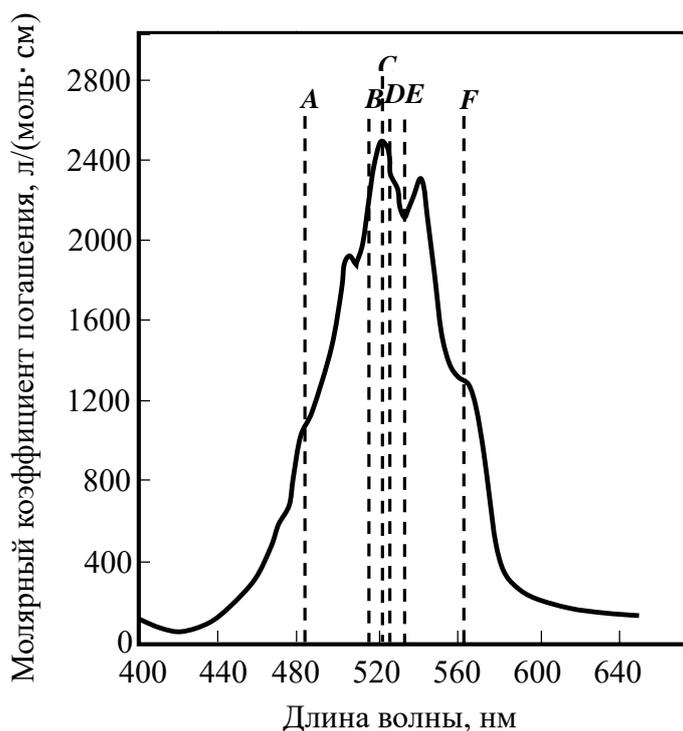


Рисунок 2.3

4. Температура при измерениях должна оставаться постоянной хотя бы в пределах нескольких градусов.

5. Пучок света должен быть параллельным.

3 Выполнение работы на спектрофотометре СФ-2000

3.1 Описание экспериментальной установки

Принцип действия спектрофотометра СФ 2000 (рис. 3.1) основан на измерении отношения двух световых потоков: светового потока, прошедшего через исследуемый образец, и потока, падающего на исследуемый образец (или прошедшего через контрольный образец).



Рисунок 3.1 – Внешний вид спектрофотометра СФ-2000

В световой поток от источника излучения поочередно вводятся затвор для определения темнового сигнала, расположенный внутри спектрофотометра, контрольный образец и исследуемый образец.

Коэффициент исследуемого образца рассчитывается по формуле:

$$T = \frac{I - I_T}{I_K - I_T},$$

где I – сигнал, пропорциональный световому потоку, прошедшему через исследуемый образец;

I_K – сигнал, пропорциональный световому потоку, прошедшему через контрольный образец;

I_T – сигнал, пропорциональный темновому току приёмника.

Оптическая схема спектрофотометра приведена на рисунке 3.2. Она состоит из оптических схем двух каналов («У» и «В»). Каждый из каналов представляет собой полихроматор, построенный на основе вогнутой дифракционной решётки с коррекцией аберраций.

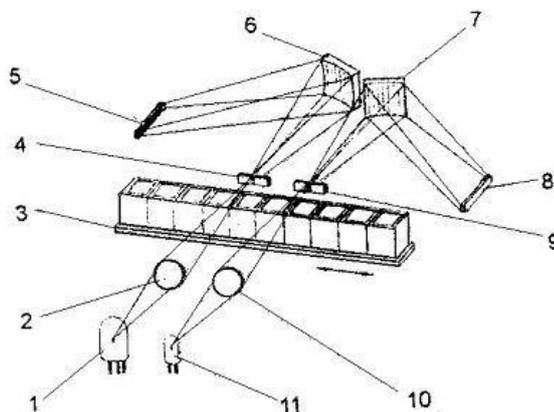


Рисунок 3.2 – Оптическая схема спектрофотометра СФ-2000

Свет от источника ультрафиолетового излучения 1, попадая на объектив 2, направляется им на образец 3 и затем проецируется на входную щель 4 канала «У» спектрофотометра. Затем световой пучок попадает на дифракционную решётку 6, после чего дифрагированный свет фокусируется на поверхности многоэлементного приёмника 5.

Аналогично, свет от видимого излучения 11, попадая на объектив 10, направляется на образец 3, проецируется на входную щель 9 канала «В» спектрофотометра. Затем световой пучок направляется на дифракционную решётку 7, после чего дифрагированный свет фокусируется на поверхности многоэлементного приёмника 8.

Каждый из многоэлементных приёмников регистрирует свой спектральный диапазон одновременно. Принцип многоэлементного приёмника состоит в преобразовании светового сигнала в электрический, причём величина электрического сигнала прямо пропорциональна как величине светового сигнала, так и времени освещения приёмника (экспозиции).

3.2 Порядок выполнения работы

3.1 Включить спектрофотометр, установив тумблер **СЕТЬ** в положение **1** (Включено), при этом должен загореться светодиод (рис. 3.1), расположенный на передней панели спектрофотометра.

3.2 Включить компьютер и запустить программу «Сканирование», нажав на ярлык



Откроется рабочее окно управления спектрофотометром (рис. 3.3).

3.3 В меню «Вид» отметить вариант представления результатов измерения: оптическая плотность.

3.4 На панели «Параметры измерения» в позиции «Установка образцов» отметить вариант «Автоматическая».

3.5 Нажать на панели инструментов кнопку «Сканирование». На экране появится окно установки параметров измерения (рис. 3.4).

3.6 Установить спектральный диапазон 450 – 600 нм и шаг измерения 1 нм (в качестве десятичного разделителя используется символ «.» – точка).

3.7 Произвести выбор кювет, нажав кнопку «Выбрать» (рис. 3.4). В появившемся окне отметить кюветы с номерами от 0 до 5 включительно. Нажать кнопку «ОК», и окно выбора кювет исчезнет.

3.8 Установить держатель с образцами на направляющие подвижной каретки таким образом, чтобы рукоятка держателя, отмеченная белой точкой, оказалась в кюветном отделении справа. Закрыть крышку прибора и нажать «ОК» на окне «Новый эксперимент»,

после чего запустится процедура сканирования. После окончания сканирования в графическом окне появятся спектры. Номер спектра соответствует номеру кюветы в держателе.

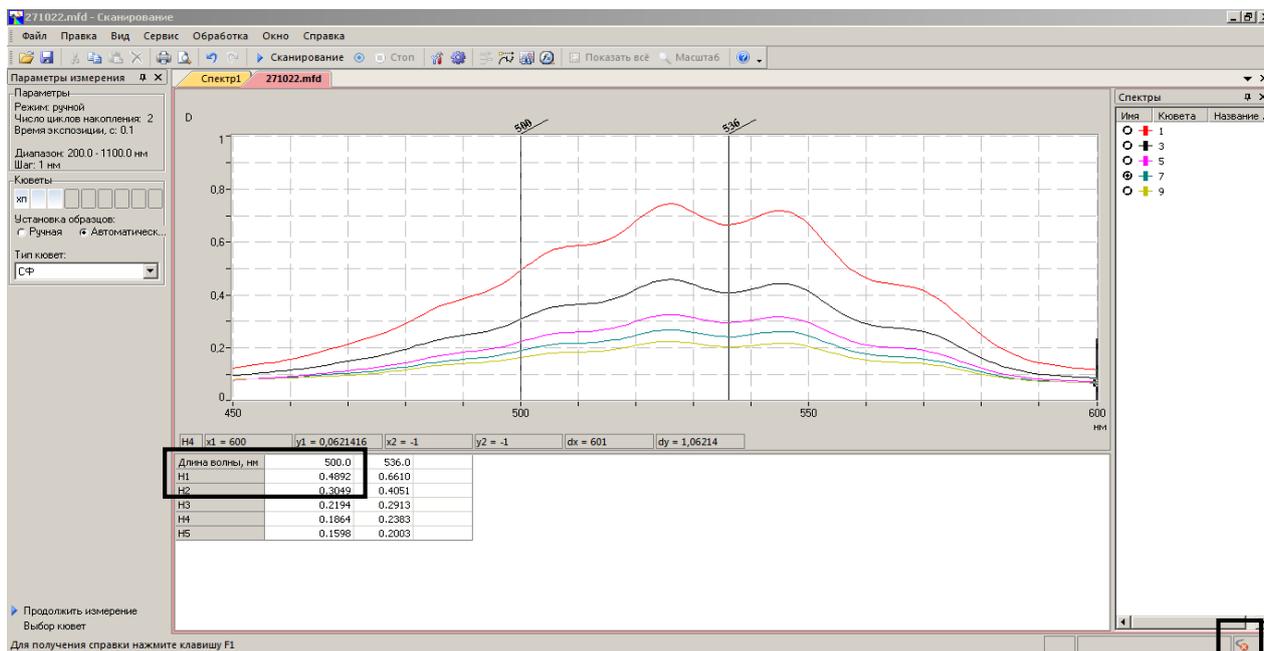


Рисунок 3.3 – Окно управления спектрофотометра

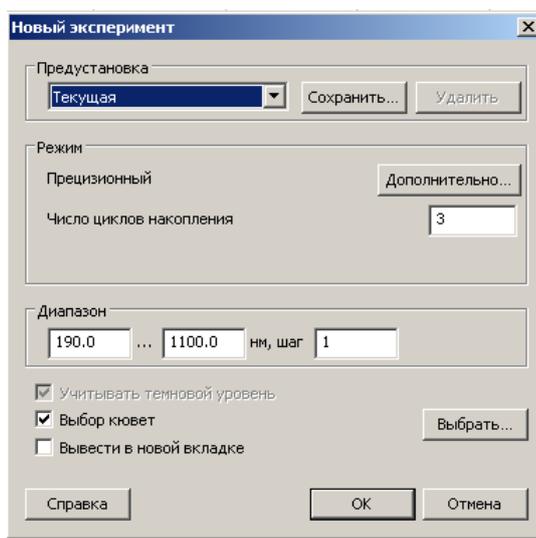


Рисунок 3.4 – Параметры измерения

3.9 В окне управления (рис. 3.3) под графиком в поле «Длина волны, нм» ввести значения длин волн соответствующие максимумам поглощения. В таблице появятся значения оптической плотности для каждого спектра на указанных длинах волн. Полученные результаты занести в таблицу 3.1.

3.10 Нанести экспериментальные точки в координатах C, D для каждой длины волны λ_1 и λ_2 . Провести прямую через экспериментальные точки с помощью метода наименьших квадратов.

3.11 Учитывая, что угловые коэффициенты линеаризованных зависимостей в данной работе равны $0,4343 \varepsilon(\lambda)l$, вычислить молярный коэффициент погашения и сравнить с табличными значениями.

3.12 По построенному графику определить неизвестную концентрацию раствора.

Таблица 3.1

Номер образца	Молярная концентрация, моль/л	Оптическая плотность		Примечания $l = 1 \text{ см}$
		$\lambda_1 = \dots \text{ нм}$	$\lambda_2 = \dots \text{ нм}$	
1				
2				
3				
4				
5				

4 Порядок выполнения работы с непрерывным лазером

4.1 Экспериментальная установка

Схема экспериментальной установки представлена на рис. 4.1.

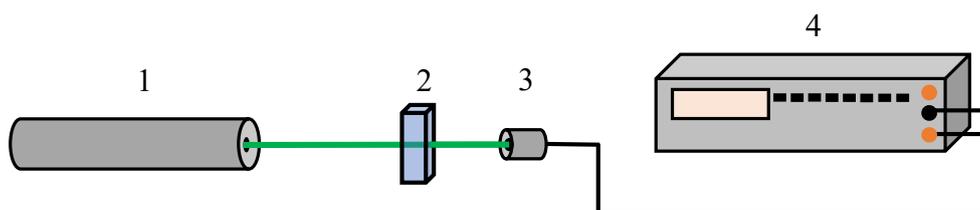


Рисунок 4.1 – Схема экспериментальной установки

Лазерное излучение (1) проходит через кварцевую кювету (2) с водным раствором перманганата калия и попадает на фотоприёмник ФД-24К (3), сигнал с которого регистрируется вольтметром В7-40/1 (4).

4.2 Порядок выполнения работы

4.1 Получить у преподавателя кюветы с растворами.

4.2 Собрать экспериментальную установку по схеме 4.1. Включить лазер: повернуть ключ по часовой стрелке, дождаться, когда световой сигнал на передней панели источника питания перестанет мигать, и нажать на кнопку ниже светового индикатора.

4.3 Включить вольтметр. На передней панели для значения «Пределы» выбрать «АВП», для значения «Род работы» – постоянный ток.

4.4 Убедиться, что лазерное излучение попадает на фотоприёмник. Снять показания сигнала с вольтметра.

4.5 Установить держатель с кюветами между лазером и фотоприёмником таким образом, чтобы отражённый свет от кюветы попадал обратно в выходное окно лазера.

4.6 Сдвигая держатель с кюветами снять показания сигнала с вольтметра для каждого раствора. Полученные значения занести в таблицу 4.1.

Таблица 4.1

Номер образца	Молярная концентрация, C , моль/л	Ток, i , мА	Оптическая плотность, D
1			
2			
3			
4			
5			

4.7 Рассчитать оптическую плотность по формуле (2.7). Интенсивность света, падающего на фотодиод, находится по формуле $I = is_{\lambda}$, где s_{λ} – монохроматическая чувствительность.

4.8 Нанести экспериментальные точки в координатах C, D . Провести прямую через экспериментальные точки с помощью метода наименьших квадратов.

4.9 Учитывая, что угловые коэффициенты линеаризованных зависимостей в данной работе равны εl , вычислить молярный коэффициент погашения и сравнить с табличными значениями.

4.10 По построенному градуированному графику определить неизвестную концентрацию раствора.

5 Контрольные вопросы

5.1. Что такое фотоколориметрия?

5.2. Что называют коэффициентом пропускания T и оптической плотностью A ?

5.3. Какими уравнениями выражается основной закон светопоглощения Бугера-Ламберта-Бера?

5.4. Что означает свойство аддитивности оптической плотности?

5.5. Действие, каких факторов может привести к нарушению линейной зависимости оптической плотности от концентрации раствора?

5.6. Каков физический смысл молярного коэффициента поглощения? Какие факторы на него влияют: а) длина волны проходящего света; б) температуры; в) концентрации раствора; г) природа вещества?

Литература

1 Васильев В.П. Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа: учебник для химико-технол. спец. Вузов. М.: Высш. Шк., 1989. 383 с.

2 Физико-химические методы исследования и анализа: учебное пособие / Е.А. Короткова [и др.]. Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2011. 177 с.

3 Гармаш А.В. Введение в спектроскопические методы анализа. Оптические методы анализа. М., 1995. 38 с.