

# FYZIKÁLNÍ PRAKTIKUM II – ÚLOHY

## 1. MĚŘENÍ PROPUSTNOSTI A ABSORPCE SVĚTELNÉHO ZÁŘENÍ SPEKTRÁLNÍM KOLORIMETREM SPEKOL

### *Měřicí potřeby*

- 1) fotometr Spekol s příslušenstvím
- 2) kyvety s destilovanou vodou
- 3) kyvety s roztokem síranu chromitodraselného

### *Obecná část*

Intenzita záření  $I$  v daném místě je dána vztahem

$$I = \frac{dW}{\Delta t dS} ,$$

kde  $dW$  je část zářivé energie, která za čas  $\Delta t$  prošla plochou  $dS$ , umístěnou v daném místě kolmo ke směru dopadajícího záření. Udává tedy výkon, vztažený na jednotku plochy ( $\text{W/m}^2$ ). Při průchodu prostředím je část této energie prostředím absorbována, část prostředím prochází.

Označíme-li  $I_0$  intenzitu záření, dopadajícího na prostředí tloušťky  $d$  a  $I$  intenzitu záření vycházejícího, lze pro průchod záření prostředím odvodit vztah:

$$I = I_0 e^{-kd} = I_0 \cdot 10^{-k'd} , \text{ kde } k' = \frac{k}{\ln 10} .$$

Poměr  $I/I_0 = \mathcal{G}$  nazýváme **propustnost** (transparence) prostředí pro dané záření a udáváme ji obvykle v procentech. Veličiny  $k$  a  $k'$  závisejí na druhu prostředí a záření. U roztoků bývají tyto veličiny přímo úměrné koncentraci  $c$  rozpuštěné látky, proto je lze psát ve tvaru:

$$k = \varepsilon \cdot c \quad , \quad k' = \varepsilon' \cdot c .$$

Pro průchod záření roztokem dostáváme tedy Lambertův-Beerův zákon:

$$I = I_0 \cdot e^{-\varepsilon cd} = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon' cd} ,$$

kde  $\varepsilon$ ,  $\varepsilon'$  jsou tzv. **extinkční koeficienty**. Jejich hodnota a rozměr závisí na tom, v jakých jednotkách uvádíme koncentraci  $c$  a tloušťku vrstvy roztoku  $d$ . Obvykle se v tabulkách uvádí tzv. molární extinkční koeficient (koncentrace  $c$  = molarita, délka  $d$  v cm, základ exponenciální funkce číslo 10).

Veličinu  $B = 1 - \mathcal{G}$  nazýváme **absorpce** a udáváme ji obvykle též v procentech.

Platí tedy

$$\mathcal{G} = \frac{I}{I_0} = 10^{-\varepsilon' cd} \quad , \quad B = 1 - \mathcal{G} = 1 - \frac{I}{I_0} .$$

Dekadický logaritmus převrácené hodnoty propustnosti nazýváme **extinkce**  $E$  (též absorbance). Pro extinkci tedy platí:

$$E = \log \frac{1}{\mathcal{G}} = \varepsilon' cd \quad , \quad \text{odtud } \varepsilon' = \frac{E}{cd} .$$

Uvedená závislost propustnosti na koncentraci není pro mnohé roztoky zcela splněna, a proto je nutno platnost Lambertova-Beerova zákona pro jednotlivé roztoky experimentálně ověřit, případně stanovit odchylky.

Tak jako všechny dosud zavedené veličiny, charakterizující propustnost nebo absorpci záření ( $\mathcal{G}$ ,  $B$ ,  $k$ ,  $\varepsilon'$ ), je i extinkce  $E$  funkcí vlnové délky  $\lambda$  použitého záření. Extinkci, nebo extinkční koeficient pro danou vlnovou délku proto značíme  $E_\lambda$ , nebo  $\varepsilon'_\lambda$ .

Grafické závislosti  $E_\lambda = F(\lambda)$  (tzv. barevná křivka roztoku) a  $\varepsilon'_\lambda = f(\lambda)$  (typická barevná křivka), charakterizující složení roztoku, jsou důležité pro kvalitativní i kvantitativní analýzu. Zvláště cenné je stanovení typické barevné křivky  $\varepsilon'_\lambda = f(\lambda)$  nebo  $\log \varepsilon'_\lambda = \log f(\lambda)$ , neboť extinkční koeficient  $\varepsilon'$ , jak je patrné z definice, nezávisí na koncentraci  $c$  látky v roztoku, ani na tloušťce vrstvy  $d$ .

Jestliže vyjádříme graficky závislost  $E_\lambda = F(d)$ , tedy závislost extinkce  $E_\lambda$  pro určitou vlnovou délku na tloušťce vrstvy  $d$  při známé konstantní koncentraci roztoku  $c$ , dostaneme přímku, protože  $E_\lambda = \varepsilon'_\lambda \cdot cd$ . Z grafu pak lze stanovit hodnotu extinkčního koeficientu  $\varepsilon'_\lambda$ , neboť směrnice přímky je

$$\frac{\Delta E_\lambda}{\Delta d} = \varepsilon'_\lambda \cdot c \quad , \quad \text{odtud pak } \varepsilon'_\lambda = \frac{1}{c} \frac{\Delta E_\lambda}{\Delta d} .$$

Míra absorpčních vlastností prostředí se též někdy udává pomocí tzv. tloušťky polovrstvy  $D$ . Je to taková vrstva, která z dopadajícího záření pohltí právě polovinu a polovinu propustí. Pro polovrstvu je tedy  $\mathcal{G} = \frac{1}{2}$  a odtud:

$$E = \log \frac{1}{\mathcal{G}} = \log 2 = \varepsilon' c D .$$

Pro určitou vlnovou délku  $\lambda$  je tedy

$$D_\lambda = \frac{\log 2}{\varepsilon'_\lambda \cdot c} .$$

Hodnotu  $D$  lze přímo vyčíst z grafu  $E = F(d)$  pro  $E = \log 2$ .

### **Měření**

Měření provedeme fotometrem Spekol (výrobce Zeiss Jena). Měřicí souprava obsahuje stabilizovaný zdroj napětí, vlastní měřicí přístroj se zdrojem světla, monochromátorem a zesilovačem, výměnný držák kyvet s fotočlánkem. Monochromátorem je rytá optická mřížka na odraz. Na otočném bubnu jsou uvedeny vlnové délky v nanometrech (nm). Při otáčení bubnem se otáčí mřížkou a výstupní štěrbinou pak vychází záření zvolené vlnové délky. Toto záření dále prochází kyvetou s daným roztokem a dopadá na fotočlánek. Fotoproud indikuje měřicí přístroj a přímo udává extinkci  $E$  a propustnost  $\mathcal{G}$  (%).

Potenciometry držte lehce v prstech a otáčejte jimi s citem, abyste poznali krajní polohy. Násilným přetáčením přes krajní polohu je poškodíte. Kyvety držte za boční matné stěny a dbejte, aby kapalina boční průhledné stěny nepolila. Kyvety nedolévejte, ale v případě potřeby vylijte, vypláchněte požadovaným roztokem (pomocí suché pipety) a naplňte novým. (Není-li pipeta suchá, je nutno ji též žádaným roztokem nejprve vypláchnout.) Pokud polijete vnější plochy, nebo jsou-li znečištěny, je nutno omýt je vodou a měkkým hadříkem utřít do sucha, aby látka na stěnách nekrytalizovala a abyste stěny nepoškrábali.

Používáme dva přístroje. Na jednom je držák kyvet přizpůsoben pro vkládání širších kyvet (2 cm) o proměnné tloušťce, do druhého se vkládají užší kyvety (1 cm) s různou koncentrací roztoku. Kyvety s proměřovaným roztokem vložíme do levé části držáku a do pravé stejnou kyvetu s čirým rozpouštědlem (obvykle destilovaná voda). Měření sestává ze tří kroků:

- 1) **Nastavení nuly.** Zapněte zdroj, vypínací páčku pro ovládání clony vlevo dole dejte do polohy **0** (zavřeno) a potenciometrem vpravo nahoře (označen **0**) nastavte nulovou polohu ručičky měřicího přístroje.
- 2) **Zasuňte kyvetu s čirým rozpouštědlem** (voda), přehod'te vypínací páčku do polohy **I** (otevřeno) a potenciometrem vpravo dole (označen **100**) nastavte výchylku přístroje na 100 % (tj. propustnost rozpouštědla zvolíme za základ, tedy 100 %). Nelze-li výchylku 100 % nastavit, nebo pouze s velkým zesílením, upozorněte asistenta. Pravděpodobně je třeba seřadit polohu osvětlovací žárovky či celého tubusu. Pro ustálení výchylky 100 % je obvykle nutno vyčkat, až se teplotní poměry v přístroji ustálí.
- 3) **Přesuňte kyvetu se zkoumaným roztokem** a přečtete na stupnici přístroje propustnost  $\mathcal{G}$  a extinkci  $E$ . Občas překontrolujte nulovou polohu (páčka clony v poloze **0**). Proměřuje se roztok síranu chromito-draselného. V sadě kyvet o různé tloušťce je roztok o koncentraci  $c = 40$  g/l. Tloušťka kyvet je 1, 2, 5 a 10 mm. Ve druhé sadě jsou kyvety o stejné tloušťce 10 mm, naplněné roztoky různých koncentrací. Kyvety mají být naplněny téměř celé a přikryty krycími sklíčky aby nevysychaly. Při vkládání do přístroje je nutno krycí sklíčko sejmout!

### Pracovní úkol

- 1) Proměřte a graficky znázorněte závislost extinkce  $E$  na tloušťce vrstvy  $d$  pro čtyři různé tloušťky. Hodnoty zapisujte do tabulky 1. Použijte  $\lambda = 500$  nm,  $c = 40$  g/l.

Tabulka 1

$d$ [mm]	1	2	5	10
$\mathcal{G}$ [%]				
$E$				

- 2) Pomocí lineární regrese zjistěte směrnici závislosti a vypočítejte extinkční koeficient  $\varepsilon'_\lambda$  a tloušťku polovrstvy  $D_\lambda$ . Tloušťku polovrstvy též odečtete z grafu a porovnejte s vypočítanou hodnotou. Poznámka: vždy je nutné srovnávat kyvety s rozpouštědlem a roztokem o stejné tloušťce  $d$ . Při každé výměně kyvet je třeba znovu nastavit pro rozpouštědlo propustnost 100 %.

- 3) Proměřte závislost extinkce  $E$  na koncentraci  $c$ . Koncentraci zvyšujte od 10g/l do 60 g/l po 10g/l. Použijte kyvety o tloušťce  $d = 10$  mm, vlnovou délku zvolte  $\lambda = 500$  nm. Naměřené hodnoty zapisujte do tabulky 2.

Tabulka 2

- 4) Z naměřených hodnot sestrojte kalibrační graf  $E = F(c)$  a pomocí něj určete neznámou koncentraci  $c_x$  roztoku v poslední kyvetě X.

$c$ [g/l]	0	10	20	30	40	50	60	$c_x$
$\mathcal{D}$ [%]								
$E$								

- 5) Proměřte a graficky znázorněte barevnou křivku roztoku, tj. závislost  $E_\lambda = f(\lambda)$ . Hodnoty zapisujte do tabulky 3. Použijte kyvetu tloušťky  $d = 10$  mm a koncentraci  $c = 40$  g/l. Vlnovou délku zvyšujte od 420 nm do 800 nm vždy po 20-ti nanometrech.

Tabulka 3

$\lambda$ [nm]	420	440	460	480	500	520	540	560	580	600
$E_\lambda$										
$\lambda$ [nm]	620	640	660	680	700	720	740	760	780	800
$E_\lambda$										

Poznámka1: Po každé změně vlnové délky je nutno znovu nastavit výchylku pro kyvetu s rozpouštědlem na 100 %. Tato kyveta tedy zůstává trvale v držáku.

Poznámka2: V přístroji jsou použity 2 druhy fotočlánků, každý je citlivý na jinou část spektra. Proto je nutné během měření fotočlánky přepnout pomocí táhla vpravo na bloku fotočlánků. Do 620 nm musí být táhlo zasunuto, od 620 nm do 800 nm musí být táhlo vytaženo. Zasouvat či vysouvat je nutno až do krajních poloh – musí být zřetelně cítit „zacvaknutí“ kontaktů.