

## 9. fejezet

# Oldatok abszorpciós színeképeinek felvétele spektrofotométerrel



Balra: A spektrofotométer kezelőszervei; jobbra: a küvettház belülről: a fényforrás kilépő rekesze és a küvettatartó a küvettakocsin

A molekulák szerkezetének tanulmányozása szempontjából fontos a molekulák által elnyelt elektromágneses sugárzás vizsgálata, amelyből a molekulák lehetséges (rezgési-forgási) energiaállapotaira lehet következtetni. Hasonlóan az előző gyakorlatban megismert emissziós színeképekhez, a kisnyomású gázok színeképe diszkrét vonalakkól áll, amelyet áthaladó fény esetén abszorpcióban figyelhetünk meg. A színekép vonalai háromféleképpen jöhetnek létre. A gázmolekula valamely elektronja egy foton felhasználásával magasabb gerjesztettségű állapotba kerülhet. Mivel a molekulában egy elektronnak csak véges számú energiaállapota lehetséges, csak bizonyos, jól meghatározott hullámhosszú fotonok tudnak a kölcsönhatásban részt venni. Ekkor az áthaladó fényből ezek a meghatározott hullámhosszú fotonok hiányoznak, a színeképben néhány jellegzetes abszorpciós vonal jön létre. A fotonok azonban nemcsak az elektronokat tudják gerjeszteni: a molekula a kötések rezgési és forgási állapotaival is rendelkezik. Ezekre az energiaszintekre is vonatkoznak bizonyos kiválasztási szabályok, így ezeket a rotációs-vibrációs átmeneteket is csak bizonyos hullámhosszú fotonok gerjeszthetik. Végeredményben ritka gázokban jellegzetes, vonalas színeképet figyelhetünk meg, az elektronállapotokhoz, valamint a rotációs-vibrációs átmenetekhez tartozó vonalsorozattal.

Nagy nyomású gázoknál a szomszédos molekulák kölcsönhatása egyre erősebbé válik, a szomszédos

molekulák hatása miatt pedig az egyedi molekulák energiaszintjei bizonyos irányban módosulhatnak. Mivel a különböző molekulák lokális környezete különböző, az abszorpciós vonalak közelébe eső fotonok is egyre inkább részt vesznek a gerjesztésben: az abszorpciós vonal kiszélesedik, abszorpciós sávva alakul. A rotációs sáv szerkezet mindig, a rezgési sáv szerkezet a legtöbb esetben eltűnik, és az abszorpciós színekép lényegében egy diffúz sávva válik, amelyben azonban az intenzitásviszonyok a hullámhossztól függenek, és az oldat összetételére jellemzők.

Az abszorpciós színeképek meghatározó szerepet töltenek be az analitikai kémiában anyagok azonosítása és koncentráció meghatározása céljából. Ám az alkalmazás egészen széleskörű: hasonló módon, abszorpciós színeképekkel lehet pl. a csillagok anyagi összetételére, sőt, hőmérsékletére és felszíni gravitációs gyorsulására is következtetni.

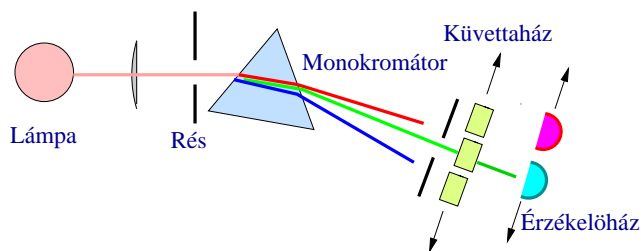
Az oldatok abszorpciós színeképeinek kvantitatív leírására a  $\kappa_\lambda$  abszorpciós együtthatónak vagy  $\epsilon_\lambda$  extinkciós koefficiensnek a hullámhossz szerinti függése (spektruma) szolgál. Ha  $d$  vastagságú párhuzamos monokromatikus fénynyaláb esik, a  $d$  rétegből kilépő fény intenzitása  $I$ . Ha az elnyelő anyag koncentrációja (pl. mol/l-ben)  $c$ , akkor

$$I = I_0 e^{-\kappa_\lambda \cdot d} = I_0 10^{-\epsilon_\lambda \cdot c \cdot d}.$$

Ebből az extinkció értéke  $E_{10} = \log I_0/I$ , ahol  $\epsilon_\lambda = E_{10}/cd$  az egy mólnyi oldott anyagra eső abszorpciós együttható, amelyet moláris dekadikus extinkciós koefficiensnek nevezünk. Néhány esetben (ha az oldott anyag molekuláris állapota a koncentráció változásával megváltozik)  $\epsilon_\lambda$  a koncentrációtól függ, egyéb esetben azonban független attól. Ha  $\epsilon_\lambda$   $c$ -től függ, akkor koncentrációváltozás okozta kémiai változásra (pl. disszociációra, asszociációra, stb.) lehet következtetni. Ha az  $\epsilon_\lambda$   $c$ -től független, akkor az abszorpció méréséből az oldat koncentrációját lehet meghatározni.

A gyakorlaton használt Spektrumom 195 D spektrofotométer cseppfolyós és szilárd anyagok átbozsátási együtthatóinak mérésére alkalmas, a színekép 185-1300 nm-ig terjedő tartományában. A mérés nullmódszerrel történik; egy kompenzációs elven mérő potenciométer biztosítja a mérés megfelelő pontosságát. Az adott hullámhosszú fényt monokromátorral állítjuk elő, amely a prizma felbomló fény egy keskeny szeletének kiválasztásán alapul.

## 9.1. A műszer felépítése



A spektrofotométer működési elve

A műszer 5 fő egységből áll.

**Lámpaház:** a fényforrás 6V, 35W-os wolframlámpa. Ennek fénye kerül a mérőrendszerbe, a résen keresztül.

**Rés:** A lámpa fényét optikai rendszer képezi le a belépő résre; ennek méretét állítva szabályozhatjuk a mérendő anyagra eső fény mennyiségét. A rés vezérlő berendezése nagy áttétel segítségével igen finom beállítást tesz lehetővé.

**Monokromátor:** A résen belépő nyalábot a kollimátortükrök egy prizma felbontja. A tükröobjektív a felbontott fénynyalábot a kilépő résre vetíti, amely csak egy keskeny hullámhossztartományt enged át, előállítva azt a hullámhosszú fényt, amelyen az abszorpciót meg akarjuk határozni.

**Küvettaház:** A fénysugár ezután a küvettaházba jut, és a küvettákban lévő anyagokon halad keresztül. A váltókerékkel működtethető küvettakocsi négy minta mérését és összehasonlítását teszi lehetővé. A küvettaház oldallapjába egy zárszerkezet van beépítve. Ha a fedelet felnyitjuk, akkor egy lemez kerül a sugárútba, és lezárja az érzékelőház ablakát.

**Érzékelőház:** Csukott fedél esetén a fénysugár az érzékelőházba jut, ahol egy fotocella megméri a fény intenzitását. A fotocellák hullámhosszonként változó érzékenysége miatt két fotocella választható a méréshez: ha a fotocellaváltó gombot a kék jelzésre állítjuk, akkor a kékérzékeny fotocella, ha a vörös jelzésre, akkor a vöröserzékeny fotocella van bekapcsolva.

## 9.2. A mérés menete

A műszert bekapcsoljuk, és pár percig várunk, hogy bemelegedjen. Ezek után a sötétáramot kell beállítani. A küvettaház felhajtott fedele mellett a sötétáram-állító (dark current) gombot addig forgassuk, amíg a kijelző pontosan 0 értéket mutat. Ezután kezdődhet a mérés. (A mérés alatt a sötétáram stabilitását célszerű időnként ellenőrizni, szükség esetén ismételten beállítani.)

A küvettaház fedelét lecsukjuk, és a váltókerékkel kiválasztjuk a desztillált vizet (mint tiszta oldószert) tartalmazó küvettát – ehhez fogjuk hasonlítani az oldat abszorpcióját. A hullámhossz-állító kerékkel (*wavelength*) beállítjuk a kívánatos hullámhosszat (az aktuális hullámhossz a leolvasóablakban látható nm-ben), majd az üzemmódkapcsolót transzmisszió (T%) módra állítjuk. Ezek után a rést addig állítjuk a durva- és finomállító gombokkal (*slit* és *100% fine*), amíg a desztillált víz transzmissziójára 100% érték jelenik meg a kijelzőn.

A különböző oldatokat ezek után lehet megmérni: a váltókerékkel egymás után beállítjuk a küvettákat, és egyszerűen leolvassuk a rájuk vonatkozó transzmissziót. Ha végeztünk, új hullámhosszra való áttéréskor ismét állítsuk be a desztillált vizet tartalmazó küvettát a fényútba, majd a hullámhossz-állítót és a rést szélességét kell beállítani a megfelelő módon, és leolvashatjuk a transzmissziót az új hullámhosszon.

## 9.3. Feladatok

Eszközök: MOM 195 D spektrofotométer, küvettakocsi, küvetták, desztillált víz, fluoreszceinoldatok

1. Helyezze működésbe a szerkezetet, és kompenzálja a sötétáramot!
2. Mérje meg a fluoreszcein transzmisszióját 350–1000 nm között! 350–600 nm között 10 nm lépésközzel, 600–1000 nm között 20 nm lépésközzel dolgozzon!
3. Rajzolja föl a fluoreszcein transzmissziós spektrumát!
4. Egészítse ki a mérési sorozatot úgy, hogy 405–515 nm között 5 nm-es legyen a lépésköz! Rajzolja be az új pontokat is a transzmissziós grafikonra!
5. Számítsa ki a fluoreszcein moláris extinkciós koefficiensét a mért hullámhosszakon, és ábrázolja milliméterpapíron!