

Versuch 34: Spektralphotometrie

Yago Obispo Gerster

1. März 2024

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung und Motivation	1
1.1 Physikalische Grundlagen	2
1.1.1 Gitterspektrometer	2
1.1.2 Fotometrie: Lambert- und Beergesetz	2
1.1.3 Methode zur Bestimmung des Extinktionskoeffizienten	3
2 Messprotokoll	4
2.1 Aufbau	4
2.2 Durchführung	5
3 Auswertung	11
3.1 Bestimmung der Absorptionsbanden	11
3.2 Intensität in Abhängigkeit von der Länge	12
3.3 Intensität in Abhängigkeit von der Konzentration	16
3.4 Bestimmung des Extinktionskoeffizienten und der Absorptionskonstanten	20
4 Zusammenfassung und Diskussion	22
4.1 Zusammenfassung	22
4.2 Diskussion der Ergebnisse	23
4.3 Schlusswort	24

1 Einleitung und Motivation

Das Ziel des Versuches ist es, uns mit dem Umgang eines Gitterspektrometers vertraut zu machen, das Absorptionsspektrum einer KMnO₄-Lösung mit diesem zu bestimmen und zuletzt den Extinktionskoeffizienten ϵ über zwei unterschiedliche Verfahren zu ermitteln. Mit diesem kann die Konzentration einer Substanz bestimmt werden.

1.1 Physikalische Grundlagen

1.1.1 Gitterspektrometer

Um weisses Licht in seine einzelnen Wellenlängen zu zerteilen, werden in der Praxis Spektrometer eingesetzt. Diese nutzen unterschiedliche physikalische Gesetzmäßigkeiten aus, um die einzelnen Wellenlängen die im Licht enthalten sind zu trennen und als Spektrallinien darzustellen.

So macht man sich beim Prismenspektrometer beispielsweise die wellenlängenabhängige Brechung (Dispersion) an einer Glasgrenzfläche zunutze um Licht in seine Spektrallinien aufzuteilen.

Heute werden wir uns jedoch mit einem Gitterspektrometer befassen. Dieser nutzt nicht das Phänomen Brechung, sondern die Beugung und Interferenz von Lichtwellen hinter kleinen Spalten. Hinter einem Gitter wird Licht gebeugt. Diese Beugung ist ebenfalls wellenlängenabhängig sodass langwelliges Licht stärker gebeugt wird als kurzwelliges Licht. Aufgrund von Interferenz kommt es zu ausgeprägten Maxima. Für den Ablenkinkel θ hinter einem Gitterspalt gilt:

$$\sin\theta = \frac{n \cdot \lambda}{g} \quad (1)$$

Wobei n die Ordnung des Maximums, λ die Wellenlänge und g die Gitterkonstante, d.h. die Grösse eines Spaltes, ist.

1.1.2 Fotometrie: Lambert- und Beergesetz

Die Fotometrie beschäftigt sich mit der Konzentrationsbestimmung einer Substanz durch Absorption. Praktisch kann die Konzentration durch eine Messung der Abschwächung der Intensität durch die Substanz erfolgen.

Experimentell konnte man feststellen, dass die relative Intensitätsabnahme $\frac{dI}{I}$ bei kleinen Strecken der Dicke dl proportional ist:

$$\frac{dI}{I} = -kdl \quad (2)$$

Dabei ist k eine Proportionalitätskonstante, die *Absorptionskonstante* genannt wird. Integriert man diese Gleichung so erhält man für die Lichtintensität in Abhängigkeit von der Länge des Lichtweges das *Lambertsche Absorptionsgesetz*:

$$I = I_0 \cdot e^{-kl} \quad (3)$$

Wobei I_0 die Anfangsintensität des Lichtes vor dem Eindringen in das Medium ist und l die Länge des Lichtweges im absorbierenden Medium (siehe Abbildung 1).

Bildet man den Logarithmus auf beiden Seiten so gilt:

$$\ln\left(\frac{I}{I_0}\right) = -kl \quad (4)$$

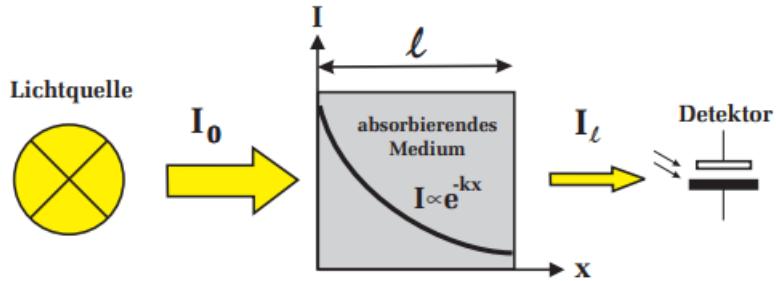


Abbildung 1: Veranschaulichung Lambert-Gesetz

Da wir bei unserer Auswertung jedoch logarithmisches Papier verwenden werden, empfiehlt sich hier die Nutzung von der Basis 10:

$$\log_{10}(I) = -\log_{10}(e)kl + \text{const.} \quad (5)$$

$$=: -k'l + \text{const} \quad (6)$$

Zu Übersichtsgründen wurde die *dekadische Absorptionskonstante* mit $k' = \log_{10}(e)k = 0,434k$ definiert.

Nach dem sogenannten *Beerschen Gesetz*, ist die dekadische Absorptionskonstante proportional zur Konzentration der Substanz c :

$$k' = \epsilon c \quad (7)$$

Dabei wird die Proportionalitätskonstante ϵ als der *Extinktionskoeffizient* bezeichnet. Sowohl k' als auch ϵ sind wellenlängenabhängig und beschreiben somit das Absorptionsspektrum.

Aus einer Kombination des Lambertschen- und Beerschen Gesetzes kann man schliessen dass ϵ angibt, wie stark die Intensität beim Eindringen in ein Medium abgeschwächt wird und der Extinktionskoeffizient gleichzeitig unabhängig von der Konzentration ist und eine Stoffeigenschaft sein muss.

Jedoch muss beachtet werden, dass das Beersche Gesetz nur für niedrige Konzentrationen gültig ist, bei denen eine Vergrösserung der Konzentration nur eine Vergrösserung der Anzahl an der Absorption teilhabenden Ionen impliziert und keinen Freiraum für neue chemische Ionenkombinationen bietet, welche ggf. anders das eindringende Licht absorbieren.

1.1.3 Methode zur Bestimmung des Extinktionskoeffizienten

Zur Bestimmung der Absorptionskonstante k' oder des Extinktionskoeffizienten ϵ können nach (6) und (7) zwei unterschiedliche Methoden verwendet werden: Die erste Möglichkeit besteht darin, dass man die Konzentration in der durchstrahlten Substanz konstant hält. Misst man nun die Intensität I in Abhängigkeit von der Länge des Lichtweges l und trägt die Messwerte logarithmisch

grafisch auf, so kann über die Steigung der entstehenden Gerade k' ermittelt werden und da die Konzentration c bekannt ist, mit (7) auch ϵ .

Die zweite Möglichkeit besteht darin, dass man die Länge des Lichtweges l konstant hält und die Konzentration der Substanz variiert. Misst man die Intensität I in Abhängigkeit von der Konzentration c und trägt diese grafisch auf logarithmischem Papier auf, so entspricht der Steigung genau $\epsilon \cdot l$ und da die Länge des Lichtweges bekannt ist kann damit der Exktinktionskoeffizient bestimmt werden.

2 Messprotokoll

2.1 Aufbau

In diesem Versuch wollen wir zur Bestimmung des Exktinktionskoeffizienten ϵ über die beiden beschriebenen Methoden den folgenden Aufbau verwenden: Er

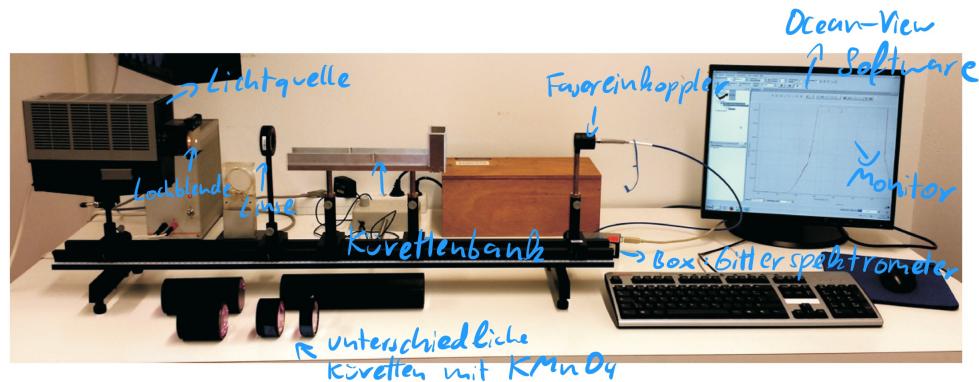


Abbildung 2: Aufbau des Versuches

besteht aus einer Lichtquelle, die durch eine Lochblende fokussiertes Licht durch eine KMnO₄-Küvette schickt. Dabei wird in diesem Versuch die Konzentration der KMnO₄ Lösung untersucht. Hinter der Küvette muss also, wie in den Grundlagen besprochen, die Lichtintensität abgenommen haben.

Über einen Fasereinkoppler wird das Licht in ein computergesteuertes Gitterspektrometer weitergeleitet (eine kleine Box) und das gebeugte Licht wird vom Spektrometer auf eine CCD-Zeile abgebildet. Mit der Datenerfassungssoftware *OceanView* können wir am Computer das Spektrum analysieren.

2.2 Durchführung

Die Software bietet viele Möglichkeiten. Hier will ich jedoch nur auf die wesentlichen eingehen: Dunkelmessung, Absorptionsspektrumanzeige und Integrationszeitänderung.

Wenn die Lichtquelle nicht eingeschaltet ist, dann bekommt man trotzdem ein Signal angezeigt, der sogenannte *Dunkelstrom* da der Raum nicht komplett abgedunkelt wurde und somit auch unerwünschtes Licht in das Gitter gelangt. Über eine Dunkelmessung kann dieser Dunkelstrom bestimmt werden und wird von der Software automatisch vom später gemessenen Spektrum abgezogen.

Weiterhin wollen wir in einem Versuchsteil das Absorptionsspektrum der Lösung untersuchen und nicht das Licht, welches nicht absorbiert wurde. Mit dem *Absorbance only* Modus stellt die Software nur die Absorption dar.

In einigen Fällen liegen die Absorptionsmaxima zu weit oben oder zu weit unten. Dafür kann die *Integration time* angepasst werden. Sie beschreibt, für wie viel Zeit Lichtphotonen angenommen werden, bevor das Spektrum dargestellt wird. Eine hohe integration time entspricht demnach einem grösseren Maximum. So können die Maxima angepasst werden, sodass sie bis mindestens 2/3 des Skalenbereichs gehen.

Der Versuchsablauf läuft schematisch so:

Zuerst wird die 12 cm lange Küvette in den Strahlengang platziert und das Absorptionsspektrum wird aufgenommen und richtig bei der Softwareanzeige eingestellt. Mit der Cursorfunktion der Software werden die Lagen der Absorptionsbanden bestimmt.

Im zweiten Schritt wird zuerst eine Dunkelmessung durchgeführt und dann für alle Küvetten, von kurz bis lang, 5 Male die Intensität bei etwa 525nm gemessen und deren Mittelwert berechnet (Intensität in Abhängigkeit von der Länge). Da der Durchmesser der abgebildeten Lochblende durch die Küvette beeinflusst wird, wird dieser zur Fehlerberücksichtigung bei der längsten Küvette und ohne Küvette gemessen.

Im dritten Schritt wird die Intensität in Abhängigkeit von der Konzentration gemessen. Als erstes benutzt man dafür nur voll-entsalzenes Wasser und gibt in mehreren Schritten bekannte Konzentrationen von KMnO₄ hinzu und misst jeweils 5 Male die Intensität für die Mittelwertbildung.

34: Spektrophotometrie: Bestimmung der Konzentration einer KMnO_4 -Lösung

Yago Obispo Gerster

Viktor Pavor Ivanov

Juan Bueno Fontanilla

Betreuerin: Victoria Schlör

(1) Absorptionsbanden von KMnO_4

Die 72 cm lange Kvette wird im Strahlengang platziert.

Das Absorptionspektrum im Bereich 430 - 660 nm

Mit der Luvorfunktion wird die Lage der Absorptionsbanden in nm bestimmt: (Integration time 13 ms)

$(510,07 \pm 35) \text{ nm}$	(grün)
$(527,300 \pm 35) \text{ nm}$	(grün)
$(547,801 \pm 35) \text{ nm}$	(hellgrün)
$(568,744 \pm 35) \text{ nm}$	(dunkelgrün)

Das Diagramm wurde als PDF gespeichert

(2) Absorption als Funktion der Schichtdicke
 Integration time wird so eingestellt,
 sodass 63800 ± 50 als Intensität
 bei $524,902$ nm erreicht wird.
 Sie entspricht: 47 ms
 Für alle Kurven wird jeweils
 5 mal die Intensität gemessen

Kurve	Intensität $[cont] \pm 50$	
1	$63536,77$ $63777,36$ $63822,68$ $63809,08$ $63767,09$	$23029,69$ $23088,54$ $23073,81$ $23025,52$ $23099,11$
2	$42105,61$ $42076,91$ $42118,51$ $42056,57$ $42098,60$	$4420,75$ $4429,91$ $4418,29$ $4435,28$ $4425,46$
3		
4		

5

320,82
322,69
328,59
320,59
326,50

Tabelle 1: Absorptiag in Abh. von Schichtdicke

- Durchmesser mit langer Kuvette $(23,35 - 18,04) \text{ cm} = (4,95 \pm 0,74) \text{ cm}$
- ohne Kuvette $(23,9 - 18,05) \text{ cm} = (5,85 \pm 0,74) \text{ cm}$

Für jede Messung mit dem Stahlband (Schaltenteile = 0,05 cm) ergibt sich ein Fehler von 0,1 cm
 \Rightarrow Für die Differenz: $\sqrt{0,7^2 + 0,7^2} \text{ cm} = 0,74 \text{ cm}$

(3) Absorption als Funktion der Konzentration

Integration time 47 ms

Volumen	Intensität [Anzahl] ± 50	
V_0 = 21,00 $\pm 0,04 \text{ ml}$	59 654,99 59 604,45 59 669,94	59 705,30 59 729,84
V_1 $\Rightarrow 1,40 \pm 0,05 \text{ ml}$	38 039,95 38 072,67 38 770,33 38 046,60	38 025,48
V_2 $\Rightarrow 1,60 \pm 0,05 \text{ ml}$	21 997,75 21 807,24 21 889,97	22 020,90 22 078,99
V_3 $\Rightarrow 4,00 \pm 0,05 \text{ ml}$	77 03,51 74 25,34 74 35,89	74 07,15 74 05,49
V_4 $\Rightarrow 14,00 \pm 0,05 \text{ ml}$	14 60,92 13 91,76 12 94,49	13 22,20 13 74,08

Tabelle 2: Absorption als Funktion der Konzentration

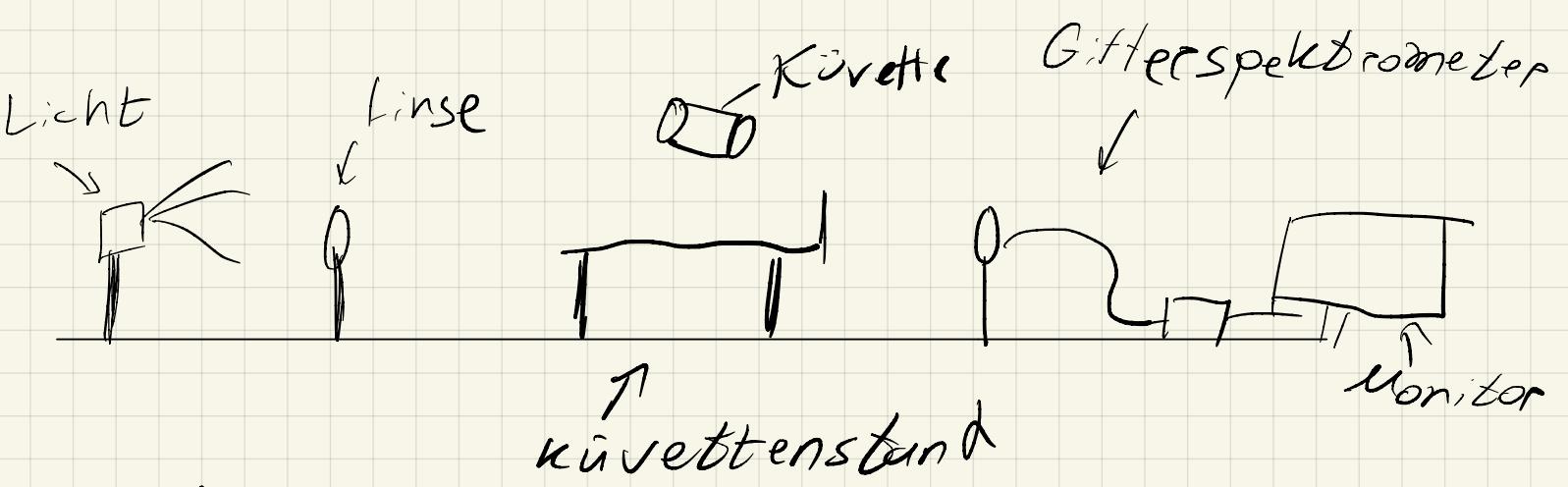


Abb 3: Versuchsaufbau

15.09.23



3 Auswertung

3.1 Bestimmung der Absorptionsbanden

Im ersten Versuchsschritt haben wir uns mit der Funktionsweise der Software etwas vertraut gemacht.

Die 12cm lange Küvette wurde im Strahlengang platziert und die Software so eingestellt, sodass ein Bereich von 430 – 660nm bei einer integration time von 13ms aufgenommen wurde.

Mit dem Cursor wurden bei folgenden Wellenlängen Absorptionsmaxima ge-

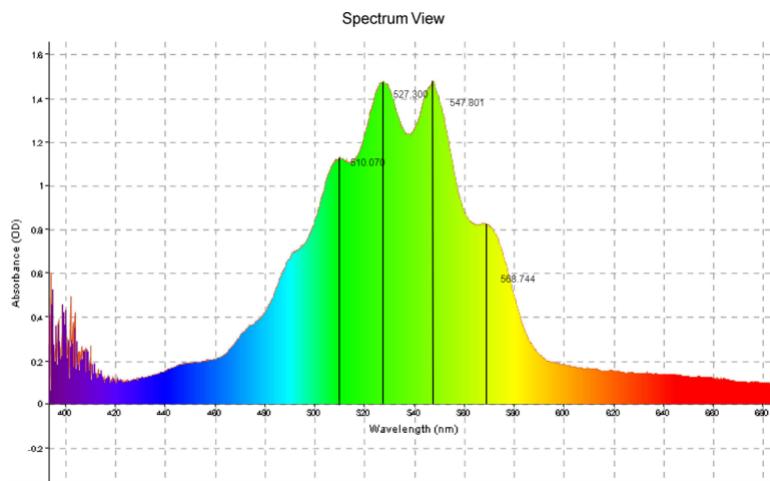


Abbildung 3: Bestimmung Absorptionsbanden

fundene:

$$\begin{aligned} &(510, 1 \pm 5, 2) \text{ nm} \\ &(527, 3 \pm 5, 2) \text{ nm} \\ &(547, 8 \pm 5, 2) \text{ nm} \\ &(568, 7 \pm 5, 2) \text{ nm} \end{aligned}$$

Diese Wellenlängen wurden von der KMnO₄ Lösung also besonders stark absorbiert. Da der Messwert 527,3nm eine besonders grosse Intensität zeigt, macht es Sinn, in den nächsten Versuchsschritten die Wellenlänge 525nm als Referenz zu verwenden.

Der angegebene Fehler setzt sich zum einen aus einem Ablesefehler von uns von 1,5nm zusammen (in diesem Bereich um unser angegebenes Maximum konnte man in etwa behaupten das dort das Maximum lag) und zum anderen aus dem Fehler des Programms selbst, welcher anhand der seitlichen Schwankungen des

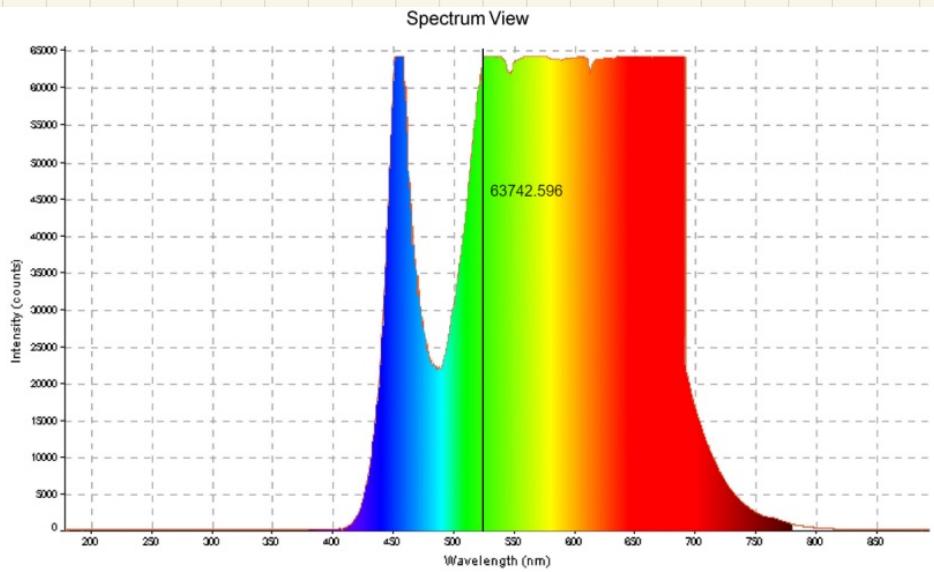
Diagramms auf $5nm$ geschätzt wurde. Quadratische Addition ergibt den Fehler:

$$\Delta\lambda = \sqrt{(1,5nm)^2 + (5nm)^2} = 5,2nm \quad (8)$$

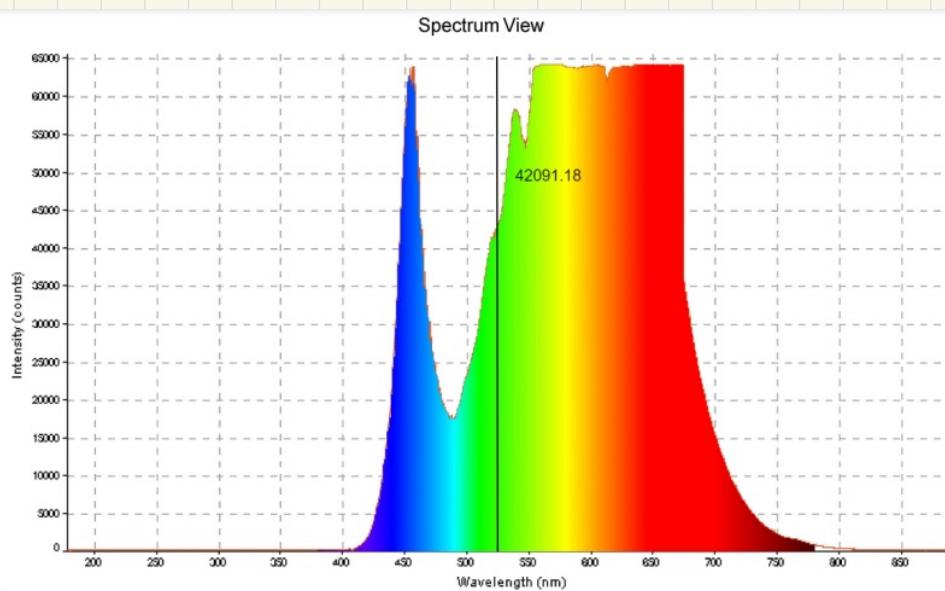
3.2 Intensität in Abhängigkeit von der Länge

Anschliessend verlassen wir den Absorbance-Modus, da wir nun die Intensität des Lichtes hinter 5 unterschiedlich langen Küvetten messen wollen. Die Intensität wird bei $(524,9 \pm 5,2)nm$ gemessen (dies ist der naheste Wert zu $525nm$ der mit der Software eingestellt werden konnte). Die Integration time wird so eingestellt, dass $63800 \pm 50counts$ als Intensität bei dieser Wellenlänge erreicht werden. Sie entspricht $t = 47ms$.

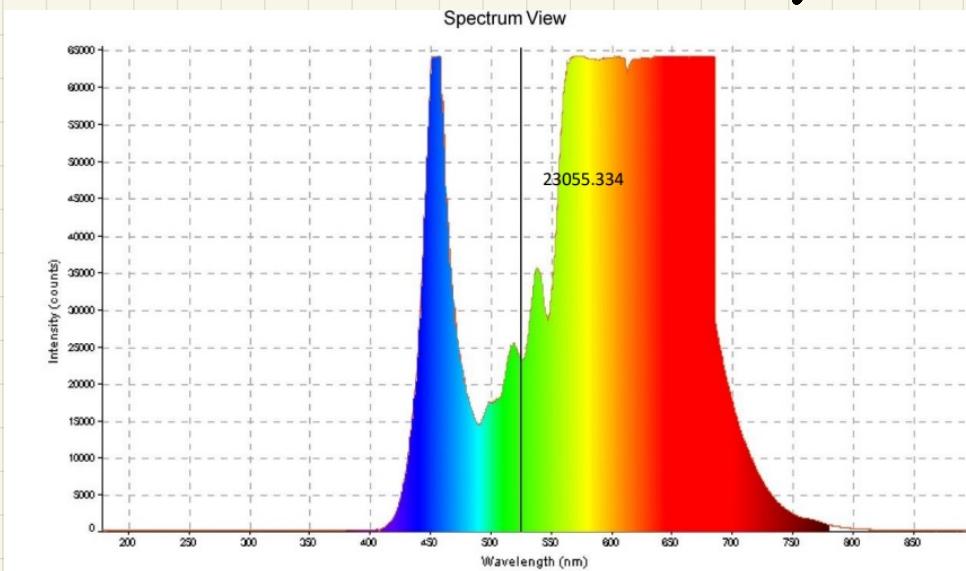
Die Intensität wird für jede Küvette 5 Male gemessen (siehe Tabelle 1 des Messprotokolls) und daraus der Mittelwert gebildet. Der Mittelwert wurde in die Diagramme direkt eingetragen:



Kuvette 1 (1.5 cm)

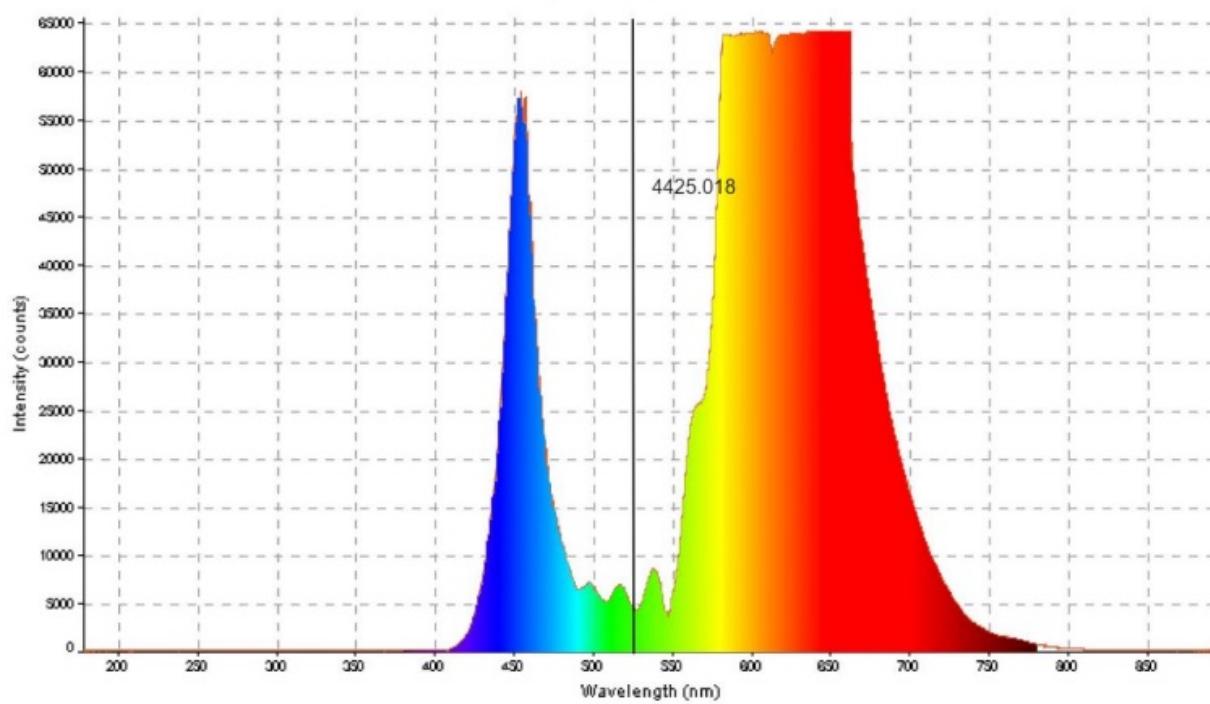


Kuvette 2 (3 cm)



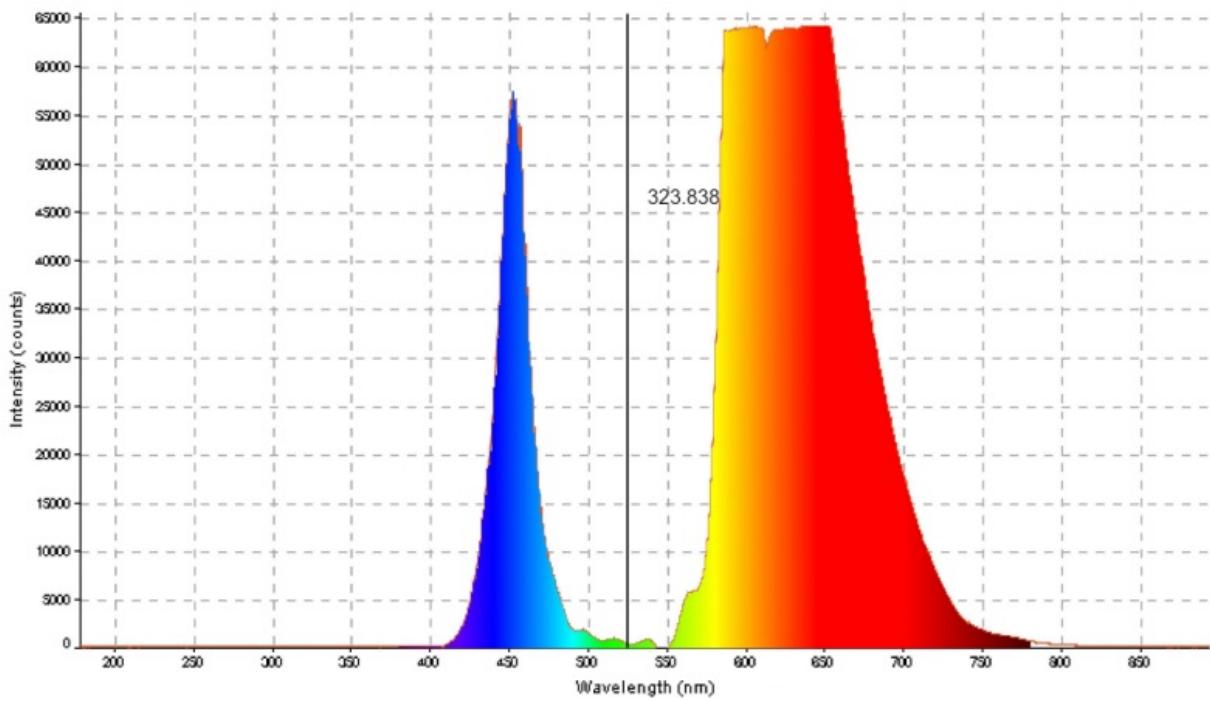
Kuvette 3 (6 cm)

Spectrum View



Kuvette 4 (12 cm)

Spectrum View



Kuvette 5 (24 cm)

Abbildung 4: Angezeigte Spektren
mit Intensitätswert

Für den Fehler der gemessenen Intensitäten muss zum einen der Fehler des Mittelwerts $\sigma_{Mittel} = \sqrt{\frac{1}{5 \cdot (5-1)} \sum_{i=1}^5 (\mu - x_i)^2}$ berücksichtigt werden (hier μ Mittelwert und x_i die Messungen) und zum anderen der Fehler der aufgrund des Wellenlängenfehlers von 5nm entsteht. Verändert man die Wellenlänge um 5nm , so wurde beobachtet, dass sich die Intensität um etwa 50counts veränderte, weshalb dieser Fehler zusätzlich angenommen wird. $\sqrt{(\sigma_{Mittel})^2 + (50\text{counts})^2}$ ergibt dann den Gesamtfehler. Alle wichtigen Größen sind in folgender Tabelle zusammengefasst:

Wie bereits schon angesprochen wird das Ergebnis etwas dadurch verfälscht,

Küvettenlänge [cm]	Intensitätsmittelwert [counts]	σ_{Mittel} [counts]	Gesamtfehler [counts]
1,5	63743	52,44	73
3,0	42091	10,98	51
6,0	23055	12,26	52
12,0	4425	2,96	50
24,0	323	1,59	50

Tabelle 1: Intensität in Abhängigkeit von der Länge

dass die Küvetten den Durchmesser des Lichtstrahls verringern, was einen Einfluss auf die Intensität hat. Dies hat vor allem bei der grossen Küvette einen grossen Einfluss, weshalb der Wert der Intensität hierfür korrigiert werden muss. Dafür misst man den Durchmesser der abgebildeten Lochblende einmal mit der längsten Küvette D_{mit} und einmal ohne D_{ohne} . Wir haben dabei folgende Werte erhalten:

$$D_{mit} = (4,950 \pm 0,140)\text{cm} \quad (9)$$

$$D_{ohne} = (5,850 \pm 0,140)\text{cm} \quad (10)$$

Der Fehler von $0,140\text{cm}$ entspricht dem gemachten Fehler mit dem Lineal. Denn für eine Messung mit dem Lineal wurde ein Fehler von $0,100\text{cm}$ angenommen und da der Durchmesser als die Differenz von zwei Messwerten bestimmt wurde ergibt sich $\sqrt{0,1^2 + 0,1^2}\text{cm} = 0,140\text{cm}$.

Die korrigierte Intensität I_k wird anhand der gemessenen Intensität mit folgendem Term berechnet:

$$I_k = I \cdot \frac{D_{mit}^2}{D_{ohne}^2} \quad (11)$$

Für den Fehler ergibt sich nach Gaussscher Fehlerfortpflanzung:

$$\Delta I_k = \sqrt{\left(\frac{D_{mit}^2}{D_{ohne}^2} \Delta I\right)^2 + \left(\frac{2ID_{mit}}{D_{ohne}^2} \Delta D_{mit}\right)^2 + \left(\frac{2ID_{mit}^2}{D_{ohne}^3} \Delta D_{ohne}\right)^2} \quad (12)$$

Insgesamt ergibt sich durch Einsetzen aller Werte für die lange Küvette:

$$I_k = (232 \pm 40)\text{counts} \quad (13)$$

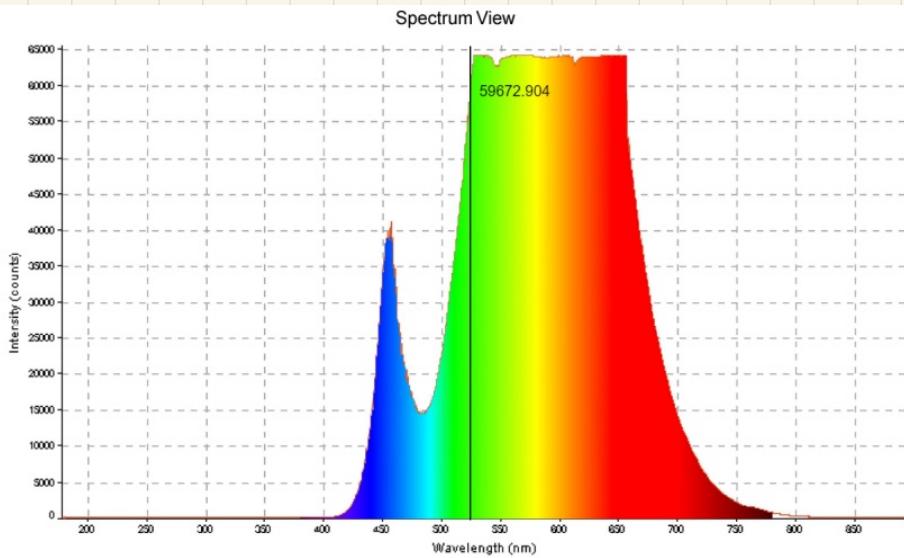
Somit haben wir alle notwendigen Messwerte für die Lambert-Gerade ermittelt. Die Absorptionskonstante und der Extinktionskoeffizient werden erst bestimmt, nachdem auch die Messwerte für die Beer-Gerade bestimmt wurden.

3.3 Intensität in Abhängigkeit von der Konzentration

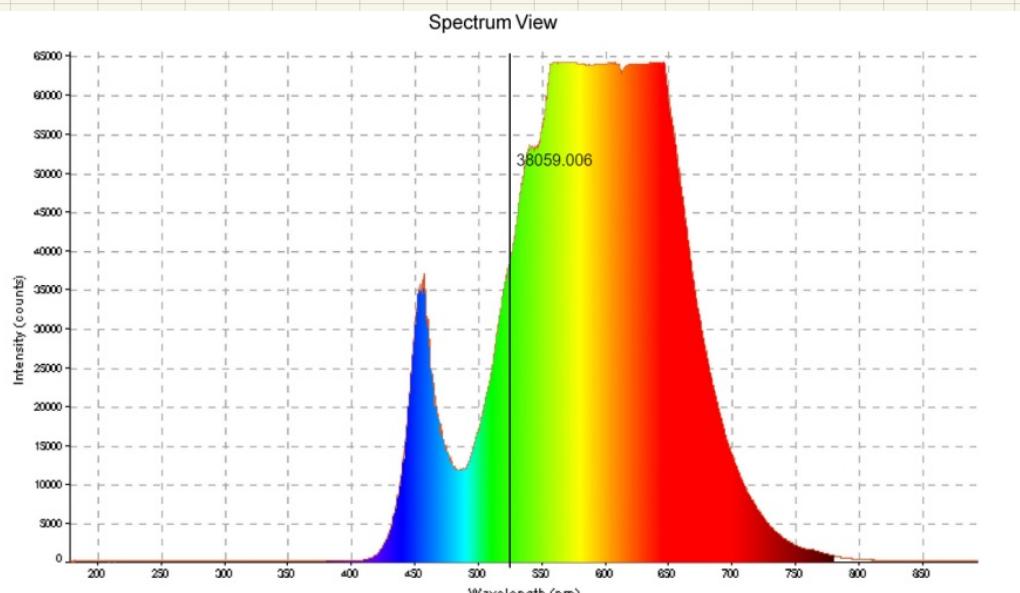
Im Anschluss wollen wir die Intensität in Abhängigkeit der Konzentration der KMnO₄ Lösung in Wasser bestimmen. Dafür wurde ebenfalls eine integration time von 47ms verwendet und die Intensität wurde wieder bei (524, 9 ± 5, 2)nm gemessen.

Am Anfang füllt man die rechteckige Küvette mit 21ml voll-entsalzenem Wasser und führt die Nullmessung durch. Bei konstanter Länge l verändert man die KMnO₄ Konzentration indem man schrittweise $V_1 = 1,4\text{ml}$, dann $V_2 = 1,6\text{ml}$, dann 4,0ml und dann 14,0ml einer KMnO₄ Lösung mit bekannter Konzentration ($c = 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$) hinzugibt. Pro Volumen wird fünf Male die Intensität gemessen und davon analog wie im Versuchsteil mit Variabler Länge der Mittelwert, der Fehler des Mittelwertes und der Gesamtfehler berechnet.

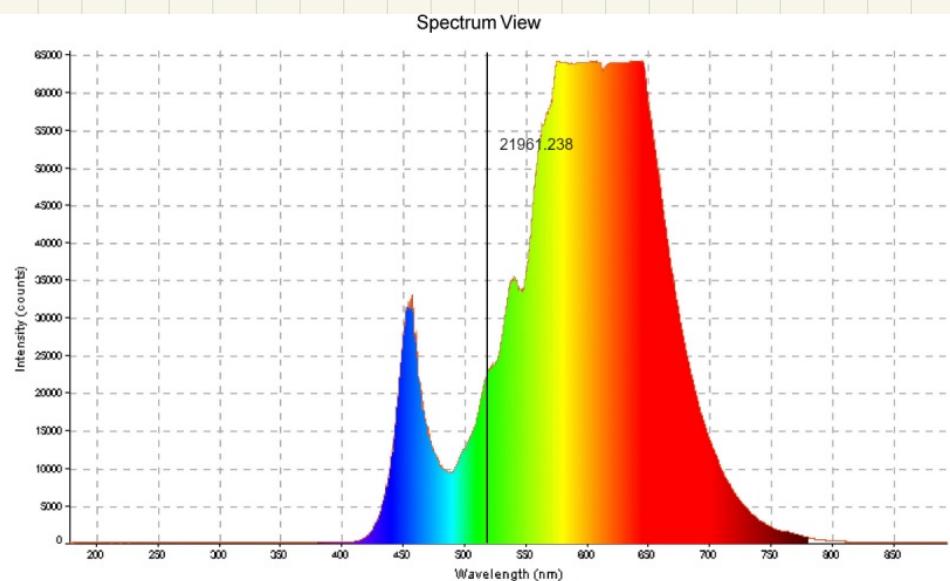
Man erhält:



Konzentration 0 ($c_0 = 0 \frac{\text{mol}}{\ell}$)

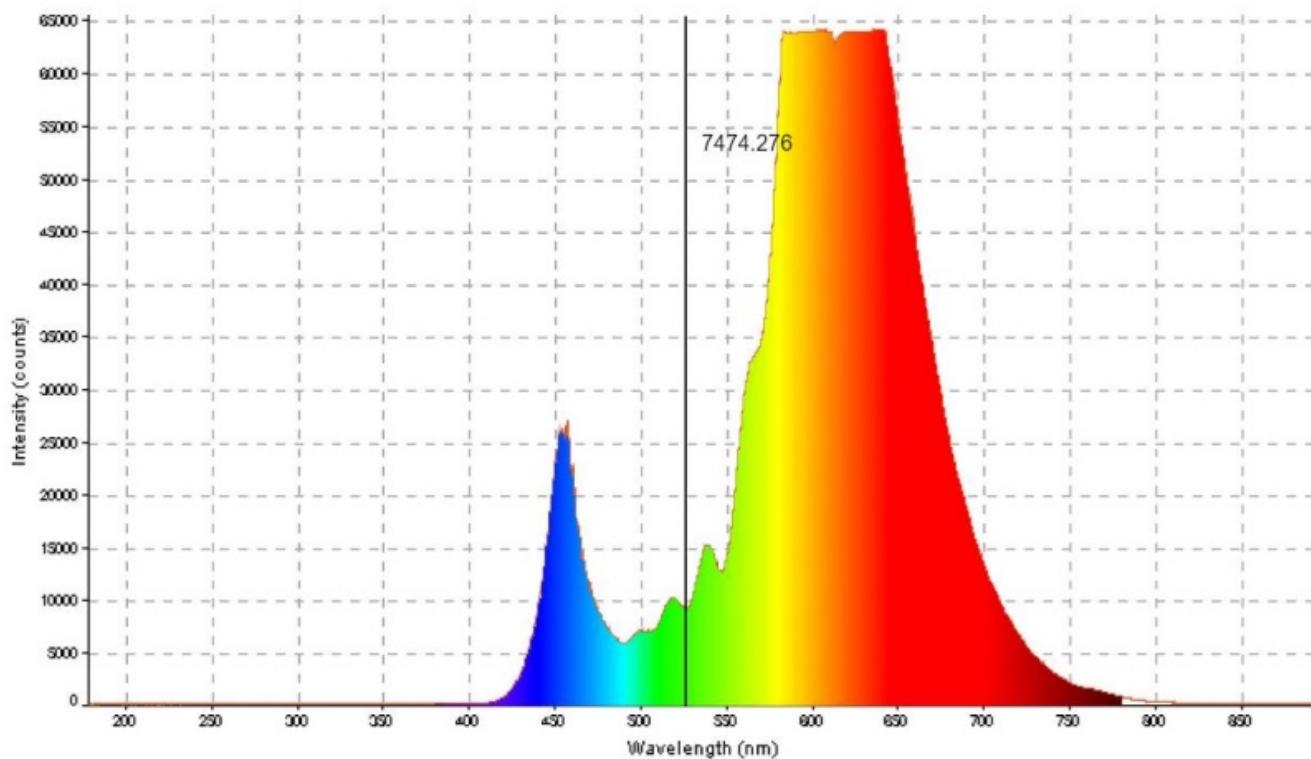


Konzentration 1 ($c_1 = \frac{10^{-3}}{16} \frac{\text{mol}}{\ell}$)



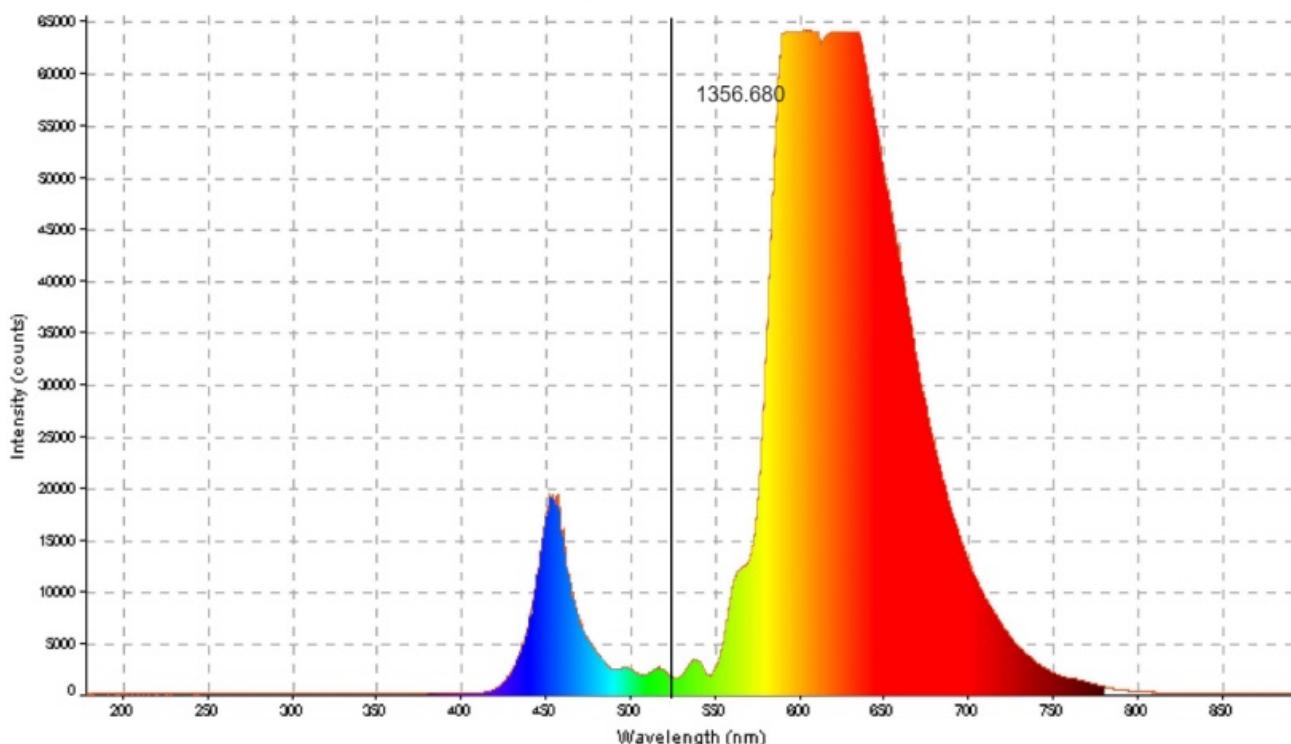
Konzentration 2 ($c_2 = \frac{10^{-3}}{8} \frac{\text{mol}}{\ell}$)

Spectrum View



Konzentration 3 ($C_3 = \frac{10^{-3}}{4} \frac{\text{mol}}{\ell}$)

Spectrum View



Konzentration 4 ($C_4 = \frac{10^{-3}}{2} \frac{\text{mol}}{\ell}$)

Abbildung 5: Angezeigte Spektren mit Intensität für C variabel

Dabei entsprechen die Konzentrationen jedoch nicht genau dem gewünschten Wert. Beim Einfüllen wurde ein Fehler von $0,04\text{ml}$ für das Volumen von Wasser und von $0,05\text{ml}$ für das Volumen von der Lösung als plausibel eingestuft. Für die Konzentration im Schritt $x \in \{0, 1, 2, 3, 4\}$ entspricht mit $c = 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$:

$$c_x = c \cdot \frac{\sum_{i=1}^x V_i}{V_0 + \sum_{j=1}^x V_j} \quad (14)$$

Anschliessend wird der Einfachheit $V_{tot} = V_0 + \sum_{j=1}^x V_j$ separat vom jeweiligen V_i betrachtet. Für den Fehler gilt nach Gauss entsprechend:

$$\Delta c_x = c \cdot \sqrt{\sum_{i=1}^x \left(\frac{\Delta V_i}{V_{tot}} \right)^2 + \left(\frac{\sum_{i=1}^x V_i}{V_{tot}^2} \Delta V_{tot} \right)^2} \quad (15)$$

Dabei wurde angenommen, dass die Konzentration der Lösung c exakt bekannt war. Der Fehler von V_{tot} entsteht aus der quadratischen Summe des Fehlers des Wassers und der entsprechenden Anzahl an Fehlern für die Lösung. Es ergibt sich:

$$c_0 = 0 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \quad (16)$$

$$c_1 = (6,250 \pm 0,224) \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{l}} \quad (17)$$

$$c_2 = (1,2500 \pm 0,0298) \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{l}} \quad (18)$$

$$c_3 = (2,500 \pm 0,032) \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{l}} \quad (19)$$

$$c_4 = (5,0000 \pm 0,0270) \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{l}} \quad (20)$$

Analog zur Intensitätsmessung in Abhängigkeit von der Länge erhält man:

Konzentration [mol/l]	Intensitätsmittelwert [counts]	σ_{Mittel} [counts]	Gesamtfehler [counts]
0	59673	21,572	54
$(6,250 \pm 0,224) \cdot 10^{-5}$	38059	14,936	52
$(1,2500 \pm 0,0298) \cdot 10^{-4}$	21961	47,738	69
$(2,500 \pm 0,032) \cdot 10^{-4}$	7474	57,661	76
$(5,0000 \pm 0,0270) \cdot 10^{-4}$	1357	30,801	59

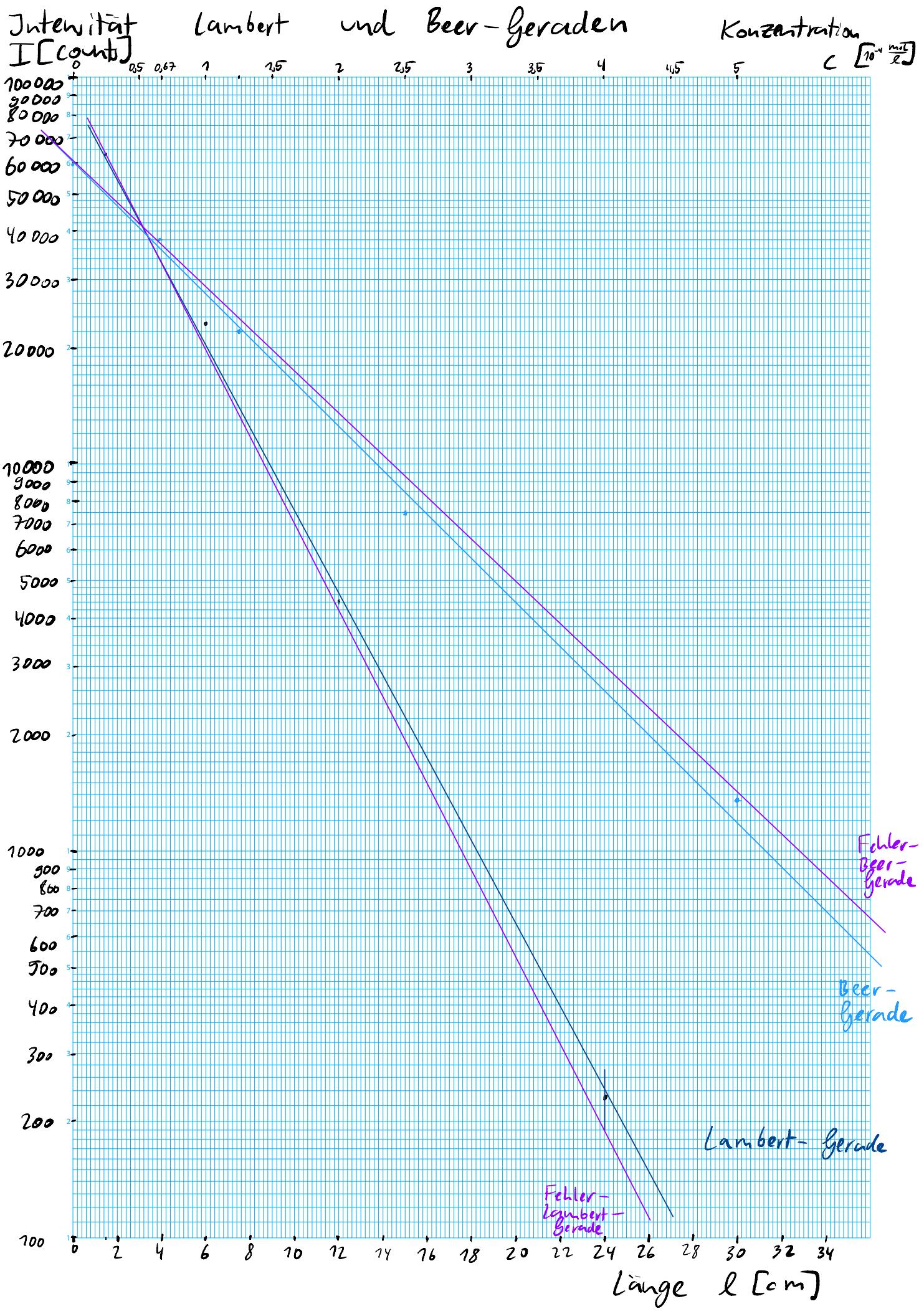
Tabelle 2: Relevante Werte bei Konzentrationsänderung

3.4 Bestimmung des Extinktionskoeffizienten und der Absorptionskonstanten

Anhand der in Tabelle 1 und Tabelle 2 ermittelten Grössen soll anschliessend jeweils der Exktinktions- bzw. Absorptionskoeffizient bestimmt werden.

Dazu zeichnet man die zugehörige Lambert-Gerade für die Längenvariation und die Beer-Gerade für die Konzentrationsvariation auf halblogarithmisches Papier. Dabei besitzt die Lambert-Gerade nur einen Intensitätsfehler, da die Länge als vorgegeben und fehlerfrei angenommen wurde. Die Beer-Gerade besitzt zusätzlich einen horizontalen Konzentrationsfehler.

Für beide Geraden wurde eine Fehlergerade eingezeichnet, wobei diese so gezeichnet wurden, sodass die Steigung so viel wie möglich von der Ausgleichsgeraden abweicht, jedoch die Gerade innerhalb des Toleranzbereiches der Fehler liegt. Dabei sind die Fehler der ersten Messwerte so klein, sodass diese nur sehr schlecht eingezeichnet werden können, während die Fehler der letzten Messwerte deutlicher eingezeichnet werden konnten.



Der Betrag der Lambert-Steigung entspricht hierbei der dekadischen Absorptionskonstanten k' und über die Steigungsabweichung zur Fehlergeraden kann der Fehler bestimmt werden. Man erhält:

$$k' = \frac{(\log_{10}(60000) - \log_{10}(650)) \text{counts}}{(20 - 1, 6) \text{cm}} \quad (21)$$

$$\Delta k' = \frac{(\log_{10}(50000) - \log_{10}(180)) \text{counts}}{(24, 2 - 2, 4) \text{cm}} - \frac{(\log_{10}(60000) - \log_{10}(650)) \text{counts}}{(20 - 1, 6) \text{cm}} \quad (22)$$

$$\Rightarrow k' = (10, 7 \pm 0, 5) \frac{\text{counts}}{\text{m}} \quad (23)$$

Weiterhin kann die Molarextinktion über $\epsilon = \frac{k'}{c}$ bestimmt werden, wobei $c = 5 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{l}}$. Der Fehler berechnet sich gemäss $\Delta \epsilon = \frac{\Delta k'}{c}$.

$$\epsilon = (2136 \pm 106) \frac{\text{l}}{\text{molcm}} \quad (24)$$

$$= (2, 14 \pm 0, 11) \cdot 10^6 \frac{\text{cm}^2}{\text{mol}} \quad (25)$$

Im nächsten Schritt widmen wir uns der Beer-Geraden. Der Betrag der Steigung beträgt $\epsilon \cdot l$. Somit gilt für die Molarextinktion $\epsilon = \frac{\text{Steigung}}{l}$ und für den Fehler $\Delta \epsilon = \frac{\Delta \text{Steigung}}{l}$ mit $l = 1, 5 \text{cm}$. Der Fehler der Steigung wird analog wie bei Lambert mit einer Fehlergerade bestimmt.

$$\epsilon = \frac{(\log(44000) - \log(700)) \text{counts}}{(5, 66 - 0, 4) \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{l}}} \quad (26)$$

$$= 2279 \frac{\text{l}}{\text{molcm}} \quad (27)$$

$$\Delta \epsilon = \frac{\Delta \text{Steigung}}{l} \quad (28)$$

$$= 62, 399 \frac{\text{l}}{\text{molcm}} \quad (29)$$

$$\Rightarrow \epsilon = (2279 \pm 62) \frac{\text{l}}{\text{molcm}} \quad (30)$$

$$= (2, 28 \pm 0, 06) \cdot 10^6 \frac{\text{cm}^2}{\text{mol}} \quad (31)$$

Der Vergleich der Werte der erhaltenen Extinktionskoeffizienten über beide unterschiedliche Methoden wird in der Diskussion geführt.

4 Zusammenfassung und Diskussion

4.1 Zusammenfassung

Zusammenfassend haben wir in diesem Versuch den Umgang mit einem computergesteuerten Gitterspektrometer und das Prinzip der Konzentrationsbestimmung einer Substanz durch Lichtabsorption erlernt und praktisch angewendet.

Zuerst haben wir das Absorptionsspektrum einer KMnO₄ Lösung untersucht und die Lage deren grössten Absorptionsbanden mit der Software gemessen. Für diese haben wir die Werte 510,1nm, 527,3nm, 547,8nm und 568,7nm mit einer Genauigkeit von 5,2nm bestimmt.

Dann wurde die Intensität des Lichtes hinter einer KMnO₄ Küvette in Abhängigkeit von der Länge der Küvette und unter konstanter Konzentration gemessen. Mithilfe dieser Messwerte haben wir die dazugehörige Lambert-Gerade (Intensität in Abhängigkeit von der Länge) auf halblogarithmischen Papier gezeichnet, über dessen Steigung die dekadische Absorptionskonstante zu $k'_{cKonstant} = (10,681 \pm 0,529) \frac{counts}{m}$ und der Exktinktionskoeffizient zu $\epsilon_{lKonstant} = (2,136 \pm 0,106) \cdot 10^6 \frac{cm^2}{mol}$ bestimmt.

Im dritten Schritt wurde der Exktinktionskoeffizient über eine andere Methode ermittelt. Dafür wurde die Länge der Küvette konstant gehalten und die KMnO₄ Konzentration schrittweise erhöht. Damit konnte die Beer-Gerade auf halblogarithmischem Papier gezeichnet werden (Intensität in Abhängigkeit von der Konzentration), dessen Steigung mit einer Rechnung zum Extinktionskoeffizient $\epsilon_{cKonstant} = (2,280 \pm 0,062) \cdot 10^6 \frac{cm^2}{mol}$ weiterverarbeitet werden konnte.

4.2 Diskussion der Ergebnisse

Zunächst wird die Abweichung der beiden Extinktionskoeffizienten, welche über unterschiedliche Methoden bestimmt wurden berechnet:

$$\frac{|\epsilon_{lKonstant} - \epsilon_{cKonstant}|}{\sqrt{(\Delta \epsilon_{lKonstant})^2 + (\Delta \epsilon_{cKonstant})^2}} = 1,2 \quad (32)$$

D.h. die Werte weichen um $1,2\sigma$ voneinander ab. Absolut zeigen sie eine Abweichung von $0,144 \frac{cm^2}{mol}$, welche somit nicht signifikant ist.

Zunächst möchte ich diskutieren wie diese Abweichung entsteht, d.h. welche Fehler bei den jeweiligen Methoden gemacht wurden und Vorschläge dafür geben, wie der Versuch verbessert werden könnte:

Als erstes ist die Ungenauigkeit beim Zeichnen der Ausgleichsgeraden bei beiden Methoden anzuführen. Per Augenmaß ist es schwierig, auf halblogarithmischem Papier einzuschätzen, wie die Ausgleichsgerade gezeichnet werden muss, damit der Abstand zu allen Messwerten minimal wird. Stattdessen könnte man dafür ein Computerprogramm wie z.B. Python verwenden um diese Geraden zu zeichnen. Dieses könnte neben dem eigentlichen Zeichnen auch die Regression berechnen und würde somit eine viel genauere Gerade liefern.

Weiterhin wurde beim Messen der Intensität in Abhängigkeit von der Küvettenlänge, der Einfluss der Länge auf die Fokussierung des Lichtstrahls nur bei der längsten Küvette berücksichtigt. Um den gemachten Fehler zu minimieren, müsste man auch für die anderen Küvetten den Durchmesser der abgebildeten Lochblende bestimmen und entsprechend die Intensität mit dem Korrekturfaktor anpassen.

Zuletzt muss erwähnt werden, dass der Dunkelstrom immer nur am Anfang der Messreihe gemessen wurde. Dadurch haben wir angenommen, dass sich die Lichtverhältnisse im Raum nicht verändert haben, was jedoch nicht der Fall sein muss. Um die sich ändernde Lichtverhältnisse und deren Einfluss auf die gemessene Intensität besser zu berücksichtigen, sollte der Dunkelstrom mehrmals während dem Versuch gemessen werden.

4.3 Schlusswort

Insgesamt empfand ich den Versuch als sehr lehrreich. Die Methode der Messung der Konzentration einer Substanz über ihr Absorptionsspektrum kann in Forschung und Praxis sehr hilfreich sein.

In der Gegenwart nutzt man Fotometrie vor allem bei chemischen Analysen, in der klinischen Labordiagnostik - um zum Beispiel die Konzentration von Substanzen im Blut oder Urin zu analysieren, in der Umweltüberwachung - bei der Bestimmung der Konzentration von Schadstoffen in Wasser zum Beispiel und vor allem auch im Forschungskontext als Werkzeug.