

Modern fizika laboratórium

11. Spektroszkópia

Készítette: Básti József és Hagymási Imre

A mérés dátuma: 2007. szeptember 26.

A beadás dátuma: 2007. október 9.

1. Bevezetés

Mindegyik spektroszkópai mérésnél adott frekvenciájú elektromágneses sugárzást bocsátunk a mintára, és mérjük az intenzitás változását. A bejövő sugárzást a különböző anyagok különböző mértékben nyelik el, ezt jellemezzük az abszorpcióval. Az optikai spektroszkópiánál látható és közel ultraibolya tartományba eső fényt használunk, ugyanis ennek az energiája elegendő ahhoz, hogy a molekula elektronállapotát megváltoztassa. A mérés során elnyelési sávokat tudunk kimérni, amely alapján azonosítani tudjuk a molekulát. A mintán áthaladó sugárzás intenzitásváltozása arányos az útjába eső molekulák számával. Lineáris közelítésben alkalmazhatjuk a *Lambert-Beer-törvényt*:

$$I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon lc}, \quad (1)$$

ahol I_0 a bejövő fény intenzitása, c a koncentráció, l a fény anyagban megtett útja, ε az extinkciós együttható. A laborban használt spektrofotométer a bejövő fény hullámhosszának függvényében méri az abszorpciót, amit az

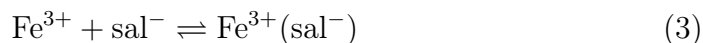
$$a_* = \varepsilon lc \quad (2)$$

képlettel értelmezzük.

2. A mérés

A mérést egy Shimadzu UV-VIS-2101 PC spektrofotométerrel végeztük, melyet egy számítógép vezérelt. A spektrofotométerben az intenzitás értékét egy referenciaoldathoz viszonyítjuk, ami a mérésünk során 2mM-os HCl-oldat volt. A tényleges mérés előtt felvettük a nulla abszorpcióhoz tartozó alapvonalat, amikor is a minta helyére a referenciaoldatot tettük.

A mérési feladat a



egyensúlyi reakcióban keletkező komplex koncentrációjának meghatározása volt, különböző arányú keverékek esetén. Kilenc ekvimoláris mintát készítettünk 1:9, 2:8, ..., 9:1 koncentrációarányban. A két kiinduló oldat koncentrációja 2.5 mM volt. A fenti egyenlet egyensúlyi állandója a következőképpen

fejezhető ki a benne szereplő anyagok koncentrációjával:

$$K = \frac{[\text{komplex}]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{sal}^-]}. \quad (4)$$

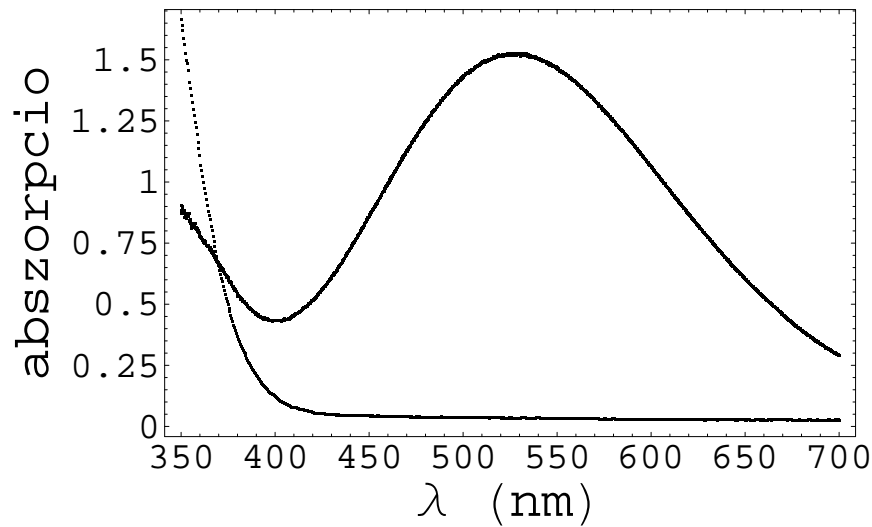
A Lambert-Beer-törvény segítségével az egyensúlyi állandó a következő alakba írható:

$$K = \frac{a_* C}{(x - a_* C)(y - a_* C)}, \quad (5)$$

ahol a_* a komplex abszorpció csúcsának a nagysága, $C = 1/(\varepsilon l)$, $x = [\text{Fe}^{3+}]$, $y = [\text{sal}^-]$. Rendezve az egyenletet:

$$\frac{xy}{a_*} = C \left[\frac{1}{K} + x + y \right] - a_* C^2. \quad (6)$$

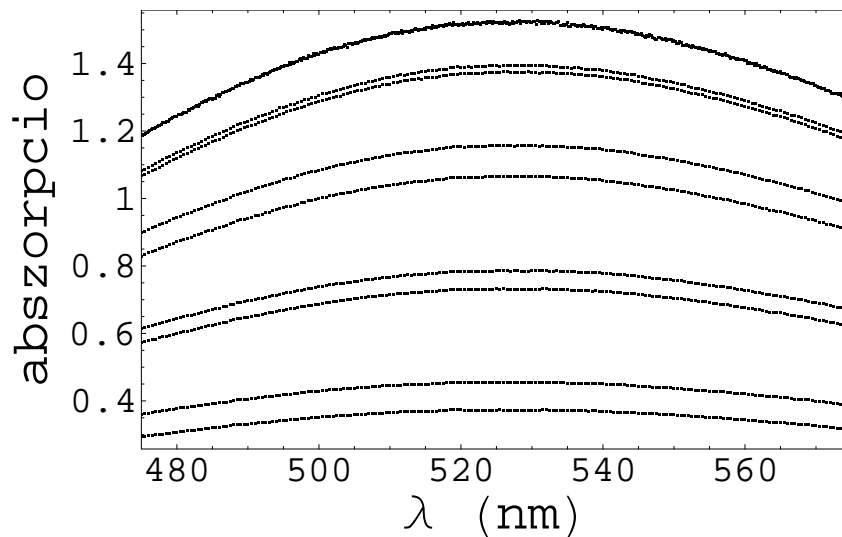
Jól látható, hogy xy/a_* mennyiséget a_* függvényében ábrázolva egyenest kapunk, mivel $x + y$ állandó a megfelelő keverés miatt. A meredekségből C , a tengelymetszetből pedig K meghatározható. Az 2. ábrán a spektrométerrel kapott adatsorok láthatók a 475-575 nm-es hullámhossztartományban. Az



1. ábra. Az 5:5 oldat (a közepén maximummal rendelkező görbe) és a vasammónium-szulfát oldat abszorpció spektruma.

5:5 arányú oldat spektrumát szélesebb tartományban vettük fel, hogy lássuk,

melyik tartományban kell a méréseket végezni. Ez a spektrum látható az 1. ábrán, ahol még a 2.5 mM-os vas-ammónium-szulfát oldat spektrumát is ábrázoltuk. Az 1. táblázatban összefoglaltuk a különböző keverési arányok-



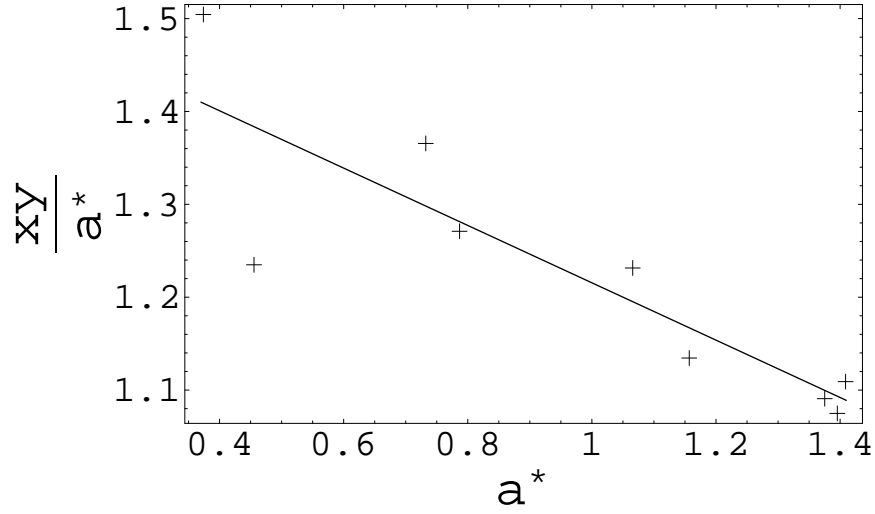
2. ábra. Az abszorpciós spektrum a komplex csúcsának környékén.

hoz tartozó abszorpciós csúcsok nagyságát. A táblázatban látható pontok

arány [Fe ³⁺] : [sal ⁻]	$xy/a_*(mM)^2$	a_*
1:9	1.504	0.374
2:8	1.365	0.732
3:7	1.231	1.065
4:6	1.091	1.375
5:5	1.109	1.408
6:4	1.074	1.395
7:3	1.134	1.156
8:2	1.271	0.786
9:1	1.234	0.455

1. táblázat. A különböző keverési arányokhoz tartozó abszorpciós csúcsok.

segítségével végzett illesztés eredménye a 3. ábrán látható. Az illesztett



3. ábra. Az 1. táblázat adataira illesztett egyenes. Az y tengely dimenziója mM^2 , az x tengely pedig dimenziótlan.

egyenes m meredeksége és b tengelymetszete:

$$m = (-0.30 \pm 0.06)(\text{mM})^2, \quad b = (1.52 \pm 0.06)(\text{mM})^2. \quad (7)$$

Ezek alapján már kifejezhetők a keresett C és K mennyiségek:

$$\mathbf{C} = \sqrt{|a|} = (0.56 \pm 0.06)\text{mM}, \quad (8)$$

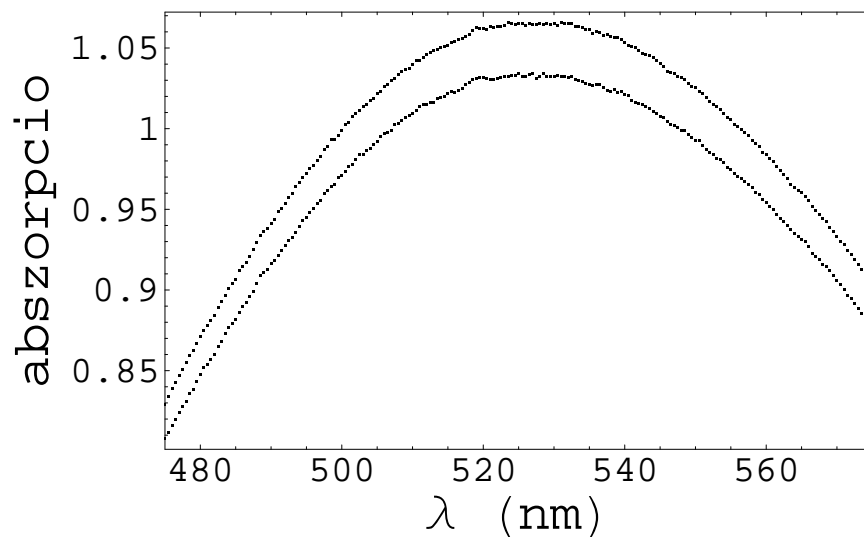
$$\mathbf{K} = \frac{1}{\frac{b}{C} - x - y} = (4.6 \pm 1.8)\frac{1}{\text{mM}}. \quad (9)$$

K hibájának számításakor a

$$\begin{aligned} \delta K &= \delta \left(\frac{b}{C} - x - y \right) = K \cdot \Delta \left(\frac{b}{C} - x - y \right) = \\ &= K \left[\Delta \left(\frac{b}{C} \right) + \Delta(x) + \Delta(y) \right] \approx K \cdot \Delta \left(\frac{b}{C} \right) \end{aligned} \quad (10)$$

képletet alkalmaztuk. A hibaszámításhoz szükséges b és C hibája már ismert, x és y hibáját a következő gondolatmenet alapján számoltuk: a 3:7 arányú oldat abszorpcióját másodszor is lemértük. A két mérési eredmény látható a 4. ábrán. Ebben az esetben $a_* = 1.034$ kaptunk. Tehát az előző mérésre

$xy/a_* = 1.232$, a következőre $xy/a_* = 1.269$. xy/a_* relatív hibájára felső becslést kapunk $(1.269 - 1.232)/1.232 = 0.031$ egyenlettel. Feltételeztük, hogy x és y relatív hibája közel azonos, tehát $\Delta x/x = \Delta y/y = 0.016$. Az a_* leolvasási hibáját elhanyagoltuk, mivel az egy nagyságrenddel kisebb az előzőekhez képest.



4. ábra. A két mérés a 3:7 arányú oldatokra.