

Alexander Schödel

LMU – Department Chemie

Protokoll

Versuch Nr. 50: Photometrie

1. GRUNDLAGEN DER PHOTOMETRIE:

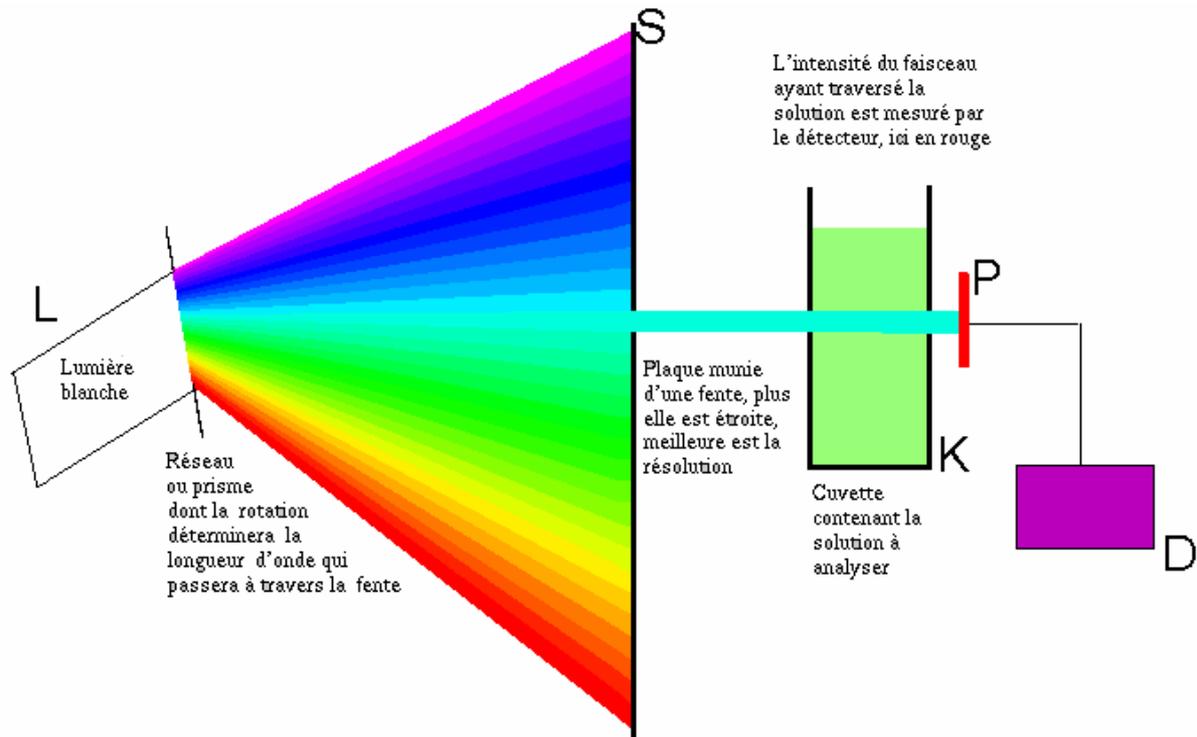
Die Photometrie, auch Lichtmessung genannt, untersucht die Schwächung eines Lichtstroms beim Durchtritt durch ein absorbierendes Medium. Unter Lichtstrom bzw. Intensität versteht man die Lichtenergie, die in der Zeiteinheit auf eine bestimmte Fläche fällt, die zur Lichtrichtung senkrecht steht. Um diese Methode genauer zu beschreiben, ist es nötig, sich zuerst Kenntnis über die Wirkungsweise und den Aufbau eines Photometers zu verschaffen.



Das ist die Außenansicht eines Photometers. In die geöffnete Klappe wird die Küvette mit der enthaltenen Probe in eine dafür vorgesehene Halterung arretiert, durch die dann das Licht hindurchstrahlt.

## II

Die Wirkungsweise eines Photometers ist im Folgenden schematisch dargestellt.



Von einer Lichtquelle L wird weißes Licht emittiert, welches anschließend durch eine Spaltblende S, zu (in diesem Fall hellblauem) monochromatischem Licht ausgesondert wird. Für z.B. orangefarbene Lösungen wird ein Filter der Komplementärfarbe blau verwendet. Es wird elektromagnetische Wellen aus dem Bereich von 200nm bis 800nm verwendet, um Störfaktoren wie u.a. Luftsauerstoffabsorption zu vermeiden. Diese monochromatische Strahlung (Strahlung einer Wellenlänge) gelangt zur Küvette K, einem quaderförmigen Glasgefäß für die zu bestimmende Lösung (ca. 1-5 mL Inhalt, genau angegebenen Innenabmessungen, meist 1,0 cm Schichtdicke), in der das durch die Lösung gehende Licht je nach Konzentration des Farbstoffes geschwächt wird. Das Licht gelangt schließlich zum Strahlungsempfänger P (Photozelle) und zur Intensitätsanzeige D (Display).

### III

Dort kann im Fall unseres Messgerätes die prozentuale Absorption abgelesen werden. Sie errechnet sich aus der absorbierten Lichtenergie dividiert durch die eingestrahlte Lichtenergie, der Transmissionsgrad analog dazu.

$$A = \frac{I_{abs}}{I_o} ; T = \frac{I_{ex}}{I_o}$$

Dieser Absorptionsgrad A ergänzt sich mit dem Transmissionsgrad T zu 100%.

$$A + T = 1$$

Die Absorption einer Lösung hängt unter anderem von

- der gelösten Substanz (u.U. auch vom Lösungsmittel)
- der Wellenlänge des eingestrahlten Lichts
- der Anzahl der absorbierenden Teilchen, auf die das Licht trifft, d.h. von der Konzentration der Lösung ( $c = \text{mol/dm}^3$ )
- von der Weglänge  $d$  des Lichtstrahls in der Lösung, d.h. der Schichtdicke der Küvette.

Man verwendet das photometrische Verfahren zur Konzentrationsbestimmung, denn es beruht auf der gesetzmäßigen Abhängigkeit der Transmission  $\frac{I_{ex}}{I_o}$  der Konzentration des gelösten Stoffes und

der Schichtdicke (anzugeben in dm) bei einer bestimmten Wellenlänge des eingestrahlten Lichts (monochromatisch).

Diesen Zusammenhang beschreibt das sog. Lambert-Beer-Gesetz:

$$T = \frac{I_{ex}}{I_o} = 10^{-e \cdot c \cdot d}$$

Die Lichtintensität nimmt also mit der Exponentialfunktion ab. Um einen für die Praxis günstigeren linearen Zusammenhang zwischen Transmission und der Konzentration bzw. der Schicht-

#### IV

dicke zu erreichen, verwendet man den negativen dekadischen Logarithmus des Transmissionsgrades  $T$ , die sog. Extinktion  $E$ :

$$E = -\lg T = -\lg \frac{I_{ex}}{I_0}$$

Folglich gilt das umgeformte Lambert-Beer-Gesetz:

$$E = -\lg \frac{I_{ex}}{I_0} = e * c * d$$

$e$  ist der dekadische molare Extinktionskoeffizient, dessen Zahlenwert stoffspezifisch ist und von der eingestrahlten Wellenlänge abhängt.

In der Praxis arbeitet man in einem Spektralbereich, in dem das Absorptionsmaximum der betreffenden Substanz liegt, wodurch die Empfindlichkeit der Messung größer wird.

Verwendet man bei der Extinktionsbestimmung Meßküvetten mit gleicher Schichtdicke, so ist die Extinktion der Konzentration der Lösung direkt proportional. Diese Proportionalität gilt jedoch nur für sehr verdünnte Lösungen ( $c < 10^{-2} \text{ mol/l}$ ). Außerdem dürfen sich die gelösten Substanzen beim Verdünnen nicht chemisch verändern.

Schlussendlich kann die Konzentration einer Substanz bestimmt werden. Bei der graphischen Ermittlung stellt man zunächst eine Eichkurve (Gerade) auf, indem die Extinktionswerte, die an Lösungen bekannter Konzentration ermittelt wurden, in Abhängigkeit von der Konzentration aufgetragen werden. Anhand dieser Eichgeraden kann man über die gemessene Extinktion einer Lösung deren unbekannte Konzentration bestimmen.

Bei der rechnerischen Ermittlung wird die Extinktion einer Lösung bekannter Konzentration (Standardlösung) gemessen.

Anschließend errechnet man (mit der Küvette gleicher Schichtdicke) die Extinktion der Probe unbekannter Konzentration, nach der Beziehung:

$$\frac{c_{\text{Probe}}}{c_{\text{Standard}}} = \frac{E_{\text{Probe}}}{E_{\text{Standard}}} \quad \text{Daraus ergibt sich:} \quad c_{\text{Probe}} = \frac{E_{\text{Probe}}}{E_{\text{Standard}}} * c_{\text{Standard}}$$

## 2. PRAKTISCHER VERSUCH

### 2.1 Herstellung der Lösungen

Bei diesem Versuch werden folgende Lösungen benötigt:

1. **Stammlösung I** (50 ppm, entsprechen 50mg/L, wird bereitgestellt)  
aus 0,351 g  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  werden zusammen mit 10mL konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in einem 1000 mL Messkolben gegeben und mit Wasser aufgefüllt.
2. **Stammlösung II** (10 ppm, entsprechen 10mg/L)  
50 mL der Stammlösung I werden in einem Messkolben mit Wasser auf 250mL aufgefüllt.
3. **Puffer** (wird frisch hergestellt)  
40g  $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$  werden mit 40 mL  $\text{CH}_3\text{COOH}$  in einem 100mL Messkolben gegeben und mit Wasser aufgefüllt.
4. **Hydroxylammoniumchlorid** (Hydroxyaminhydrochlorid wird frisch hergestellt)  
10g Hydroxylammoniumchlorid werden in einem Messkolben mit Wasser auf 100mL aufgefüllt.
5. **Phenanthroliniumchlorid-Lösung** (wird frisch hergestellt)  
0,5g Phenanthroliniumchlorid werden in einem Messkolben mit Wasser auf 100mL aufgefüllt.
6. **Probenlösung** (wird ausgegeben)  
Die im 250mL Messkolben enthaltene Probenlösung wird mit 2mL konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  versetzt und mit Wasser auf 250mL aufgefüllt.

### 2.2 Durchführung des Versuchs

### 2.2.1 Vorbereitung der Kolben

Es werden fünf 100mL Messkolben benötigt, in die man jeweils 10mL Pufferlösung, 2mL Hydroxylammoniumchlorid-Lösung und 2mL Phenanthroliniumchlorid-Lösung gibt. Zusätzlich kommen in

Kolben 1	0 mL (0ppm)	Stammlösung II
Kolben 2	10mL (1ppm)	Stammlösung II
Kolben 3	20mL (2ppm)	Stammlösung II
Kolben 4	30mL (3ppm)	Stammlösung II
Kolben 5	50mL (1-3ppm)	Probenlösung

Anschließend werden die Kolbeninhalte gut durchmischt und 10-30 min. stehen gelassen.

### 2.2.2 Messung der prozentualen Absorption (A)

Zuerst wird durch eine Blindprobe (Kolben I) die Extinktion des Lösungsmittels und der Küvette bestimmt, wobei als Wellenlänge des monochromatischen Lichts 510nm gewählt wird. Das Photometer auf diesen Wert als Nullwert kalibriert. Danach folgt die Vermessung der einzelnen Kolbeninhalte im Photometer, wobei die Küvette vor einer erneuten Messung zuerst mit Wasser und anschließend zweimal mit der zu messenden Lösung gespült wird. Dies ist notwendig um eine Vermischung der Konzentrationen der einzelnen Proben zu verhindern. Desweiteren ist es ratsam, von den verdünnten Lösungen (Kolben 2) zu den konzentrierten Lösungen (Kolben 5) überzugehen und immer die gleiche Küvette zu verwenden, um den Fehler klein zu halten. Man erhält nun für die 5 Proben folgende Messwerte:

Kolben 1	Kolben 2	Kolben 3	Kolben 4	Kolben 5
----------	----------	----------	----------	----------

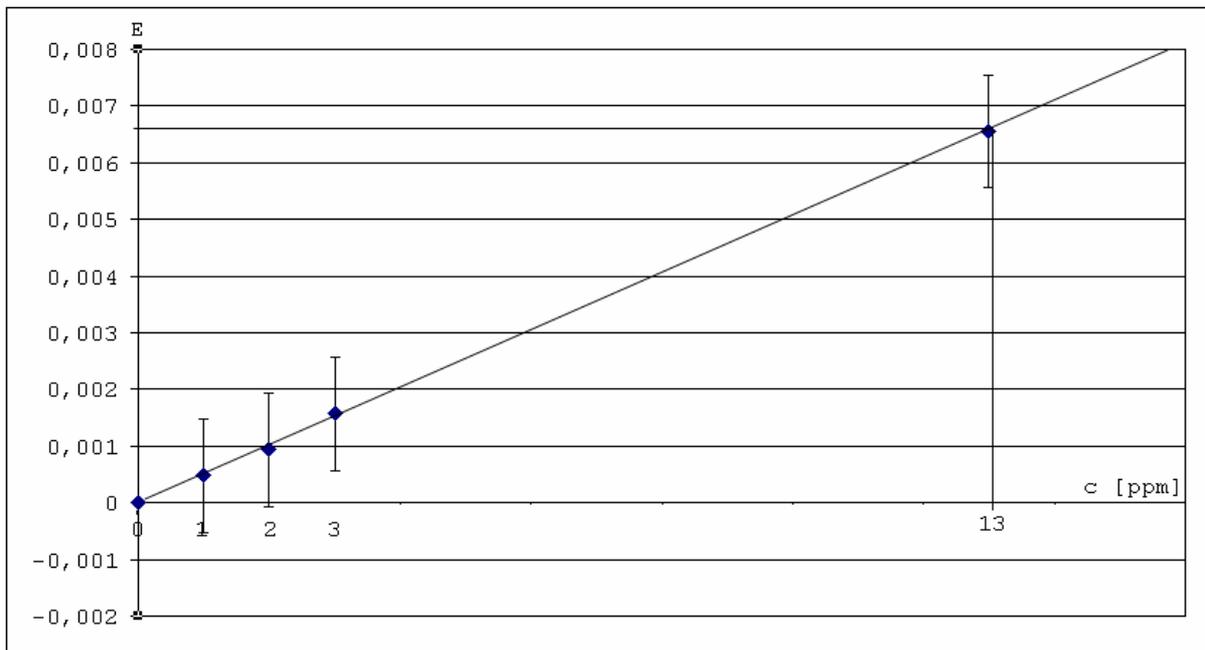
## VII

0	0,103	0,216	0,360	1,498
wg. Kalibr.				

### 3. AUSWERTUNG DES VERSUCHS

Im Folgenden werden die Messergebnisse ausgewertet und daraus die Extinktion errechnet, die dann in eine Grafik eingetragen werden kann um unbekannte Konzentrationen zu ermitteln.

	Kolben 1	Kolben 2	Kolben 3	Kolben 4	Kolben 5
A [%]	0	0,103	0,216	0,360	1,498
A	0	0,00103	0,00216	0,00360	0,01498
T	1	0,99897	0,99784	0,9964	0,98502
$E = -\lg T$	0	$4,47554 \cdot 10^{-4}$	$9,39091 \cdot 10^{-4}$	$1,56628 \cdot 10^{-3}$	$6,55495 \cdot 10^{-3}$



Aus der nun entstandenen Verbindungslinie, welche kleine Unregelmäßigkeiten ausgleicht, erhält man eine Gerade der Extinktion in Abhängigkeit zur Konzentration in ppm. Legt man nun eine parallele zur Abszisse am Extinktionswert der

## VIII

Probenlösung an, so erhält man einen Schnittpunkt mit der Geraden. Von diesem Wert mit den Koordinaten ( $E;c$ ) kann nun durch eine Parallele zur Ordinate die Konzentration der Probenlösung bestimmt werden. Sie beträgt in diesem Fall 13ppm.

### 4. MÖGLICHE FEHLERQUELLEN

Mögliche Fehlerquellen der Messung können verschmutzte Küvetten sein, die daher zuvor auf Fingerabdrucke und Verschmutzungen überprüft werden sollen. Desweiteren die Benutzung falscher Schichtdicken, Trübungen der Lösung, Lichtreflexion am Küvettenrand, Temperatureinflüsse, geräteabhängige Fehler und Lösungsmittel-Absorption. Das machte eine anfängliche Blindprobe unumgänglich.