

WYZNACZANIE STĘŻENIA ROZTWORÓW BARWNYCH PRZY POMOCY KOLORYMETRU FOTOELEKTRYCZNEGO

- I. Cel ćwiczenia:** sprawdzenie prawa Beera dla roztworu siarczanu miedziowego CuSO_4 , wyznaczenie nieznanego stężenia roztworu, zapoznanie z podstawowymi pojęciami kolorymetrii.
- II. Przyrządy:** kolorymetr fotoelektryczny KF5, kuwety pomiarowe, zestaw filtrów, zlewki, menzurka.
- III. Literatura:**
1. J. Garaj i inni - Fizyczne i fizykochemiczne metody analizy str.288 -291.
 2. H Hofmokr, A. Zawadzki - Laboratorium fizyczne.
 3. Instrukcja obsługi kolorymetru fotoelektrycznego typu KF5.

IV. WPROWADZENIE

Stężenie roztworu c wyraża liczbowo masę substancji rozpuszczonej przypadającej na jednostkę objętości roztworu, co wyrażamy wzorem

$$c = \frac{m}{V} , \quad (1)$$

w którym m jest masą substancji rozpuszczonej zawartej w roztworze o objętości V .

Obliczone w ten sposób stężenie roztworu nie jest stałe, ponieważ ze zmianą temperatury roztworu zmienia się jego objętość. Aby tego uniknąć, można wyrazić stężenie roztworu przez stosunek masy substancji rozpuszczonej m do masy roztworu M :

$$p = \frac{m}{M} . \quad (2)$$

Wartość p można podawać również w procentach.

Wiązka światła przechodząc przez roztwór zostaje osłabiona na skutek absorpcji i rozpraszania. Przez absorpcję rozumiemy stratę, jakiej doznaje wiązka światła przy przejściu przez ciało przezroczyste, w którym nie występuje rozproszenie. Jeżeli rozproszenie nie występuje, to osłabienie równoległej wiązki światła o natężeniu I przechodzącej przez warstwę roztworu o grubości dx wyniesie

$$-dI = \mu \cdot I \cdot dx , \quad (3)$$

gdzie μ jest współczynnikiem absorpcji (pochłaniania) zależnym od długości fali λ .

Po przejściu światła przez warstwę pochłaniającą o skończonej grubości x , natężenie zmienia się od wartości początkowej I_0 do wartości końcowej I . Całkując wyrażenie (3) w tych granicach (po uprzednim rozdzieleniu zmiennych)

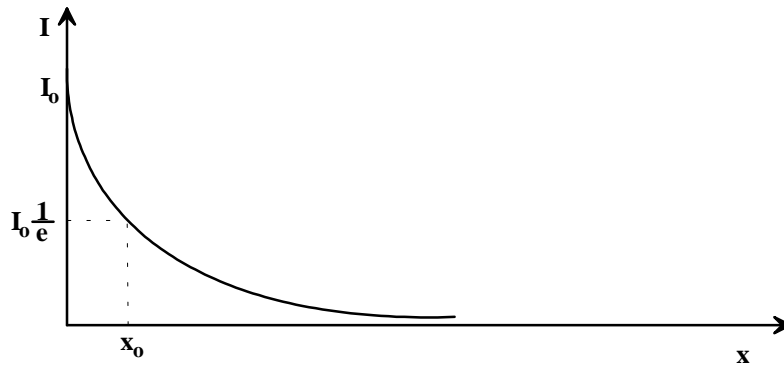
$$-\int_{I_0}^I \frac{dI}{I} = \mu \cdot \int_0^x dx$$

otrzymamy

$$\ln I - \ln I_0 = \mu \cdot x$$

$$I = I_0 e^{-\mu \cdot x} \quad (4)$$

Jest to prawo Lamberta, z którego wynika, że natężenie I równoległej wiązki światła przy przechodzeniu przez ośrodek zmienia się wykładniczo ze zmianą grubości warstwy x .



Rys.1 Zależność natężenia I wiązki światła od grubości warstwy pochłaniającej x .

Współczynnik μ jest odwrotnością drogi, wzdłuż której natężenie wiązki światła maleje do $\frac{1}{e} = \frac{1}{2,718}$ swej wartości początkowej.

Zgodnie z prawem Beera dla małych stężeń współczynnik absorpcji jest proporcjonalny do stężenia i wyraża się wzorem

$$\mu = \beta \cdot c \quad (5)$$

gdzie β - stała zależna od rodzaju roztworu (współczynnik absorpcji na jednostkę stężenia roztworu c), c - stężenie roztworu w g/dcm^3 lub mol/dcm^3 .

Łącząc (5) i (4) otrzymujemy prawo Lamberta-Beera

$$I = I_0 e^{-\beta \cdot c \cdot x} \quad (6)$$

Stosunek

$$\frac{I}{I_0} = T \quad (7)$$

nosi nazwę transmisji (przepuszczalności) substancji i wyraża się zwykle w procentach

$$T = \frac{I}{I_0} \cdot 100\% \quad (7a)$$

Często zamiast współczynnika absorpcji μ używane jest (szczególnie w badaniach chemicznych) pojęcie ekstynkcji zdefiniowanej jako

$$D = \log \frac{I_0}{I} = \log \left(\frac{1}{T} \right) \quad (8)$$

Ekstynkcję D w fizyce nazywa się również gęstością optyczną. Między ekstynkcją a transmisją istnieje zależność wynikająca z równań (7), (7a) i (8)

$$D = -\log T = \log \frac{1}{T}$$

oraz

$$D = 2 - \log T, \text{ gdy } T \text{ wyrażamy w \%}$$

Np. gdy $T = 10\%$, to $D = 1$,

$T = 100\%$, to $D = 0$.

W praktyce mierzymy również absorpcję procentową zdefiniowaną jako

$$A = \frac{I_o - I}{I_o} \cdot 100\% \quad (9)$$

Wykorzystując zależności (5), (6) i (8) znajdujemy związek między ekstynkcją D a stężeniem roztworu c

$$D = \log \frac{I_o}{I} = \log e^{\beta \cdot c \cdot x} = 0,43 \cdot \beta \cdot c \cdot x$$

$$D = 0,43 \cdot \beta \cdot c \cdot x \quad (10)$$

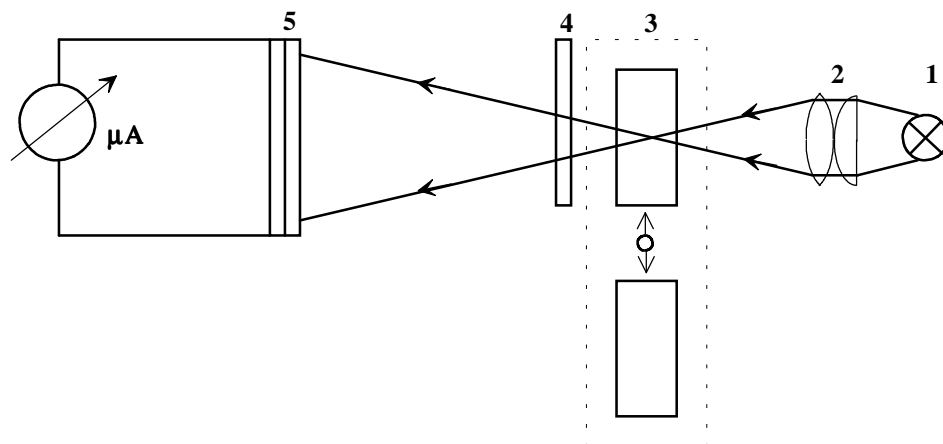
oraz między ekstynkcją D i współczynnikiem absorpcji μ

$$\mu = \frac{D}{0,43 \cdot x} \quad (11)$$

Do pomiarów współczynnika absorpcji stosuje się różnego rodzaju fotometry oraz przyrządy specjalnie skonstruowane do pomiarów stężeń.

V. UKŁAD POMIAROWY

Doświadczenie wykonuje się przy użyciu fotokolorymetru fotoelektrycznego typu KF5. Jest to przyrząd służący do wyznaczania stężeń substancji barwnych przez porównanie z wzorcami o znanych stężeniach. Rys.1 przedstawia uproszczony schemat ideowy kolorymetru fotoelektrycznego. Zasada działania kolorymetru polega na pomiarze natężenia światła przechodzącego przez kufkę wypełnioną roztworem barwnym w stosunku do natężenia światła przechodzącego przez kufkę wypełnioną płynem, którego transmisję przyjęto jako wartość odniesienia. Promienie światła z żarówki (1) przechodzą przez układ optyczny (2), kufkę z roztworem (3) oraz filtr barwny (4) i padają na fotoelement selenowy (5) włączony w obwód mikroamperomierza.



Rys.1 Schemat ideowy kolorymetru fotoelektrycznego

W zależności od natężenia światła padającego na fotoelement, a więc od stopnia pochłaniania wiązki przez badany roztwór, prąd wytworzony w obwodzie fotoelementu wzrasta lub maleje, powodując odpowiednie wychylenie miernika. Ponieważ natężenia prądów są proporcjonalne do natężenia światła, to wielkości I we wzorach od (4) do (9) możemy interpretować jako natężenia prądu.

Fotokolorometr wyposażony jest w 4 kuwety szklane płaskorównoległe o długości drogi optycznej $(10 \pm 0,01)$ mm oraz w 10 szt. barwnych filtrów szklanych o maksimach przepuszczalności w przedziałach fal $400 \div 600$ nm.

W ściankę wierzchnią przyrządu pod pokrywą wkomponowany jest zasadniczy zespół elementów roboczych pozwalający na wygodną manipulację kuwetami i filtrami. Kuwety wstawia się w koszyk, który można przesuwac w prawo i w lewo, a filtry wstawia się w specjalne gniazdo.

Miernik posiada dwie skale: liniową i logarytmiczną. Zakres pomiarowy pierwszej wynosi od 0 do 100% przepuszczalności (transmisji) co odpowiada zakresowi od ∞ do 0 wielkości ekstynkcji na skali logarytmicznej (zalecany przedział pomiaru ekstynkcji $0,7 \div 0,05$).

Na prawej ścianie bocznej znajduje się pokrętło płynnej regulacji wychylenia wskazówki miernika oraz płaskie pokrętło regulacji zgrubnej (skokowej) z cyframi 0 - 11.

VI. PRZYGOTOWANIE KOLORYMETRU DO PRACY I POMIARY

- 1♦ Pokrętło przełącznika skokowego ustawić w takiej pozycji, by cyfra „0” na pokrętle odpowiadała kropce na obudowie kolorimetru. Pokrętło płynnej regulacji przekręcić w prawo do wycucia oporu.
- 2♦ Zwieracz w tylnej ścianie wsunąć w otwór z napisem "normal" (jeśli się w tej pozycji nie znajduje).
- 3♦ Włączyć aparat do sieci i ustawić dźwignię na tylnej ścianie w pozycji "∞". Po stwierdzeniu prawidłowego działania przyrządu aparat wyłączyć.
- 4♦ Przygotować serię roztworów wzorcowych (najmniej 5) o znanych stężeniach np. 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 g/100cm³.

Roztwór o największym stężeniu musi posiadać ekstynkcję zawartą w przedziale 0,7 ÷ 0,05 (patrz punkt 11♦). Może się okazać, że 5g/100cm³ jest zbyt dużym stężeniem. Należy wówczas przygotować inny zestaw roztworów np. 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 g/100cm³.

Dla ułatwienia sobie pracy i zmniejszenia zużycia siarczanu miedziowego CuSO₄ najlepiej przygotować najpierw roztwór o największym stężeniu (w tym przypadku byłoby to stężenie 5,0 g/100cm³). Jeżeli chcemy z niego otrzymać roztwór o stężeniu mniejszym np. 4,0 g/100cm³ postępujemy następująco.

Odlewamy z menzurki o pojemności 100 cm³ do zlewki 1/5 objętości roztworu a tym samym 1/5 masy rozpuszczonego CuSO₄. W ten sposób roztwór w menzurce zawiera $\frac{4}{5} \cdot 5 \text{ g} = 4 \text{ g}$ siarczanu miedziowego. Jeśli roztwór o stężeniu 5,0 g/100cm³ przygotowano w menzurce o pojemności 50 cm³, to pozostanie w niej $\frac{4}{5} \cdot 2,5 \text{ g} = 2 \text{ g}$ CuSO₄. Następnie dolewamy do menzurki brakującą ilość rozpuszczalnika do danej objętości V (w naszym przykładzie do 100 cm³). Otrzymaliśmy więc roztwór o stężeniu 4g/100cm³. W podobny sposób postępujemy celem otrzymania innych stężeń.

- 5♦ Wstawić do koszyka dwie kuwety: jedną z rozpuszczalnikiem użytym do przygotowania roztworów, drugą z roztworem o największym stężeniu.
- 6♦ Włożyć filtr w specjalne gniazdo.
- 7♦ Ustawić koszyk z kuwetami tak, aby strumień światła przechodził przez kuwetę z rozpuszczalnikiem.

- 8♦ Włączyć zasilanie kolorymetru (jeśli był wyłączony) i ustawić wskazówkę na pozycji 100%. W tym celu należy ustawić pokrętkę przełącznika skokowego w pozycji ostatniej, przy której wskazówka miernika nie przekracza położenia 100% T, a następnie obracając pokrętkę płynnej regulacji w lewą stronę sprowadzić wskazówkę do pozycji 100% T.
- 9♦ Przesunąć koszyk z kuwetami tak, by wiązka światła przechodziła przez kuwetę z roztworem.
- 10♦ Odczytać na mierniku wartość ekstynkcji D (skala Absorption) i transmisji T (skala Transmittance %). Wyniki zapisać w tabeli I (wyniki zebrane w tabeli I służą do wyboru właściwego filtru i w tym przypadku można zanotować tylko wartość D).

Tabela I

λ								
D								

- 11♦ Zmieniając kolejno filtry wyznaczyć wartość ekstynkcji D postępując według punktów (7), (8), (9), (10).

Długości fal dla maksimum przepuszczalności podane są na ramkach filtrów.

Za najlepszy dla danych pomiarów należy uznać filtr, przy którym ekstynkcja osiąga maksymalną wartość w zalecanym przedziale pomiarowym (od 0,7 do 0,05). *Jeśli dla przygotowanego roztworu o największym stężeniu ekstynkcja nie zawiera się w przedziale 0,7 ÷ 0,05 oznacza to, że przygotowany przez nas roztwór ma za duże stężenie.* Filtry, dla których ekstynkcja przyjmuje wartość większą od 0,7 nie są właściwe, ponieważ odczyt z miernika dla większych stężeń jest wówczas mało dokładny.

- 12♦ Założyć właściwy filtr i wykonać pomiary przygotowanych roztworów wzorcowych według punktów (7), (8), (9), (10). Wyniki zapisać w tabeli II. Współczynnik absorpcji μ obliczyć ze wzoru (11) znając grubość warstwy roztworu $x = l = 10,50$ mm.

Tabela II

c g/100cm ³							
D							
T %							
μ							

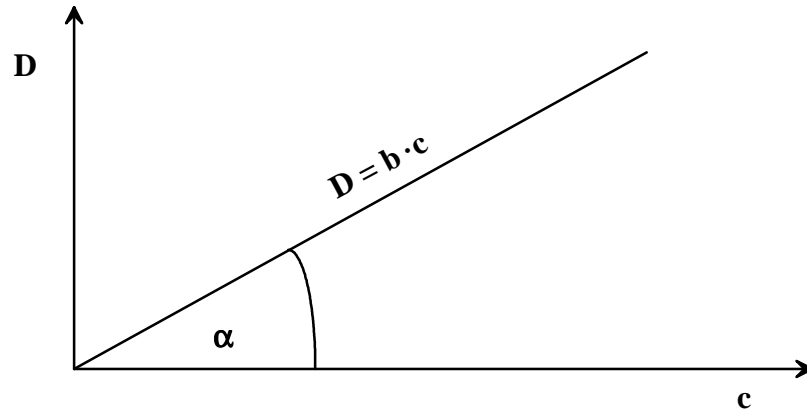
- 13♦ Wykonać pomiar dla roztworu o nieznanym stężeniu c_x .

UWAGA !

Kuwety umyć po wylaniu każdego roztworu i wysuszyć. Jako rozpuszczalnika do sporządzania roztworów używać wody destylowanej. W czasie pomiarów szczelina w pokrywie kolorymetru umożliwiająca przesuwanie kuwet nie powinna być intensywnie oświetlona z zewnątrz. Przesuwanie koszyka należy wykonywać starannie, aż do wyraźnego wycucia oporu o boczną ścianę obudowy. W czasie wymiany filtru koszyk z kuwetami należy ustawić tak, aby pionowy jego uchwyt pokrywał się z rysą na obudowie oznaczoną literą " F".

VII. OPRACOWANIE WYNIKÓW

- 1♦ Na podstawie wyników umieszczonych w tabeli II sporządzić wykresy zależności ekstynkcji od stężenia $D = f(c)$ i współczynnika absorpcji od stężenia $\mu = f(c)$. Pierwszym wykresem zgodnie z zależnością (10) powinna być prosta przechodząca przez początek układu współrzędnych (tak będzie dla niezbyt dużych stężeń).



- 2♦ Wyznaczyć stałą b wykorzystując wykres poprzedni i zależność (10)

$$\beta = \frac{b}{0,43 \cdot l}$$

Współczynnik nachylenia prostej $b = \text{tg}\alpha$ wyznaczyć korzystając z metody najmniejszych kwadratów.

- 3♦ Zgodnie z równaniem (11) zależność między μ i D jest wprost proporcjonalna. Wobec tego zależność $\mu = f(c)$ powinna być również prostą przechodzącą przez początek układu współrzędnych. Jeśli taką zależność liniową otrzymaliśmy, to dla danego roztworu słuszne jest prawo Beera.
- 4♦ Odczytać z wykresu $D = f(c)$ stężenie c badanego roztworu.
- 5♦ Zaznaczyć błędy na wykresie.