

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
Российский государственный университет
нефти и газа имени И.М. Губкина

Кафедра физики

Под редакцией проф. А.И. Черноуцана

И.Н. Евдокимов, Н.Ю. Елисеев, А.П. Лосев

Лабораторная работа № 347

**ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СПЕКТРОВ
ПОГЛОЩЕНИЯ МОЛЕКУЛ В ЖИДКОСТЯХ**

Москва · 2010

УДК 535.361.12

Евдокимов И.Н., Елисеев Н.Ю., Лосев А.П.

Лабораторная работа №347. Исследование оптических спектров поглощения молекул в жидкостях: Методическое пособие / Под ред. проф. А.И. Черноуцана. – М.: РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2010. – 20 с.

Методическое пособие предназначено для студентов всех специальностей, проходящих практикум по дисциплине «Общая физика», а также для магистрантов, обучающихся по направлению 553600 «Нефтегазовое дело» и по программе «Нефтегазовые нанотехнологии для разработки и эксплуатации месторождений».

УДК 535.361.12

© Евдокимов И.Н., Елисеев Н.Ю., Лосев А.П., 2010

Оглавление

Цель и содержание работы	4
Краткая теория к работе	4
Оптическое излучение	5
Основные закономерности поглощения света веществом	6
Приборы и принадлежности для выполнения работы	9
Колориметр однолучевой фотоэлектрический КФК-2	10
Порядок работы на колориметре КФК-2	12
Порядок выполнения работы	14
Обработка результатов измерений	16
Контрольные вопросы	19
Рекомендуемая литература	19

Цель и содержание работы

Целью работы является ознакомление с особенностями молекулярного поглощения света в жидких веществах. Содержание работы состоит в определении энергии электронного возбуждения молекул и проведении качественного спектрального анализа вещества.

Краткая теория к работе¹

Изучение характеристик поглощения света в веществе – так называемый абсорбционный оптический спектральный анализ – широко используется в практике научных и инженерных исследований. С его помощью можно выяснить химический состав вещества, определить многие электрические, механические и тепловые свойства.

В отличие от спектроскопии атомов, спектроскопия молекул практически никогда не бывает эмиссионной (основанной на испускании света). Это связано с тем, что возбуждение излучения сопряжено с применением «грубых» мер воздействия на вещество – нагрева до температур в тысячи градусов, помещения в пламя электрической дуги и т.д. Под влиянием подобного воздействия молекулы диссоциируют на составные атомы и теряют свои свойства.

В абсорбционной оптической спектроскопии воздействие на молекулу состоит в передаче ей при поглощении одного кванта света энергии, не превышающей долей или единиц электронвольта.

¹ См. также [1], гл. VII, §§46-47; гл. XIII, §82.

Оптическое излучение

Электромагнитное излучение характеризуется как волновыми, так и энергетическими параметрами. Основные волновые параметры: длина волны λ (чаще всего измеряемая в Å, нм, мкм); частота колебаний $\nu = c / \lambda$ (измеряемая в с⁻¹); волновое число $k = 1 / \lambda$ (обычно измеряемое в см⁻¹). Энергетические параметры E (энергии фотонов, энергии молекул) чаще всего измеряют в электрон-вольтах (эВ) или в килокалориях на моль (ккал/моль).

Например, длине волны 400 нм соответствует волновое число 25000 см⁻¹, энергия 3,1 эВ или 71,5 ккал/моль.

К оптическому излучению относят электромагнитное излучение с длинами волн от единиц нанометров до десятых долей миллиметра. При этом различают три спектральные области оптического излучения: ультрафиолетовую, видимую и инфракрасную.

Ультрафиолетовым излучением (УФ) называют излучение, занимающее спектральную область от 400 до 10 нм. В свою очередь, область ультрафиолетового излучения условно подразделяют на ближнюю (400-200 нм) и далёкую, или вакуумную (200-10 нм). Последнее название обусловлено тем, что УФ-излучение этого диапазона сильно поглощается воздухом, и его исследование возможно только в вакууме. Изучение спектров пропускания, поглощения и отражения в УФ-области позволяет определять электронную структуру атомов, молекул, твердых тел.

Видимым излучением, или светом, называют излучение, которое может непосредственно вызывать зрительные ощущения, что соответствует длинам волн в вакууме от 760 до 400 нм. Границы спектральной области видимого излучения условны. Излучение очень высокой интенсивности глаз воспринимает в несколько более широком диапазоне. Световые волны различных частот воспринимаются человеком как различные цвета.

Инфракрасным излучением (ИК) называют электромаг-

нитное излучение, занимающее спектральный интервал между красной границей области видимого излучения (740 нм) и коротковолновым радиоизлучением (1-2 мм). ИК-область обычно условно разделяют на ближнюю (0,74-2,5 мк), среднюю (2,5-50 мк) и далёкую (50-2000 мк). Спектры излучения и поглощения ИК-излучения чаще всего исследуют с целью определения структуры молекул.

Ввиду относительной простоты получения и регистрации оптического излучения, методы анализа, основанные на его использовании, получили широкое распространение. Современные приборы для измерения спектров поглощения – спектрофотометры – частично перекрывают все три области оптического излучения. С помощью таких приборов можно получать монохроматическое излучение в диапазоне длин волн от 1100 до 190 нм. В настоящей лабораторной работе предполагается использование фотоколориметра – спектрометра, позволяющего получать излучение с фиксированным набором длин волн (см. описание прибора ниже).

Основные закономерности поглощения света веществом

Сквозь слой вещества проходит лишь часть энергии падающего света из-за осуществления эффектов отражения, рассеяния и поглощения. Соответственно интенсивность падающего светового потока I_0 можно представить в виде суммы:

$$I_0 = I_{\text{отр}} + I_{\text{рас}} + I_{\text{погл}} + I_{\text{пр}}, \quad (1)$$

где $I_{\text{отр}}$ – интенсивность отражённого светового потока; $I_{\text{рас}}$ – интенсивность рассеянного излучения; $I_{\text{погл}}$ – интенсивность светового потока, поглощённого веществом; $I_{\text{пр}}$ – интенсивность светового потока, прошедшего через слой вещества (рис. 1).

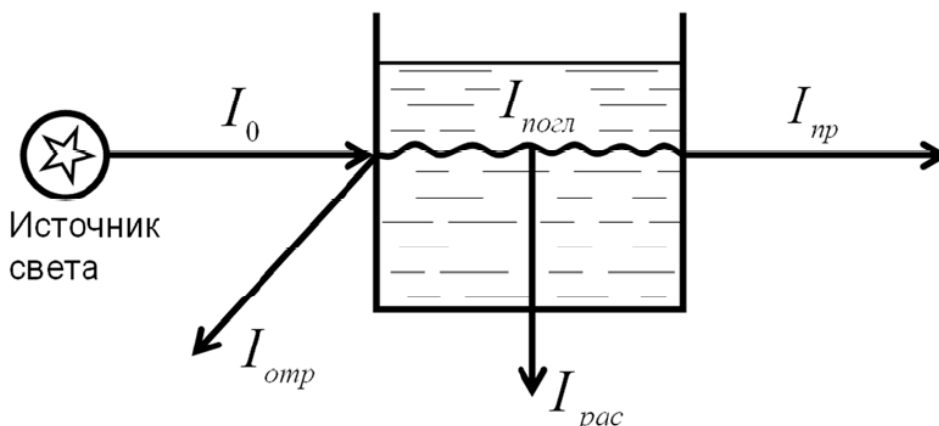


Рисунок 1 – Схема прохождения излучения через раствор.

Поскольку при фотометрических анализах серии образцов используют одну и ту же стандартную кювету, исключаются ошибки, связанные с изменением потери светового потока на отражение. В оптически однородных средах рассеяние мало и при массовых анализах чаще всего в расчёт не принимается. Поглощение системой излучение непосредственному анализу не поддается – измеряют интенсивность излучения, прошедшего сквозь кювету с образцом. Убывание прошедшей интенсивности часто называют экстинкцией (от англ. *extinction* – ослабление). Необходимо всегда иметь в виду, что измеряемые параметры экстинкции определяются процессами как поглощения, так и рассеяния. отождествление экстинкции с поглощением должно сопровождаться аргументами в пользу пренебрежимо малой роли рассеяния.

В 1729 г. Пьер Бугер (*Pierre Bouguer*) и в 1760 г. Иоганн Генрих Ламберт (*Johann Heinrich Lambert*) впервые сформулировали простое математическое выражение для экстинкции («ослабления») при прохождении света. Они предположили, что: 1) относительная доля «ослабленного» средой света не зависит от интенсивности падающего излучения и 2) каждый слой равной толщины «ослабляет» равную долю проходящего монохроматического потока энергии, что приводит к экспоненциальной зависимости

$$I_{np} = I_0 e^{-\alpha_\lambda l} \quad (2)$$

где e — основание натуральных логарифмов; α_λ — некоторый «показатель экстинкции» при длине волны λ , характерный для данного вещества и имеющий размерность обратной длины; l — толщина образца поглощающего вещества.

В 1782 г. Август Бер (*August Beer*) сформулировал дополнительный закон, согласно которому величина «показателя экстинкции» прямо пропорциональна концентрации поглощающих молекул в исследуемом веществе:

$$\alpha_\lambda = \varepsilon_\lambda \cdot C, \quad (3)$$

где C — концентрация растворенного поглощающего вещества, ε_λ — коэффициент экстинкции для длины волны λ , характеризующий взаимодействие света с отдельной молекулой. Если известно, что процессы рассеяния отсутствуют (или их влияние пренебрежимо мало), то ε_λ называют коэффициентом поглощения. Существенно, что в законе Бера подразумевается, что ε_λ — величина постоянная, не зависящая от концентрации поглощающего вещества в растворе. Размерность и численная величина коэффициента экстинкции (поглощения) определяются выбором единиц измерения концентрации C .

С учётом (2) и (3), можно записать:

$$I_{np} = I_0 e^{-\varepsilon_\lambda C l}. \quad (4)$$

Это соотношение, известное как *объединённый закон Бугера–Ламберта–Бера* (БЛБ), является основным законом экстинкции (поглощения) света и лежит в основе большинства фотометрических методов анализа.

Уравнение (3) подразумевает проведение измерений с использованием строго монохроматического света с определенной

длиной волны λ . Однако в спектрофотометрии измерения интенсивности световых потоков зачастую производят не в монохроматическом, а в полихроматическом свете, используя светофильтры, пропускающие достаточно широкие интервалы длин волн $\Delta\lambda$. В этом случае в уравнении (3) величину ε_λ заменяют на $\varepsilon_{\text{ср}}$ – коэффициент экстинкции, усредненный по интервалу $\Delta\lambda$, характерному для использованного светофильтра.

В табл. 1 приведены характеристики экстинкции (поглощения), наиболее часто используемые в спектрофотометрии.

Таблица 1

Основные величины,
используемые в абсорбционной спектрофотометрии

Характеристика экстинкции (поглощения)	Символ	Формула
Пропускание	T	$T = I_{\text{пр}}/I_0$
Оптическая плотность	D	$D = \ln(1/T)$
Коэффициент экстинкции, коэффициент поглощения	ε	$\varepsilon = D/Cl$

При соблюдении основного закона поглощения света оптическая плотность раствора прямо пропорциональна коэффициенту экстинкции (поглощения), концентрации поглощающего вещества и толщине слоя раствора:

$$D_\lambda = \varepsilon_\lambda Cl. \quad (5)$$

Графически спектры поглощения света представляют в различных координатах. В зависимости от целей исследования спектры строят в координатах «пропускание – длина волны», «оптическая плотность – длина волны», «коэффициент экстинкции – энергия фотона» и др.

Приборы и принадлежности для выполнения работы

Измерения спектров поглощения в данной работе проводятся на стандартном фотоэлектронном колориметре КФК-2, оснащённом набором узкополосных светофильтров. В работе используются также пронумерованные кюветы, содержащие исследуемые жидкости, и кювета сравнения с дистиллированной водой.

Колориметр однолучевой фотоэлектрический КФК-2

Колориметр КФК-2 предназначен для измерения пропускания и оптической плотности растворов и твердых тел в отдельных участках диапазона длин волн 315...980 нм, выделяемых узкополосными светофильтрами. Позволяет также вести измерения коэффициентов пропускания рассеивающих взвесей, эмульсий и коллоидных растворов в проходящем свете.

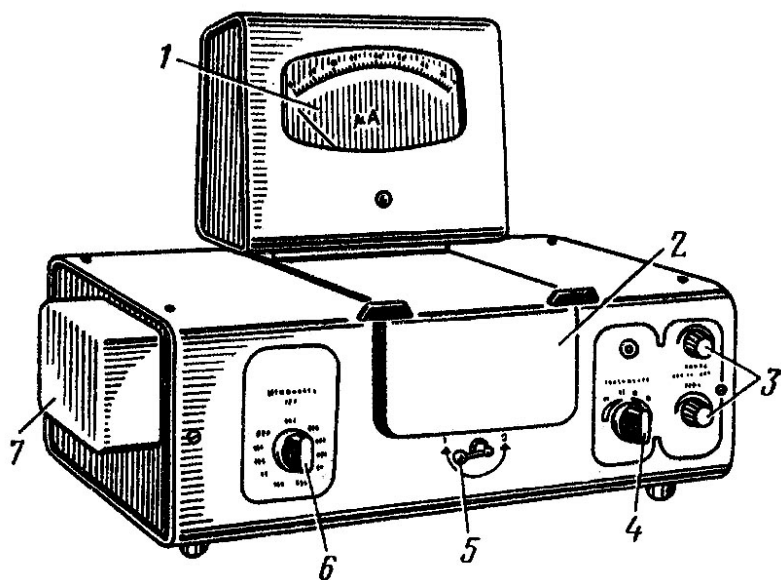


Рисунок 2 – Колориметр фотоэлектрический концентрационный КФК-2, общий вид:

1 – микроамперметр; 2 – крышка кюветного отделения; 3 – ручки установки усиления (ручки «100, грубо и точно»); 4 – переключатель чувствительности (ручка «Чувствительность»); 5 – переключатель кювет; 6 – переключатель светофильтров; 7 – осветитель.

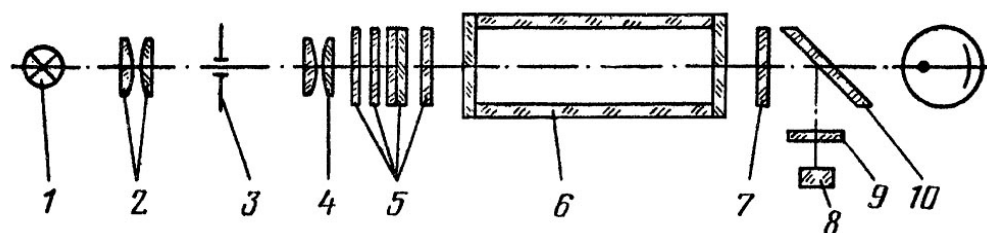


Рисунок 3 – Принципиальная оптическая схема колориметра КФК-2:

1 – источник света; 2 – конденсатор; 3 – щель; 4 – объектив; 5 – светофильтры; 6 – кювета; 7 – защитное стекло; 8 – фотодиод в области спектра 590..980 нм; 9 – фотоэлемент в области спектра 315..540 нм; 10 – зеркало.

Спектральный диапазон работы колориметра разбит на спектральные интервалы, выделяемые при помощи светофильтров, спектральные характеристики которых представлены в табл. 2.

Таблица 2

Характеристики светофильтров фотоколориметра КФК-2

Номер светофильтра	Маркировка светофильтра	Длина волны, соответствующая максимуму пропускания, нм
1	315	315±5
2	364	364±5
3	400	400±5
4	440	440±10
5	490	490±10
6	540	540±10
7	590	590±10
8	670	670±5
9	750	750±5
10	870	870±5
11	980	980±5

Пределы измерения на колориметре коэффициентов пропускания 100..5%, или 1..0,05 ед. (оптическая плотность 0..1,3). Основная абсолютная погрешность колориметра при измерении коэффициента пропускания не более $\pm 1\%$. Источник излучения – лампа галогенная малогабаритная.

Приёмники излучения: фотоэлемент Ф-26 для работы в спектральном диапазоне 315..540 нм, фотодиод ФД-24К для работы в спектральном диапазоне 590..980 нм. Регистрирующий прибор – микроамперметр со шкалой, оцифрованной в коэффициентах пропускания и оптической плотности.

Принцип измерения коэффициента пропускания состоит в том, что на фотоприёмник направляют поочерёдно световые потоки: полный – I_0 , и прошедший через исследуемую среду – $I_{пр}$, а затем определяют отношение вызываемых ими фототоков, которое представляет собой величину *пропускания* T (от *англ.* transmittance) исследуемого раствора (см. табл. 1).

На колориметре это отношение определяют следующим образом. В световой пучок помещают кювету с растворителем или контрольным раствором. Изменением чувствительности колориметра добиваются, чтобы отсчёт по шкале пропускания колориметра был равен 100 делениям. Полный световой поток (интенсивность) I_0 условно принимают за 100%. Затем в световой пучок помещают кювету с исследуемым раствором. Полученный отсчёт по шкале пропускания колориметра будет соответствовать $I_{пр}$. Следовательно, пропускание исследуемого раствора в процентах будет равно второму отсчёту. Например, при помещении в световой пучок кюветы с исследуемым раствором показания микроамперметра составляют 65,4. Это значит, что пропускания растворенного вещества составляет $T=65,4\%=0,654$ ед.

Меняя светофильтры, установленные на пути светового пучка, можно измерить значения коэффициента пропускания для различных длин волн и построить спектр поглощения исследуемого вещества.

Порядок работы на колориметре КФК-2

Измерения на колориметре выполняют при температуре окружающего воздуха 10..35°C.

Применяя светофильтры с маркировкой 315, 364, 400, 440, 490 и 540 нм (указана на лицевой панели колориметра чёрным цветом), ручку «Чувствительность» устанавливают в одно из положений «1», «2» или «3» (указаны там же чёрным цветом).

Используя светофильтры с маркировкой 590, 670 и 750 нм (указана там же красным цветом), ручку «Чувствительность» устанавливают в одно из положений «1», «2» или «3» (указаны там же красным цветом).

Рабочие поверхности кювет перед каждым измерением тщательно протирают изопропиловым спиртом. Загрязнения или капли раствора на рабочих поверхностях кюветы приводят к неверным результатам измерений.



При установке кювет в кюветодержатели нельзя касаться пальцами рабочих участков поверхностей (ниже уровня жидкости в кювете).

Жидкость в кюветы наливают до меток на их боковой поверхности. Жидкость в ограниченном объёме кюветы иногда образует мениск: по капиллярам, особенно по углам кюветы, она поднимается на значительную высоту (4..6 мм). Если уровень жидкости превышает метку на боковой стенке, наблюдается «переползание» жидкости по углам, что создаёт впечатление протекания кюветы. Нельзя наклонять кювету с жидкостью при установке в кюветодержатель.

После смены светофильтра измерения начинают после пятиминутной засветки фотоприёмника.



При переключении светофильтров ручка «Чувствительность» должна находиться в положении «1», а ручка установки «100 грубо» – в крайнем левом положении (минимальная чувствительность).

Порядок выполнения работы

1. Включите прибор. Перед началом измерений необходимо дождаться прогрева лампы прибора в течение 20 мин. **Убедитесь**, что положение ручки переключателя чувствительности (4 на рис. 2) находится в положении «1» черного цвета.
2. Откройте крышку кюветного отделения (2 на рис. 2) и установите кюветы в держатель в соответствии со схемой рис. 4 и приведенными выше рекомендациями.

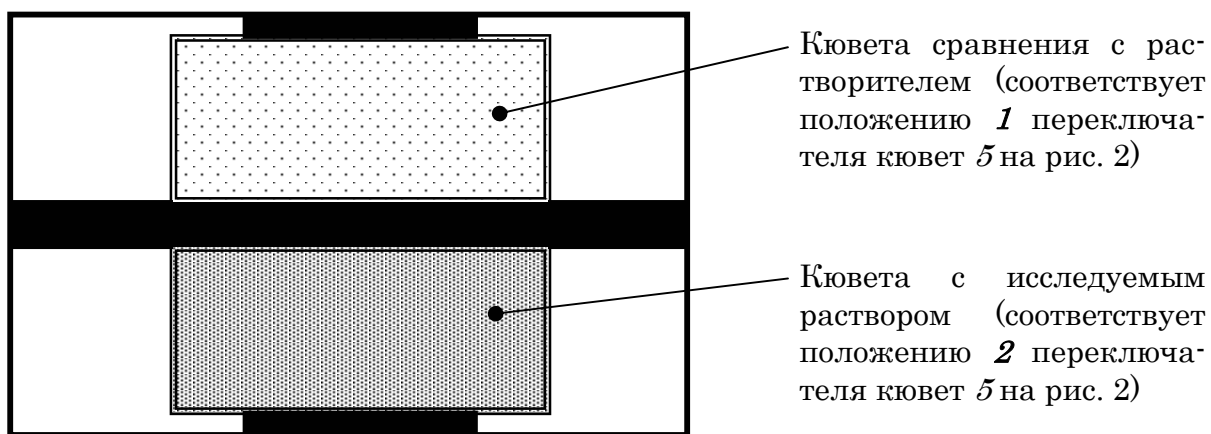


Рисунок 4 – Схема установки кювет в держатель.

3. Закройте крышку кюветного отделения.
4. Установите переключатель кювет (5 на рис. 2) в положение «1» (на пути светового пучка установлена кювета сравнения).
5. Установите переключатель светофильтров (6 на рис. 2) в положение «315».
6. Ручкой установки усиления «грубо» (3 на рис. 2) установите стрелку микроамперметра в положение «100» по шкале отсчета пропускания T . Если не удастся установить стрелку в крайнее правое положение, воспользуйтесь переключателем чувствительности (4 на рис. 2) для повышения чувствительности прибора (переключите ручку в положе-

- ние «2» черного цвета). Повторите операцию установки стрелки в положение «100».
7. Ручкой установки усиления «точно» (3 на рис. 2) добейтесь точного совпадения стрелки со штрихом «100» на панели микроамперметра.
 8. Установите переключатель кювет (5 на рис. 2) в положение «2» (теперь на пути светового пучка установлена кювета с исследуемым раствором).
 9. Произведите измерение пропускания $T(\%)$, полученное значение запишите в табл. 3.
 10. Установите переключатель кювет (5 на рис. 2) в положение «1». Проверьте установку стрелки амперметра в положении «100». Отрегулируйте положение стрелки ручкой установки усиления «точно».
 11. Установите переключатель кювет (5 на рис. 2) в положение «2».
 12. Произведите измерение пропускания $T(\%)$, полученное значение запишите в табл. 3.
 13. Повторите операции 10–12 еще раз.
 14. Установите переключатель кювет (5 на рис. 2) в положение «1».
 15. Установите ручку переключателя чувствительности (4 на рис. 2) в положение «1» черного цвета.
 16. Установите переключатель светофильтров (6 на рис. 2) в следующее положение.
 17. Повторите операции 5–16 до последнего используемого светофильтра с маркировкой «750 нм».

Обратите внимание на то, что при работе со светофильтрами 315..540 нм используется **черное поле** диапазонов чувствительности (ручка 4 на рис. 2), а со светофильтрами 590..750 нм – **красное поле**.

Подобным же образом проведите по три серии измерений коэффициентов пропускания еще для двух кювет с другими исследуемыми веществами. Результаты занесите в табл. 3.

По окончании измерений выключите лампу осветителя.

Таблица 3

Длина волны светофильтра λ , нм	Пропускание T , %											
	Кювета №1				Кювета №2				Кювета №3			
	1	2	3	ср.	1	2	3	ср.	1	2	3	ср.
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
315												
364												
400												
440												
490												
540												
590												
670												
750												

Обработка результатов измерений

1. Определите по трем отсчетам для каждого светофильтра среднее значение пропускания T .
2. По найденным средним значениям для всех трех веществ на миллиметровой бумаге постройте графики спектров поглощения – зависимости $T(\lambda)$.

3. Сравнив полученные спектры со спектрами поглощения различных веществ (журнал со спектрами для сравнения находится на лабораторном столе), определите вещества, находящиеся в используемых кюветах. Результаты запишите в табл. 4. Подобная процедура отождествления вещества по спектру проводится при химических исследованиях и называется *качественным спектральным анализом*.

Таблица 4

№ кюветы	Название растворенного вещества	Положение границ полосы поглощения $\lambda_{гр}$			
		1-я граница		2-я граница	
		нм	эВ	нм	эВ
1	2	3	4	5	6

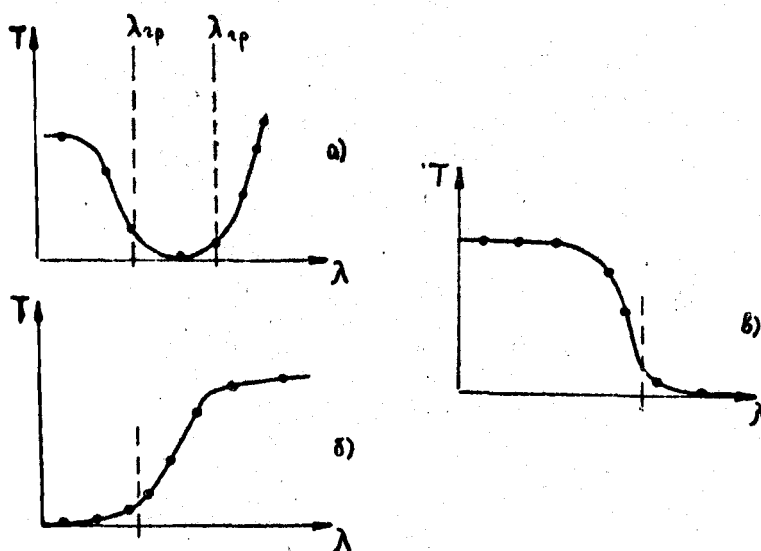


Рисунок 5 – Варианты расположения полос поглощения в наблюдаемых спектрах: а) обе границы полосы – в видимой части спектра, б) одна из границ полосы – в ультрафиолетовой части спектра, в) одна из границ полосы – в инфракрасной части спектра.

4. На графиках спектров поглощения отметьте границы полос поглощения – границы минимумов на зависимости $T(\lambda)$. Для некоторых веществ в видимой области спектра может лежать только одна из границ. Вторая же граница полосы поглощения может лежать в невидимых инфракрасной или ультрафиолетовой областях спектра (рис. 5). Граничные длины волн занесите в табл. 4.
5. Пользуясь соотношением между энергией кванта света и его длиной волны $E = hc/\lambda$, определите энергии квантов, соответствующие границам полос поглощения. Результаты занесите в табл. 4. Так как поглощение в видимой части спектра определяется в основном изменением электронной энергии молекул, полученные значения для любой из границ полосы дадут порядок величины разности энергий между основным и первым возбужденным энергетическими состояниями электронов в молекуле растворенного вещества.

Значения постоянных и соотношения между единицами измерений, необходимые при расчетах:

$$h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с};$$

$$c = 3 \cdot 10^8 \text{ м/с};$$

$$1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м};$$

$$1 \text{ эВ} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}.$$

6. Используя информацию об оптической длине кюветы l и концентрации вещества C (указана в журнале на лабораторном столе), по формуле (5) и табл. 1 рассчитайте коэффициент экстинкции растворенного вещества для кюветы с медным купоросом. Справочное значение коэффициента экстинкции приведено в журнале для длины волны 600 нм, поэтому для расчета необходимо выбрать значение пропускания, измеренное при наиболее близком значении длины волны. При использовании в расчетах молярной концентрации вещества в растворе, выраженной в моль/л,

рассчитанный коэффициент экстинкции имеет размерность л/(моль·см) и называется *удельной молярной экстинкцией* вещества. Сравните расчетное значение с указанным в лабораторном журнале. Проанализируйте возможный источник погрешности.

Контрольные вопросы

1. С какой целью исследуют спектры поглощения веществ? В каких технологиях нефтегазовой промышленности используют методы оптической фотометрии?
2. Опишите структуру уровней энергии молекул.
3. Какие процессы могут происходить при поглощении света молекулами? Как выглядит спектр поглощения «свободных» молекул (в газах)?
4. Чем различаются спектры поглощения молекул в газах и жидкостях?
5. Опишите устройство и принцип действия фотометра.
6. Что называется пропусканием вещества?
7. С какой целью в работе используется кювета с растворителем?
8. Опишите источники погрешности фотометрических измерений.

Рекомендуемая литература

1. *Савельев И.В.* Курс общей физики. Том III. Оптика, атомная физика, элементарные частицы. – М.: Наука, 1970.
2. *Евдокимов И.Н., Лосев А.П.* Возможности оптических методов исследований в системах контроля разработки нефтяных месторождений. – М.: Изд-во «НЕФТЬ и ГАЗ», 2007.
3. *Ляликов Ю.С.* Физико-химические методы анализа: 5-е изд. – М.: Химия, 1974.

Методическое пособие

**ЕВДОКИМОВ Игорь Николаевич
ЕЛИСЕЕВ Николай Юрьевич
ЛОСЕВ Александр Павлович**

Лабораторная работа №347

**ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СПЕКТРОВ
ПОГЛОЩЕНИЯ МОЛЕКУЛ В ЖИДКОСТЯХ**

*Под редакцией проф. А.И. Черноуцана
Компьютерная верстка А.П. Лосев*

Подписано в печать XX.XX.2010. Формат 60×90 ¹/₁₆.
Бумага офсетная. Печать офсетная. Гарнитура Century
Schoolbook. Усл. п. л. 1,25. Тираж XX экз. Заказ № ____.

Отдел оперативной полиграфии
РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина
119991, Москва, Ленинский проспект, 65