Sőre Ferenc–Tihanyi Péter–Vámos István

Laboratóriumi gyakorlatok

Műszeres analitikai és környezetvédelmi mérések

Tankönyv

Tartalomjegyzék

2. Optikai mérési módszerek 15
2.1. A fény tulajdonságai, az elektromágneses spektrum 15
2.2. A fény kölcsönhatásai 16
2.3. A törésmutató mérése – refraktometria 17
2.3.1. A törésmutató fogalma 17
2.3.2. A teljes visszaverődés 18
2.3.3. Refraktométerek és használatuk 19
2.4. Az optikai forgatóképesség mérése – polarimetria 22
2.4.1. A polarizált fény tulajdonságai 23
2.4.2. Az optikai forgatás 24
2.4.3. A polariméter felépítése 25
2.4.4. Mérés a polariméterrel 26
2.5. A fotometria elmélete 27
2.5.1. A fény abszorpciója 27
2.5.2. A Lambert–Beer törvény 29
2.5.3. Eltérések a Lambert–Beer törvénytől 30
2.5.4. Az abszorbancia és a transzmittancia értelmezése 31
2.5.5. A fotométerek felépítése 31
2.5.6. Fotometriás kiértékelő módszerek 34

2. Optikai mérési módszerek

2.1. A fény tulajdonságai, az elektromágneses spektrum

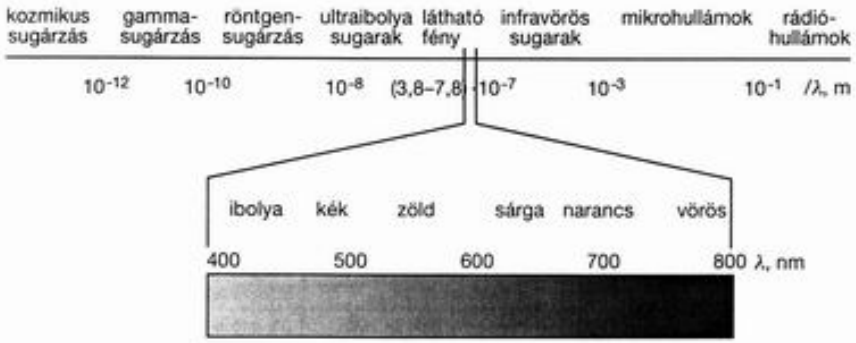
Az optikai mérések előtt röviden foglaljuk össze a fényről, a fény természetéről tanultakat!

A fény elektromágneses hullám, az energiának egyik fajtája.

Homogén közegben a fény minden irányban egyenes vonalban terjed. Terjedési sebessége légüres térben $3 \cdot 10^8$ m/s, más közegben ennél kisebb. Ha a fénysugár egy test határfelületéhez ér, a test – anyagszerkezeti sajátságaitól függően – a fény egy részét visszaveri, más részét elnyeli, illetve részben átereszti. Két különböző közeg határán áthaladó fény általában irányváltozást szenved, megtörik (refrakció).

A fényvisszaverődés és a fényelnyelés az oka a tárgyak különböző színének. Egy tárgyat fehér fénnyel megvilágítva, a tárgy színét a róla nem egyenlő mértékben visszaverődő, különböző hullámhosszúságú fénysugarak összegződése adja. Például a fehér tárgy minden fényt visszaver, a fekete pedig a ráeső fényt teljesen elnyeli. A színes tárgyak részleges elnyelést mutatnak.

A fény az elektromágneses spektrumnak az emberi szem által érzékelhető része. Az emberi szem közvetlenül csak meghatározott hullámhosszúságú (400–800 nm) elektromágneses hullám észlelésére képes. Ezt látható spektrumnak, illetve látható színképnek nevezzük. A fehér fény a hat alapszín (vörös, narancs, sárga, zöld, kék,



2.1. ábra. Az elektromágneses hullámok felosztása

ibolya) keveréke. Műszerek segítségével a látható színkép alatti és feletti hullámhosszúságú elektromágneses hullámokat is ki tudjuk mutatni.

Az elektromágneses hullámok (*2.1. ábra*) jellemzésére a hullámhosszt (l) és az ezzel összefüggésben levő frekvenciát (f) használjuk.

A hullámhossz az a távolság, amelyet a terjedési irányban két szomszédos hullám azonos fázisban levő pontjai között mérhetünk. Mértékegysége a méter (m), kisebb – a fénytanban használatos – egységei a mikrométer (μm), illetve a nanométer (nm).

A frekvencia az 1 s alatt végzett rezgések száma; a terjedési sebesség (c) és a hullámhossz (l) hányadosa. Mértékegysége a hertz (Hz), 1 Hz = 1 s^{-1}.

2.2. A fény kölcsönhatásai

A fény természete kettős, egyes esetekben **hullám**ként viselkedik, másokban **anyagi részecske** (korpuszkula) jellege van. A megfigyelések szerint azokban a jelenségekben, amelyekben a fénysugárzás és az anyagi részecskék között energia cserélődik ki, a fénysugár nem úgy viselkedik, mintha folytonos hullámokból épülne fel, hanem úgy, mintha meghatározott nagyságú, ún. fénykvantumokból, fotonokból állna. A kvantumelmélet szerint minden sugárzás ilyen elemi fotonokból áll, amelynek energiája (E) a frekvencia (f) függvénye.

$$E = h \cdot f$$

A h a Planck-féle kvantumállandó, számértéke: $6{,}626 \cdot 10^{-34}$ J · s.

A fotonok energiája tehát a fény rezgésszámának növekedésével nő, vagyis pl. a vörös fény kisebb energiájú, mint a kék fény, mivel $\lambda_{vörös} > \lambda_{kék}$, és a hullámhossz fordítva arányos a frekvenciával.

2.1. táblázat. Az elektromágneses hullámok hatása

A sugárzás fajtája	Hullámhossz levegőben, nm	Frekvencia, Hz	A sugárzás által létrehozott változás
Ultraibolya	10–380	$3 \cdot 10^{16}$–$7{,}9 \cdot 10^{14}$	Külsőelektron-átmenetek és rezgési-forgási átmenetek
Látható	380–780	$7{,}9 \cdot 10^{14}$–$3{,}8 \cdot 10^{14}$	Külsőelektron-átmenetek és rezgési-forgási átmenetek
Infravörös	780–$3 \cdot 10^5$	$3{,}8 \cdot 10^{14}$–10^{12}	Rezgési-forgási átmenetek
Mikrohullámok	$3 \cdot 10^5$–10^9	10^{12}–$3 \cdot 10^8$	Forgási és elektronspin-átmenetek
Rádióhullámok	10^9–10^{12}	$3 \cdot 10^8$–$3 \cdot 10^5$	Magspin-átmenetek

A *2.1. táblázat* összefoglalja az elektromágneses spektrum tartományait, azok jellemzőivel. Feltüntettük, hogy az adott hullámhosszúságú fénysugár milyen változást tud létrehozni az atomokban és a molekulákban. Természetesen minden változás kvantált. Csak a $h \cdot f$ egész számú többszöröseit veheti fel a gerjesztéskor az atom, illetve molekula. (Az atomok és molekulák gerjesztett állapotával és az analitikai gyakorlatban való felhasználásának részleteivel a könyv 3. fejezetében foglalkozunk.)

Az **optikai mérések** mindegyike az elektromágneses sugárzás és az anyag kölcsönhatásakor észlelhető jelenségek vizsgálatán, illetve mérésén alapul.

A kölcsönhatások típusai lehetnek:
- refrakció (fénytörés) – 2.3. alfejezet;
- polarizáció (fényforgatás) – 2.4. alfejezet;
- reflexió (visszaverődés);
- emisszió (kibocsátás) – 3.3. alfejezet;
- abszorpció (elnyelődés) – 2.5., 3.2., 3.4. alfejezet;
- fluoreszcencia (fénykibocsátás).

Egy másik csoportosítási elv a vizsgálati anyag formáját veszi alapul. E szerint megkülönböztetünk:
- atomspektroszkópiai – 3.3. és 3.4. alfejezet és
- molekulaspektroszkópiai módszereket – 3.5. alfejezet.

2.3. A törésmutató mérése – refraktometria

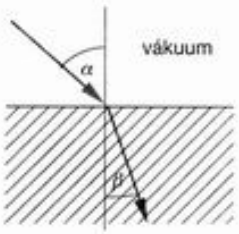
A törésmutató az anyagok jól ismert fizikai állandói közé sorolható. Hasonlóan az olvadáspont, illetve a forráspont méréséhez, gyorsan és nagy pontossággal mérhető, anyagmennyiség-igénye kicsi. Refraktometriával mérhető pl. a sör alkoholtartalma, szárazanyag-tartalma, a vaj és az olaj minősége, a vizes oldatok összetétele. Alkalmazható minőségi és mennyiségi meghatározásokra is.

2.3.1. A törésmutató fogalma

Átlátszó közeg határfelületére vetített fénynyaláb egyrészt visszaverődik, másrészt behatol a közegbe.

A Snellius–Descartes-törvény kimondja, hogy a beesési szög (α) szinuszának és a törési szög (β) szinuszának a hányadosa állandó (*2.2. ábra*).

$$n_{1,2} = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta}$$



2.2. ábra. A fény törése

Az $n_{2,1}$ arányossági tényező a második közegnek az első közegre vonatkozó **törésmutatója**, amely a két közeg anyagi minőségére jellemző állandó, **dimenzió nélküli szám.** Kifejezi, hogy a fény a különböző közegekben különböző sebességgel terjed. A hányados egyben a két közegben haladó fény sebességének a hányadosával is azonos. A legnagyobb terjedési sebesség vákuumban mérhető, az erre vonatkoztatott állandót **abszolút törésmutató**nak nevezzük. Általában levegőre vonatkoztatott törésmutatót adunk meg, ami gyakorlatilag megegyezik a vákuumra vonatkoztatott értékkel. A **relatív törésmutató** valamely anyagnak egy másik, kisebb optikai sűrűségű anyagra vonatkoztatott törésmutatója, amelyben a fény terjedési sebessége kisebb.

2.2. táblázat. Néhány anyag levegőre vonatkoztatott törésmutatója

Anyag	Törésmutató	Anyag	Törésmutató
Etil-alkohol	1,3617	Víz	1,3330
Benzol	1,5013	Gyémánt	2,4024
Glicerin	1,4695	Flintüveg	1,7549
Dietil-éter	1,3526	Kanadabalzsam	1,5420

2.3.2. A teljes visszaverődés

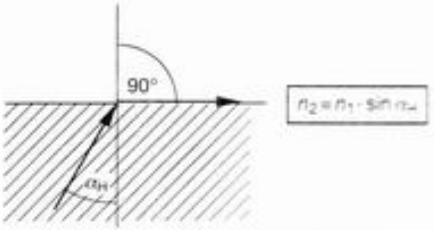
Ha optikailag sűrűbb közegből a fénysugár optikailag ritkább közegbe lép, akkor a beesési szög meghatározott értékén túl a határfelületről teljesen visszaverődik.

Azt a szöget, amellyel a fénysugár érintőlegesen még éppen visszaverődik, a teljes reflexió határszögének nevezzük (α_H).

Ekkor a törési szög 90°. Mivel sin 90° = 1, a Snellius–Descartes-törvény a következőképpen egyszerűsödik (*2.3. ábra*):

$$n_2 = n_1 \cdot \sin \alpha_H$$

Ha a két törésmutató közül az egyik ismert, akkor a teljes visszaverődés határszögének felhasználásával – amit kísérletileg kell megállapítani – kiszámíthatjuk a másik törésmutatót. Ez a legtöbb refraktométer alapelve.



2.3. ábra. A határszög értelmezése

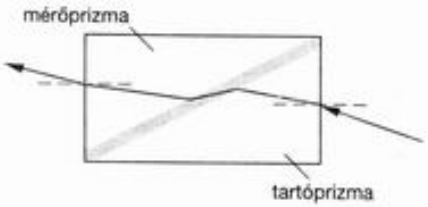
2.3.3. Refraktométerek és használatuk

Az Abbe-féle refraktométer

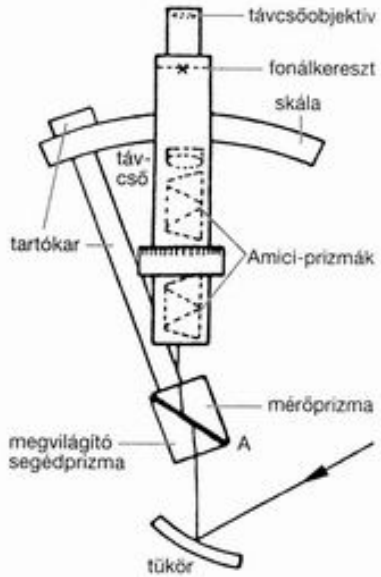
Az Abbe-féle refraktométer optikailag legfontosabb része a termosztálható prizmatest. Ez két azonos, nagy törésmutatójú (n_D = 1,75) flintüvegből (ólomüveg) készült prizma, amelyek közé rétegezzük a mérendő anyagot. Az Abbe-féle refraktométerben plánparalel eltolódás következik be, melyhez szükséges, hogy a prizmák szemben álló síkja jól csiszolt és párhuzamos helyzetű legyen. A tulajdonképpeni mérés a felső prizmával történik, az alsó csak a megvilágításra és a folyadékréteg tartására szolgál, bár mind a kettő prizma „tartó és fénytörő" funkciójú is (*2.4. ábra*). A prizmák temperálókamrákkal vannak körülvéve, amelyen termosztát vize áramoltatható keresztül.

Méréskor egy tükör segítségével különböző beesési szögű fénynyalábbal világítjuk meg a prizmapárt. A második prizmából kilépő és a távcsőbe jutó fénynyalábban a teljes visszaverődés határszögének a látótér sötét és világos része közötti határvonal felel meg. Ha a prizmát úgy állítjuk be, hogy a látótér sötét és világos részének határvonala a távcső fonálkeresztjére essék, a skálán közvetlenül leolvashatjuk a törésmutatót.

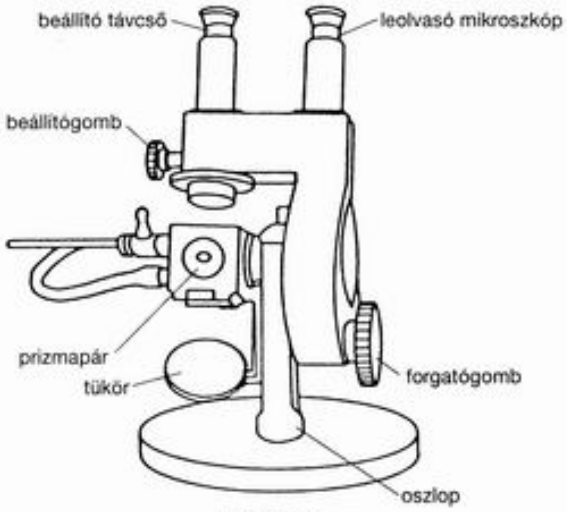
Az Abbe-féle refraktométert általában fehér fénnyel világítjuk meg. Ilyenkor azonban a sötét határvonal nem éles, hanem a színszóródás (diszperzió) miatt szivárványszínű spektrumsávból áll. Ennek megszüntetésére a készülékbe kompenzátort (Amici-prizmát) építenek be. A refraktométer szerkezete a *2.5. ábrán* látható.



2.4. ábra. Sugármenet az Abbe-féle refraktométer prizmájában



2.5. ábra. Az Abbe-féle refraktométer szerkezete



2.6. ábra.
A Zeiss–Abbe-féle refraktométer

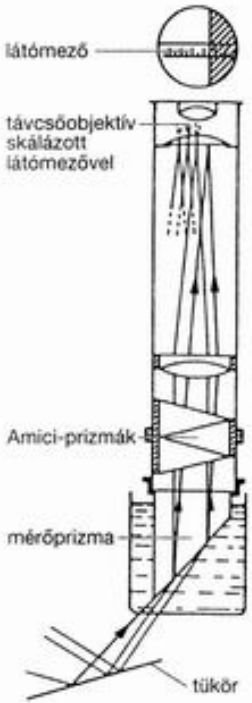
A **Zeiss-féle Abbe-refraktométer** (*2.6. ábra*) egy függőleges oszlopon nyugszik, és egy vízszintes tengely körül különböző vizsgálati helyzetekbe forgatható. A beállító távcsövön látható a teljes visszaverődés határvonala, az esetleges diszperziót a beállítógomb elforgatásával kompenzálhatjuk. A megtisztított és szétnyitott prizmapár közé célszerű cseppentővel vagy üvegbottal felvinni a vizsgálandó folyadékmintát. Összezárás után a tükörrel maximális fényerőt próbálunk beállítani, majd a forgatógombbal a sötét-világos térfelek határvonalát a szálkereszt metszéspontjára állítjuk.

A leolvasást a mikroszkópban egy üvegskálán végezhetjük el. A törésmutató három tizedes jegyre pontosan leolvasható, a negyedik tizedes jegy jól becsülhető. Az üvegskála másik oszlopában cukoroldat esetén a vizsgált oldat szárazanyag-tartalma olvasható le a 0–85% tartományban.

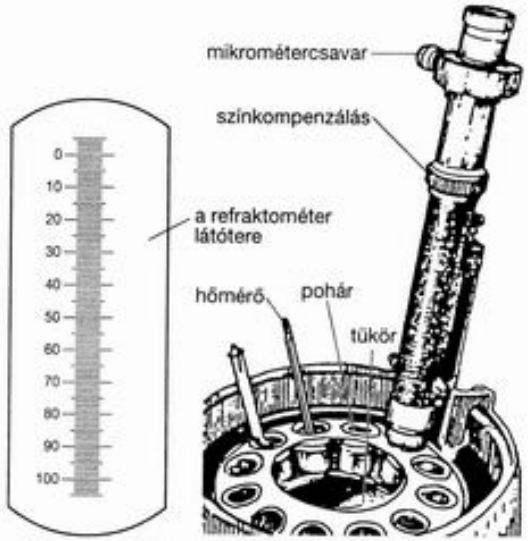
Merülő refraktométer

A merülő refraktométer egyszerűbb, könnyebben kezelhető, de csak folyadékok mérésére alkalmas. A prizma szilárdan a távcső aljára van szerelve, és törőfelületét úgy csiszolták, hogy a teljes visszaverődés határszögének megfelelő sugár a távcső tengelyének irányában haladjon. A sötét és világos határvonal a távcsőben levő finom skálán mutatja a törésmutató értékét. A fehér fénnyel való észlelést itt is Amici-féle prizmarendszer segíti, amit egy gyűrű elforgatásával szabályozhatunk.

A mérőprizma a vizsgálandó folyadékot tartalmazó kis főzőpohárba merül, amit termosztálófürdőben helyezünk el. A fénysugarat a prizmára a fürdő alján lévő tükör juttatja (*2.7. ábra*).



2.7. ábra. A merülő refraktométer szerkezete



2.8. ábra. Mérés a merülő refraktométerrel

A merülő refraktométerben önkényes skálaértékeket tudunk leolvasni, az egész jegyeket közvetlenül a látótérben, a tizedeket pedig a mikrométercsavar dobskáláján (*2.8. ábra*).

A mikrométercsavarral a hozzá rögzített dob is elfordul, amelyen 10 skálarész van. A dob teljes körbefordulása alatt a szemlencse skálája egy osztással tolódik el. A határvonal megállapítására először a mikrométerdobot nulla állásba csavarjuk, és a határvonal helyzetét egész skálarészekben olvassuk le. Ezután a mikrométerdobot úgy forgatjuk el, hogy a határvonal a legközelebbi, de kisebb egész skálabeosztásra kerüljön. A mikrométerdob értékét tizedes törtként hozzáadjuk az egész számú skálarészhez. Az önkényesen 110 részre osztott skálához átszámító táblázat tartozik, amelyből a megfelelő törésmutató megállapítható.

A merülő refraktométer előnyösen használható vizes oldatok töménységének meghatározására, éteres oldatok vizsgálatára, tej víztartalmának mérésére. Tömeges, gyors vizsgálatok elvégzésére különösen alkalmas.

Egyéb refraktométerek

Elsősorban az élelmiszeriparban néhány speciális célra készült refraktométert használnak. Ezek közül ismertetünk néhányat.

– **Kézi refraktométer.** Az Abbe-féle refraktométerhez hasonlít, azzal a különbséggel, hogy a kettős prizma egybe van építve a távcsővel. Egyedi skálabeosztással alkalmas nyers gyümölcsök, paradicsom, gyümölcslevek, szörpök szárazanyag-, illetve cukortartalmának meghatározására.

– **Wollny-féle vajrefraktométer.** Olyan anyagok vizsgálatára alkalmas, amelyeknek a törésmutatója 1,42 és 1,49 közé esik. Zsiradékok, olajok, vaj és margarin gyors vizsgálatára, hamisításának kimutatására használatos. Szerkezete a Zeiss-féle merülő refraktométerhez hasonló, de kétprizmás.

– **Zeiss-féle körskálás cukor- és olajipari refraktométer.** Speciális feladatokra kifejlesztett és skálázott műszer. Korrekcióval szárazanyag-tartalom meghatározásra is alkalmas.

– **Digitális refraktométerek.** Egyre elterjedtebben alkalmazzák a digitális (folyadékkristályos) refraktométereket. A vizsgálandó mintából egy cseppet kell a megfelelő mérőlemezre csöppenteni. A mért törésmutató vagy célműszerek esetén a %-os érték digitális skálán közvetlenül leolvasható. A hőmérséklet-kompenzáció többnyire megoldott.

– Készülnek autószervizek számára olyan **célrefraktométerek,** amelyek segítségével a fagyálló folyadék fagyáspontja közvetlenül leolvasható, sőt az ólomakkumulátor elektrolitjának egy cseppjét a prizmák közé cseppentve a koncentráció és ezen keresztül az akkumulátor töltöttségi foka is megállapítható.

A refraktométerek használata és karbantartása

A prizmák belső felületét minden egyes mérés után gondosan tisztítsuk meg; vizes oldatok esetén nedves szivaccsal vagy nem bolyhozó tiszta nedves ruhával, olajos anyagok esetén természetesen megfelelő oldószert használjunk (benzin, alkohol). Ha a készüléket hosszabb ideig nem használjuk, gondoskodjunk a porvédelemről is.

Nagy pontosságú mérések esetén a műszer mérőprizmáját meghatározott hőmérsékletűre kell termosztálni. Ehhez leggyakrabban Höppler-féle ultratermosztátot használunk. Ez egy fémtartályból áll, amelyben a temperálófolyadékot szivattyú nyomja megfelelő csövön a temperálandó készülék felé. Elektromos kontakthőmérővel lehet a kívánt hőmérsékletet beállítani. Refraktometriás mérésekhez leggyakrabban 20 °C-os hőmérséklet szükséges.

Kérdések és feladatok

1. Mekkora szögben látja a búvár a teljes horizontot ($n_{2,1} = 1{,}33$)?
2. Mekkora törési szöggel halad tovább a vízfelületre 60°-os beesési szöggel vetített fénysugár?
3. Az alkohol vízre vonatkozó törésmutatója 1,05. Mekkora a határszög?
4. Milyen refraktométer-típusokat ismerünk?
5. Mi az Amici-prizmák szerepe?

2.4. Az optikai forgatóképesség mérése – polarimetria

Az optikai forgatóképesség bizonyos anyagoknak az a sajátsága, hogy a síkban poláros fény rezgési síkját elforgatják.

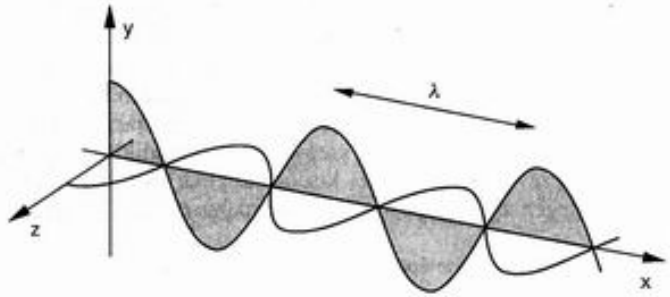
Ha az anyag csak kristályos állapotban aktív, akkor a jelenség oka a kristályszerkezetben van. Ha az aktivitás oldott (vagy olvasztott) állapotban mérhető, akkor a forgatóképesség a molekulaszerkezet sajátságára (pl. aszimmetriacentrumra) vezethető

vissza. Az ilyen anyagokat nevezik **optikailag aktív** anyagoknak. Az optikai forgatóképesség tehát nem általános anyagi tulajdonság, de az optikailag aktív anyagok analízise polarimetriával igen gyors és pontos módszer.

2.4.1. A polarizált fény tulajdonságai

A fény transzverzális hullám. Ez azt jelenti, hogy a terjedés irányára merőlegesen minden irányban van rezgési síkja.

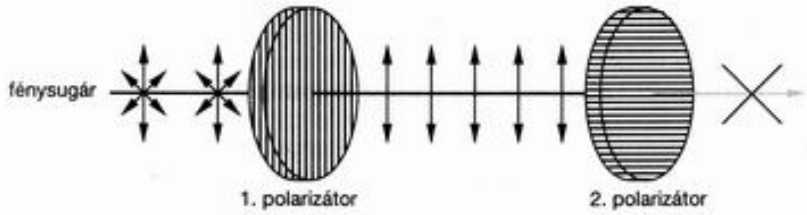
A természetes fényben nincs kitüntetett rezgési irány, a fénykibocsátó test atomjai egymástól függetlenül sugároznak ki egy-egy hullámcsomagot, így a fénysugárban minden rezgési irány azonos valószínűséggel található meg (*2.9. ábra*).



2.9. ábra. A fény mint transzverzális hullám

Fénypolarizáció közben – a minden irányban lehetséges rezgések közül – bizonyos rezgési irányok kiválasztódnak. A síkban poláros fényben az elektromos és mágneses térerősségvektor meghatározott irányban és egymásra merőlegesen rezeg.

Polarizált fényt többféle módon állíthatunk elő. A legegyszerűbb lehetőség, hogy fénysugarat adott szögben üveglapra bocsátunk. A visszaverődő fény már polarizált lesz, így a terjedés irányára merőlegesen egyetlen irányban van csak rezgés (*2.10. áb-*

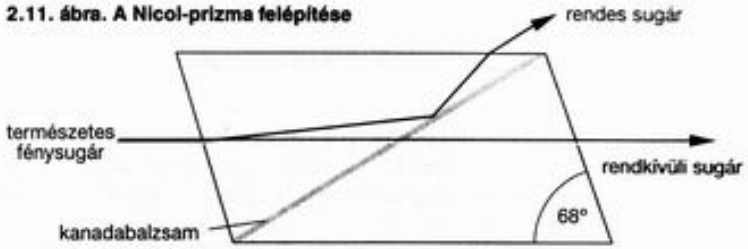


2.10. ábra. Fénypolarizálás és kioltás

ra). Az üveglap tehát csak azokat a rezgési irányokat hagyja meg, amelyek a lap síkjába „belesimulnak". Bizonyos mértékű polarizálás minden visszaverődés esetén van. A visszavert sugár teljesen poláros akkor lesz, amikor a visszavert és a közegbe hatoló megtört sugár egymásra merőleges. Ez a feltétel üveglap esetén 56°-os beesési szögnél teljesül.

Poláros fény előállítható ún. **kettős töréssel** is. A polariméterekben ezzel a módszerrel állítják elő a polarizált fényt. A $CaCO_3$ a természetben többek között üvegtiszta mészpátkristályok formájában is előfordul. Ha egy ilyen kristályt nyomtatott papírra helyezünk, akkor az írás a kristály alatt megkettőződik. Ezért a mészpátnak ezt a fajtáját kettőspátnak is nevezik. A jelenség oka, hogy a mészpátkristályok a természetes fény sugarát két sugárra bontják. Az egyik sugár a fénytörés törvényeit követi, ez az ún. *rendes sugár.* A másik sugár nem a fénytörési törvény szerint halad, és ezért *rendkívüli sugár*nak nevezzük. A két sugár egymáshoz képest merőlegesen polarizált. A polariméterben alkalmazott polarizátor azonban némi módosítást igényel a természetes mészpátkristályhoz képest (többek között azért, hogy a rendes sugártól „megszabaduljunk"). Ilyen prizmát először W. Nicol angol tanító (1768–1851) szerkesztett (*2.11. ábra*). A polarizátor úgy készül, hogy a mészpát hasáb két végét 68°-os szögre lecsiszolják, majd a rövidebb átló mentén kettévágják, és egy nagy törésmutatójú anyaggal (kanadabalzsam) összeragasztják. A rendes sugár a kanadabalzsamon teljes visszaverődést szenved és elnyelődik, a rendkívüli sugár viszont a teljes visszaverődés szögénél kisebb szögben esik be. Ezért áthatol a kanadabalzsam-rétegen, és a belépési oldallal szemközti oldalon elhagyja a prizmát.

2.11. ábra. A Nicol-prizma felépítése



A polarizált fény előállításának újabb eszközei a **polaroid szűrők.** Ezeknek nagy előnye, hogy viszonylag olcsók, szinte tetszőleges méretben készíthetők. Így készíthetők pl. polarizátorok melegen nyújtott és megfestett poli(vinil-alkohol)-ból vagy poli(vinil-klorid)-ból is. A nyújtás következtében a láncmolekulák rendezetté, kettősen törővé válnak.

2.4.2. Az optikai forgatás

Az optikailag aktív anyag oldatának forgatóképessége függ:
- az oldott anyag koncentrációjától, amellyel egyenesen arányos;
- az oldat rétegvastagságától, szintén egyenes arányban;
- az anyagi minőségtől.

Az optikai aktivitás mértékét a fajlagos forgatóképesség adja meg.

Fajlagos forgatóképesség alatt értjük azt a szöget, melyel a síkban polarizált fény polarizációs síkja elfordul, ha a fény 1 dm vastagságú oldaton halad át, és az oldat 1 cm^3-e 1 g optikailag aktív anyagot tartalmaz.

$$\varrho_B = \frac{1000 \cdot \alpha}{[\alpha]_\lambda^t \cdot l},$$

ahol ϱ_B az oldat tömegkoncentrációja, g/dm^3; α a mért forgatási szög; l a folyadékréteg vastagsága, dm; $[\alpha]_\lambda^t$ a fajlagos forgatási szög. A táblázatok többnyire 20 °C-os hőmérsékleten adják meg az anyagok fajlagos forgatóképességét. A szacharóz fajlagos forgatóképessége 66,52° (20 °C-on, a nátrium D-vonalára vonatkoztatva).

Igen gyakran használják a polarimetriát cukortartalom-meghatározásra, mind a cukornádban, mind a cukorrépában található diszacharid, a szacharóz mérésére.

2.4.3. A polariméter felépítése

Az optikai aktivitás mérésére szolgáló készülékek a **polariméter**ek (*2.12. ábra*). A gyakorlati életben többféle polariméter ismeretes. A legelterjedtebb típus a Lippich-féle félárnyék-polariméter, illetve annak egy továbbfejlesztett változata, a Zeiss-féle körskálás félárnyék-polariméter.

2.12. ábra. A polariméter szerkezete

*Fényforrás*ként a monokromatikus fény előállítására többnyire nátriumlámpát használnak, amit fojtótekercs közbeiktatásával kapcsolunk a hálózatra.

*Polarizátor*ként Nicol-féle prizma használatos. A látótér megvilágításának beállítását az ún. segédprizmák segítik. A készülék beállításakor az analizátorprizma elforgatása akkor megfelelő, ha a teljes látómezőt azonos színintenzitásúnak látjuk. Az analizátor elforgatása során négy olyan helyzetet találunk, amelyben az egész látótér egyenletes megvilágítású. A megvilágítás az első és a harmadik helyzetben erősebb, a másodikban és a negyedikben gyengébb, de sohasem teljesen világos vagy sötét. Innen származik a „félárnyék" elnevezés. Az analizátort mindig az első, sötétebb félárnyékra állítjuk be, mert szemünk ekkor a legérzékenyebb a megvilágítás különbségének észlelésére.

A *mintatartó* vagy polarizálócsövek üvegből, porcelánból vagy fémből készülnek.

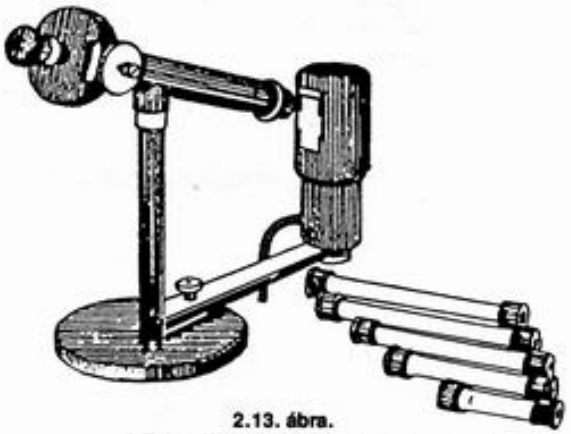
Két végük plánparalell lemezzel van lezárva. Leggyakoribb hosszméretük 1 vagy 2 dm.

Az *analizátorprizma* hasonló felépítésű, mint a polarizátor, csak a fénysugár tengelye mentén elforgatható. A polarizátorból kilépő fény egy másik Nicol-prizmán csak akkor halad át változatlanul, ha tengelyeik párhuzamosak. Ha szöget zárnak be, akkor csökken a fényátbocsátás, ha pedig merőlegesek egymásra, akkor a második Nicol-prizma teljesen elnyeli a ráeső fényt. Ezen alapul analizátorként való alkalmazása.

Az elforgatás mértékét skálán olvashatjuk le. Mivel az optikailag aktív anyagok jobbra és balra is forgatnak, mérésnél az analizátor elfordítása mindkét irányban lehetséges. Ha az elfordítás iránya az óramutató járásával megegyező, akkor „jobbra forgatásról", ellenkező esetben „balra forgatásról" beszélünk. Ezt szokás +/— jellel megkülönböztetni.

A *forgatás irányá*nak megállapításánál figyelembe kell venni, hogy az analizátor 180°-kal való elforgatása visszaállítja az eredeti polarizációs síkot. Ismeretlen forgatási irányú anyagnál célszerű a mérést a 2 dm-es cső után 1 dm-es csővel megismételni. Ekkor az ismert összefüggés alapján a második mérésnél jobbra forgató anyag esetén $(\alpha/2)°$-kal kell elfordítanunk az analizátort. Ha a kompenzáció $(90+\alpha/2)°$-kal való jobbra forgatással érhető csak el, az anyagunk eredetileg balra forgató.

A Zeiss-féle körskálás polariméter a *2.13. ábrán* látható.



2.13. ábra.
A Zeiss-féle körskálás polariméter

2.4.4. Mérés a polariméterrel

1. Bekapcsoljuk a nátrium-spektrállámpát, a megfelelő előtéten keresztül. A mérés előtt fél óra bemelegedés szükséges.
2. A látóteret a távcső mozgatásával beállítjuk úgy, hogy a látómezőben levő választvonalakat élesen lássuk. Meghatározzuk a készülék nullapontját. A mintatartót

buborékmentesen megtöltjük ioncserélt vízzel, a helyére tesszük, majd az analizátort addig forgatjuk, míg a látómező egyenletes megvilágítású lesz. Ha a leolvasott szögérték nem esik egybe a beosztás nulla fokával, az eltérést feljegyezzük, és értékét a méréseknél korrekcióként figyelembe vesszük.

3. A mérendő aktív folyadékot a (rendszerint) 2 dm hosszú polározócsőbe öntjük.
4. A beállítótárcsa elforgatásával a látóteret ismét az eredetinek megfelelő intenzitásúra állítjuk, majd leolvassuk az elforgatás szögét. (A tized fokokat a nóniuszskála segítségével olvashatjuk le, mint a tolómérőn. Ahányadik nóniuszosztásvonal egybeesik a főskála valamelyik vonalával, annyi tizedet kell még az egész fokokhoz hozzáadni.)
5. Számolás a mért adatok alapján.

Példa. Határozzuk meg egy cukoroldat töménységét polariméterrel. A mérést az előbbiek szerint elvégezve, a forgatási szöge 10,5°. A polározócső hossza 2 dm. A megismert képlet alapján:

$$r_B = \frac{10{,}5 \cdot 1000}{66{,}52 \cdot 2} = 78{,}9 \text{ g szacharóz/dm}^3 \text{ oldat.}$$

Kérdések és feladatok

1. Melyek a polarizált fény tulajdonságai?
2. Hogyan állíthatunk elő polarizált fényt?
3. Alkalmas-e aminosavak mérésére a polarimetria? Miért?
4. A keményítőtartalom meghatározható polariméterrel. Milyen más keményítőkimutatási módszert ismerünk?
5. Összeöntjük a jobbra és balra azonos mértékben forgató borkősav azonos koncentrációjú oldatát, 1:1 térfogatarányban. Polarimetriás mérés során mit tapasztalnánk?

2.5. A fotometria elmélete

A fotometria olyan összehasonlító optikai módszer, amellyel sugárzásintenzitásokat mérünk adott hullámhosszúságon. Méréskor ultraibolya vagy látható tartományban, meghatározott hullámhosszúságú és intenzitású fénnyel világítjuk meg a mintát. Az elnyelési hullámhosszúság meghatározásával minőségi, a fényelnyelés mértékének mérésével pedig mennyiségi meghatározásra van mód. Ez utóbbi révén a fotometria más analitikai eljárásokhoz is alkalmazható, mint pl. kromatográfiás szétválasztások nyomon követésére vagy kémiai reakciók kinetikájának tanulmányozására is.

2.5.1. A fény abszorpciója

A fény abszorpcióján alapuló eljárások a **kolorimetria**, a **fotometria** és a **spektrofotometria.**

A kolorimetrián színes vagy színessé alakítható vegyületek optikai úton történő mennyiségi meghatározását értjük. Azok az anyagok színesek, amelyek szelektív abszorpciót mutatnak. A látható fehér fény hat alapszínből áll (vörös, narancs, sárga,

zöld, kék, ibolya). Ezeket és az átmeneti színeket az ún. színkörön szokás ábrázolni (*2.14. ábra*).

Ha a hat alapszínből egyet elveszünk, akkor a többi keverékeként adódó kiegészítő (komplementer) szín jelenik meg. Ez a magyarázata annak, hogy méréskor a vizsgált minta színétől függően a komplementer szín abszorpcióját vizsgáljuk.

2.14. ábra. A színkör

A fényabszorpció a molekulák szerkezetével összefüggő jelenség. A VIS és UV tartományba eső elektromágneses sugárzás energiája a molekulák elektronjainak gerjesztésére alkalmas. Mint tudjuk, a kvantumelmélet értelmében a molekulán belüli elektronátmenetekhez is meghatározott (diszkrét) energiaértékek tartoznak. Az elektrongerjesztéssel (E_e) együtt a molekulák rezgési (vibrációs, E_v) és forgási (rotációs, E_r) energiája is megváltozik, amely szintén kvantált. Az energiaváltozás összetevői:

$$\boxed{\Delta E = \Delta E_e + \Delta E_v + \Delta E_r.}$$

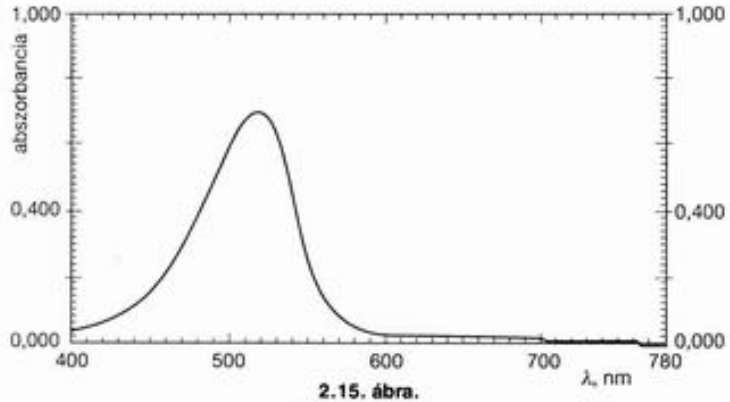
Sok atomból álló molekulák esetén az energiaátmenetek nagy száma és közeli volta miatt a kvantált elektronátmeneteknek megfelelő éles vonalak energiasávokká szélesednek, sőt oldatok esetében az oldószer-molekulák hatására folytonos színképpé olvadnak össze.

A *2.15. ábrán* megfigyelhető a széles hullámhossztartományt felölelő, abszorpciós maximumot mutató spektrum.

A molekulák σ, π és nemkötő (n) elektronjainak gerjesztése az atomokhoz hasonlóan történik, azzal a különbséggel, hogy az elektronok molekulán belül kerülnek magasabb energiaállapotba. Ezeket a gerjesztett állapotokat σ^*- és π^*-gal jelöljük.

Általánosan a következő elektronátmenetek lehetségesek:

- $\sigma-\sigma^*$ átmenetek a telített szénhidrogénekben fordulnak elő, kiváltásukhoz csak a nagy energiájú távoli ultraibolya sugárzás energiája képes;
- a $\pi-\pi^*$ átmenetek kisebb energiát igényelnek, ezek a kettős és a hármas kötések, illetve az aromások konjugált rendszerének gerjesztéséhez tartoznak, az ultraibolya és a látható tartományban egyaránt előfordulnak;



2.15. ábra.
A szafranin nevű színezék híg, vizes oldatának abszorpciós spektruma

- az $n-\pi^*$ átmenetek a heteroatomot tartalmazó molekulákra jellemzők. Az ehhez szükséges energia a $\pi-\pi^*$ energiaátmenettel közel azonos. Ilyen jellegű kötés lehet a C = S, C = O stb.;
- az $n-\sigma^*$ átmenetek a halogének, továbbá a kén- és a nitrogénatomok nemkötő elektronjaihoz tartozók. Létrehozásukhoz a 200 nm hullámhosszúságú sugárzás energiája szükséges.

2.5.2. A Lambert–Beer-törvény

Bár a fotometria alaptörvényével összefüggő jelenségét Bouguer 1727-ben írta le először, megszokásból Lambert (1760) után inkább Lambert-törvénynek nevezzük. Felismerésük lényege a következő: az anyag fényabszorpciójának mértéke egyenesen arányos az elnyelődést okozó anyag rétegvastagságával, de a rétegbe belépő és azon áthaladt fénysugárzások intenzitásarányának logaritmusa nem függ a beeső fénysugár intenzitásától. A törvényben szereplő Beer (1852) az összefüggést kiterjesztette az oldatok koncentrációjára is, így téve a törvényt teljessé az analitikusok számára.

A fotometria alapegyenlete, a Lambert–Beer-törvény, amely a fényelnyelés és a koncentráció közötti mennyiségi összefüggést fejezi ki.

$$\boxed{A = \lg\frac{I_0}{I} = \epsilon \cdot l \cdot c,}$$

ahol I_0 a mintába lépő fény intenzitása; I a mintán áthaladt fény intenzitása; hányadosuk logaritmusa a fényelnyelést jellemző abszorbancia; A az **abszorbancia** (régebbi neve *extinkció*, jele E); ϵ a **moláris abszorpciós** (régebben *extinkciós*) **együttható** (koefficiens), $dm^3/(mol \cdot cm)$; l az elnyelést okozó **réteg vastagsága,** cm, c az anyagmennyiség-koncentráció, mol/dm^3.

2.5.3. Eltérések a Lambert–Beer-törvénytől

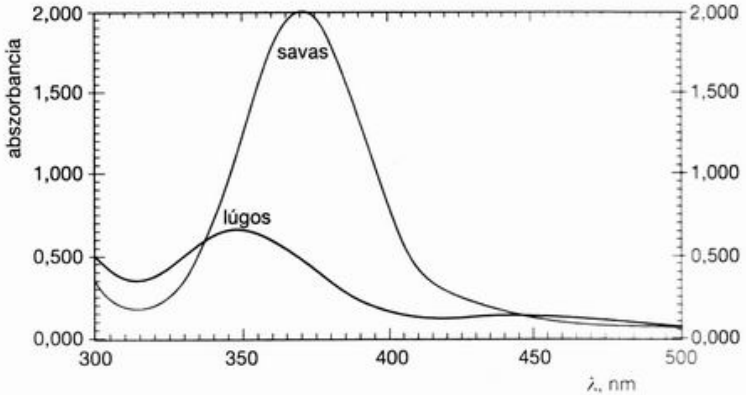
Mint minden matematikailag leírt összefüggés, így a Lambert–Beer-törvény sem lehet mentes azoktól a zavaró tényezőktől, amelyek különféle reális esetekben korlátozzák érvényességét. Ezek az eltérések részben a fotométer és spektrofotométer *optikai rendszerére*, részben a vizsgálat körülményeivel összefüggő *kémiai okokra* vezethetők vissza.

Az optikai okok közül a legfontosabb zavaró tényező a fotométer nem megfelelő fényfelbontó képessége lehet, ami azt jelenti, hogy a fényfelbontó egység (szűrő, monokromátor) nem biztosítja a kellően szűk spektrális sávszélességet. Ez az abszorbanciamaximum kisebbedését és az elnyelési sáv kiszélesedését eredményezi. Kvantitatív meghatározások esetén a kalibrációs görbe ellaposodásához vezet.

A másik optikai ok a fényszóródás, ami azonban csak az ultraibolya tartományban jelenthet zavaró hatást. A fényszóródás a monokromátor utáni kilépőrésen megjelenő és a detektorra kerülő többletfénynek a zavaró hatásaként jelentkezik. Ez azonban jó minőségű optikai ráccsal minimálisra szorítható. A fényszóródás jelentős lehet azonban akkor, ha az optikai egységek elszennyeződtek.

A kémiai okokra visszavezethető eltérések közül a leggyakrabban jelentkező zavaró hatás az oldatok töménységével kapcsolatos. Ha a mérendő anyagunk különböző koncentrációjú oldataiban eltérőek a disszociációs viszonyok (a koncentráció növekedésével csökken a disszociáció), akkor a molekulák közötti kölcsönhatások a fényabszorpció–koncentráció viszonyát a lineáristól eltérítik. Ezt a hibaforrást a disszociációfok állandó értéken tartásával küszöbölhetjük ki, pl. pufferoljuk az oldatokat.

A spektrumon látható maximumhely-eltolódást fokozza a pH-változást kísérő kémiai átalakulás is (*2.16. ábra*).



2.16. ábra. A kromátionok spektruma lúgos, illetve savas közegben

2.5.4. Az abszorbancia és a transzmittancia értelmezése

A régebbi spektroszkópiai szakirodalomban találkozhatunk a **transzmittancia** (T) kifejezéssel is, ami áteresztőképességet jelent.

$$T = \frac{I}{I_0}$$

A transzmittancia és a gyakrabban használt abszorbancia között a következő összefüggés érvényes:

$$A = -\log T.$$

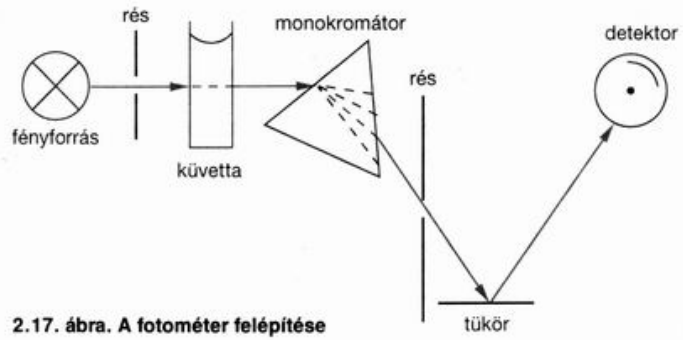
A transzmittanciát %-osan is megadhatjuk:

$$T\% = \frac{I}{I_0} \cdot 100.$$

Ma is gyakran használjuk a transzmittanciában megadott fényáteresztő képességet, ha oldatok tisztaságát kívánjuk minősíteni.

2.5.5. A fotométerek felépítése

A fotométerek a fényelnyelés mérésén alapuló olyan elektromos műszerek, melyek egy előre meghatározott hullámhosszúságon, elektromos úton mérik a tiszta oldószer és a mintát tartalmazó oldat fényelnyelése közötti különbséget. A fotométerek elődjének a **kolorimétereket** tekinthetjük. Ezek az egyszerű eszközök a fényelnyelés mérését – hasonlóan a fotométerekhez – a színintenzitások összehasonlításával, de azok kiegyenlítésével végezték az analízist végrehajtó személy saját szemére utalva. Ezért nevezzük a mérési módszert **vizuális fotometriá**nak. A technika fejlődésével az emberi szemet felváltották a fényerősséget elektromos elven mérő detektorok. Ettől kezdve beszélünk az ún. **objektív fotometriá**ról. A fotométerek a kvantitatív ana-



2.17. ábra. A fotométer felépítése

litika leggyakrabban használt eszközei. Működési elvüket tekintve hasonlóak a **spektrofotométerek**hez (lásd később a 3. fejezetben), de azoknál jóval egyszerűbb felépítésűek.

Fő egységeik a következők:
- fényforrás,
- küvetták, küvettatartó,
- monokromátor,
- rések, lencsék és tükrök,
- detektor,
- kijelző.

A *2.17. ábra* egy fotométer elvi felépítését mutatja.

Fényforrások

A **fényforrás** feladata a fotométerek működéséhez szükséges stabil, széles tartományú és folytonos spektrumú fénysugár előállítása. Mivel a látható és az ultraibolya tartományra egyformán jó sugárzó és megbízható fényforrást eddig nem sikerült létrehozni, ezért a két tartományhoz más fényforrásokat kell alkalmaznunk.

A *látható fény* tartományára a legelterjedtebbek a volfrámszálas, argonnal és jóddal töltött lámpák. A jód szerepe a párolgó volfrám megkötése, annak megakadályozása, hogy a volfrám lerakódjon az üvegre. Ezek a fényforrások az infravörös tartományban sugároznak a legerősebben, ezért közeli infravörös sugárforrásként is használhatók. A hullámhosszúság csökkenésével fényintenzitásuk mérséklődik, és 350 nm alatt már nem megfelelőek.

Az *ultraibolya tartomány*hoz (375 nm-től lefelé) hidrogén- vagy deutériumtöltetű gázkisülésű lámpákat alkalmazunk. A látható tartományban is sugároznak, de spektrumuk az ultraibolya tartományban folytonos, tehát itt a leginkább megfelelők. Az ultraibolya és a látható tartományban is használható fotométereket mindkét lámpával felszerelik. A lámpa fényét kézzel vagy automatikusan mozgatható tükör segítségével irányíthatjuk a fényútba.

Küvetták, küvettatartó

Küvettáknak azokat a mintatartó eszközöket nevezzük, amelyek lehetővé teszik gáz vagy folyadék halmazállapotú mintáink fotometrálását, illetve spektrumaik felvételét. A küvetták alakja gázmintákhoz hengeres kiképzésű, folyadékokhoz hasáb alakú. A legáltalánosabban alkalmazott folyadékküvetta 10 mm oldalhosszúságú négyzetes alapú, de ismerünk ennél kisebb (1, 2, 5 mm-es) és nagyobb vastagságú (20, 40 mm-es) küvettákat is. A küvetták oldalai párhuzamosak, ez biztosítja a fénysugár merőleges, tükröződés- és szóródásmentes átjutását a küvettán. A küvetták anyaga: látható fényhez *üveg*, az ultraibolya és a látható tartományban végzendő mérésekhez *kvarc*. Az üvegküvetták az ultraibolya tartományban csak 330 nm-ig használhatók, mert ez alatt elnyelésük számottevő. Egyszerűbb mérésekhez az olcsó, *műanyag*ból készített küvetták is kiválóan megfelelnek, bár élettartamuk meg sem közelíti az előbbiekét, és csak vizes oldatokhoz alkalmasak. Szerves oldószerekhez kizárólag üveg- vagy kvarcküvettákat használhatunk. Az oldószer elpárolgását csiszolatos dugóval vagy fedővel akadályozzuk meg. A küvetták épségére és tisztaságára fokozottan kell ügyelnünk.

A **küvettatartók** feladata a küvetták megfelelő rögzítése. Egyszerű kivitel esetén a küvettát kézzel lehet a tartóba helyezni, de léteznek kiemelővel ellátott tartók is. Olyan esetekben, amikor a minta hőmérsékletét nagy pontossággal kell tartanunk, temperált küvettatartókat is használhatunk.

Monokromátorok

A fényforrások sugárzása inhomogén. A feladathoz ki kell tudnunk választani a legalkalmasabb hullámhosszúságú, lehetőleg minél szűkebb tartományú (spektrális szélességű) fénysugarat. A monokromátorok (mono = egy, kroma = szín) mint optikai elemek a kevert fényből annak teljes spektrumát hozzák létre.

A monokromátorok olyan optikai egységek, amelyek az összetett fényt részeire bontják.

A monokromatikus vagy közel homogén fényt a következő eszközökkel állítjuk elő:
- színszűrők,
- prizmák,
- optikai rácsok.

Teljesen homogén, azaz egyetlen hullámhosszúsággal jellemezhető fénysugárzást előállítani nem tudunk, csak a kívánt hullámhosszúságot magában foglaló nagyon szűk (kb. 0,1 nm-es) hullámhossztartományt. A monokromátorok által előállított és csak közelítően homogén fényt a **spektrális sávszélesség**gel jellemezzük.

Rések, lencsék, tükrök

Az optikai **rés** feladata kiválasztani a monokromátorról érkező fénysugárzásból a spektrális sávszélességnek megfelelő hullámhossztartományt.

A **lencsék** a fotométer egyes egységei között elhelyezkedve azt biztosítják, hogy a fény mindvégig az optikai tengelyen fókuszálódva haladjon.

A **tükrök** a fény fotométeren belül szükséges irányváltásait végzik.

Detektorok

A fotométerek legfontosabb eleme az elektromos érzékelő. Működési elvük többféle, de feladatuk azonos.

A detektor feladata a fénysugárzás mérhető nagyságú elektromos jellé alakítása.

A legelterjedtebben használatos detektortípusok a következők:
- fotocellák,
- fotoelektron-sokszorozók,
- fotodiódák.

A **fotocella** olyan speciálisan kialakított légmentesített (evakuált) és nagyfeszültség alá helyezett katódsugárcső, amiben a katód fényérzékeny anyaggal (pl. céziumoxiddal, cézium-antimoniddal, ólom-szulfiddal) van bevonva. Fény hatására a katódból elektronok lépnek át az anódra, aminek hatására az anódon a megvilágítás erősségével arányos áram jön létre.

A **fotoelektron-sokszorozó** használata csak az utóbbi időben vált általánossá. Működése hasonlít a fotocelláéra, tehát benne is a katódra érkező fotonok indukálják az elektronok kilépését, de a megindult elektronáram egy másik áramköri egységre, az ún. *dinódá*ra jut. Az első dinódáról pedig másodlagos (vagy szekunder) elektronsugárzás jön létre. További dinódák beiktatásával (általában tízet alkalmaznak) jelentős mértékű, milliószoros erősítést is kaphatunk. A fotoelektron-sokszorozó nagy előnye a kitűnő jel–zaj viszony, ami azt jelenti, hogy a nagyon nagy erősítés ellenére sem jelentkeznek nagymértékben az elektromos zavaró hatások. A fotoelektron-sokszorozók az igényes fotométerek, különösen a spektrofotométerek nélkülözhetetlen kellékei.

A **diódasor-detektor** a detektálás legújabb eszköze. Lényege az, hogy fotodiódákat helyezünk el egymás mellett 1–2 nm-nyi távolságra. A fotodiódák fény hatására az áramot átengedik, és velük párhuzamosan kapcsolt kondenzátorokat sütnek ki. Az elektromos jelet a kondenzátorok feltöltéséhez szükséges áram mérésével nyerjük. Ennek a detektortípusnak óriási előnye, hogy a teljes spektrum egyidejű felvételére alkalmas, illetve az ilyen detektorral felépített spektrofotométerek nem igényelnek monokromátorokat.

Kijelzők

A detektor elektromos jelét készüléktípustól függően, szükség szerinti mértékben tovább kell erősítenünk. Az abszorbanciaérték régebbi típusú készülékeken mutatós műszerről, a korszerűbbeken digitális számkijelzőről vagy számítógép monitoráról olvasható le.

2.5.6. Fotometriás kiértékelő módszerek

A legegyszerűbb az **egypontos módszer.** Ennek lényege, hogy a mérendő minta koncentrációjához közel eső ismert koncentrációjú (hitelesítő-) oldatot készítünk. Mindkét oldatnak lemérjük az abszorbanciáját, és egyenesen arányosságot feltételezve, aránypárral számoljuk az ismeretlen koncentrációt.

$$c_{\text{ismeretlen}} = \frac{A_{\text{ismeretlen}}}{A_{\text{hitelesítő}}} \cdot c_{\text{hitelesítő}}$$

A fotometriában használatos kiértékelő módszerek közül leggyakrabban a **kalibrációs görbét** alkalmazzuk. Ehhez a mérendő anyagból ismert koncentrációjú oldatsorozatot készítünk úgy, hogy a tagok koncentrációi abszorbanciájukkal egyenes arányban álljanak és az abszorbanciák lehetőleg a 0,2 és 1-es értékek közé essenek (az abszorbancia ugyanis e tartományon belül mérhető a legkisebb szórással). Az oldatsorozat tagjainak abszorbanciáit a koncentrációk függvényében ábrázoljuk. Az ismeretlenünk koncentrációját a hozzá tartozó abszorbanciaérték alapján a görbéről leolvassuk. A kalibrációs görbe kívánatos esetben egy **egyenes.** Az egyenestől eltérő **görbék**ről leolvasott eredményeket analitikailag nem tekintjük megbízhatónak. Ilyen esetekben új koncentrációtartományt kell választanunk.

A **standard addíció** módszerével (lásd részletesen a lángfotometria fejezetben) akkor dolgozunk, amikor a mérendő anyag csak nagyon kis koncentrációjú oldata áll rendelkezésünkre.

Fotometriás méréseinket mérendő anyagunk abszorbanciamaximumán vagy annak közelében végezzük, ugyanis így érhetjük el a legnagyobb mérési érzékenységet, illetve pontosságot.

Az előbbi módszerek mindegyikére érvényes szabály az, hogy a standardoldatok elkészítéséhez a minta oldószerét kell használnunk; csak így küszöbölhető ki az oldószer esetleges fényelnyelése okozta mérési pontatlanság.

Annak eldöntése, hogy adott fotometrálandó anyagra melyik lesz a legmegfelelőbb koncentrációtartomány, irodalmi adatok kikeresésével vagy próbamérésekkel következtethetünk.

Azokban az esetekben, amikor ismeretlenünk abszorbanciája az oldatsorozat abszorbanciatartományánál nagyobb, a mintát hígítással hozzuk mérhető állapotba.

Kérdések és feladatok

1. Mit mond ki a Lambert–Beer-törvény?
2. Milyen követelményeket támasztunk a fényforrásokkal szemben?
3. Milyen optikai eszközöket alkalmazunk a monokromatikus fény előállításához, és mi ezek előnye, illetve hátránya?