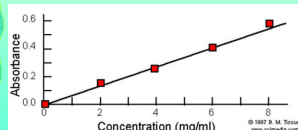
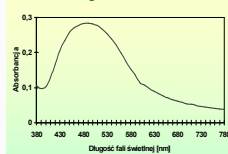
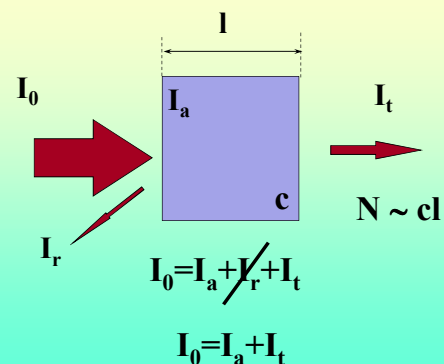


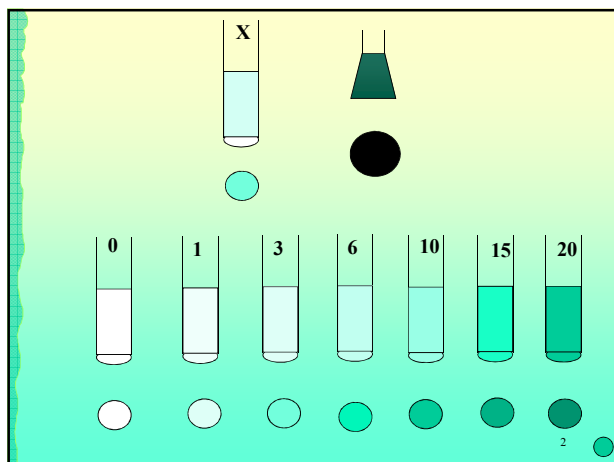
Oznaczenia fotometryczne



1



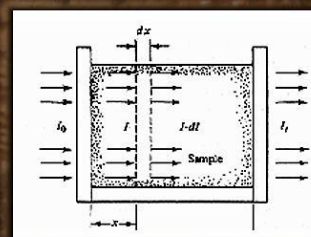
4



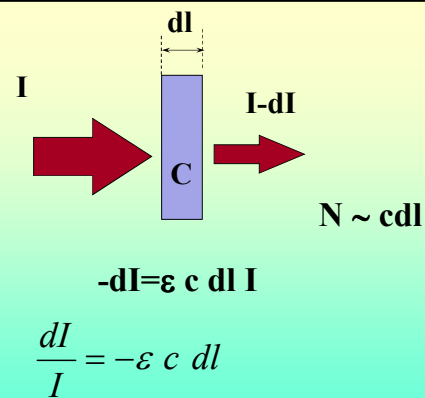
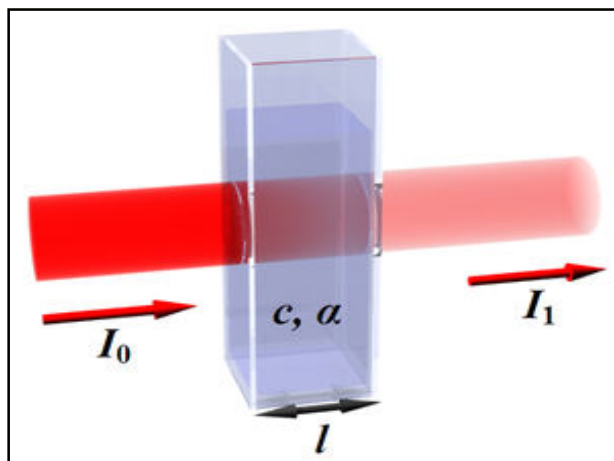
2

Beer-Lambert

$$N \sim cdx$$



Suppose we have a very thin layer with length dx . Then, the number of molecules in that layer is proportional to cdx .



6

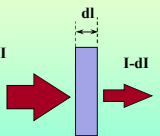
$-dI = \epsilon c \, dl \, I$

$\frac{dI}{I} = -\epsilon c \, dl$

$\int_{I_0}^{I_t} \frac{dI}{I} = -\int_0^l \epsilon c \, dl$

$\log \frac{I_t}{I_0} = -\epsilon c \, l$

$\log \frac{I_0}{I_t} = \epsilon c \, l$



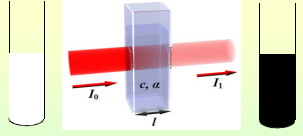
7

$\log \frac{I_0}{I_t} = A$

$A = \epsilon c \, l$

A	0	∞
T	1	0

$\frac{I_t}{I_0} = T \quad \log T = -\epsilon c \, l$



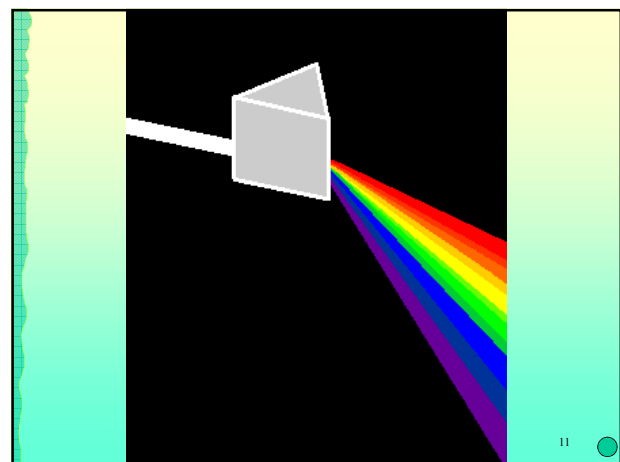
10

$\log \frac{I_0}{I_t} = \epsilon c \, l$

$\log \frac{I_0}{I_t} = A$ **Absorbancja (Ekstynkacja)**
 $A = \epsilon c \, l$

$\frac{I_t}{I_0} = T$ **Transmitancja (Przepuszczalność)**
 $\log T = -\epsilon c \, l$

8



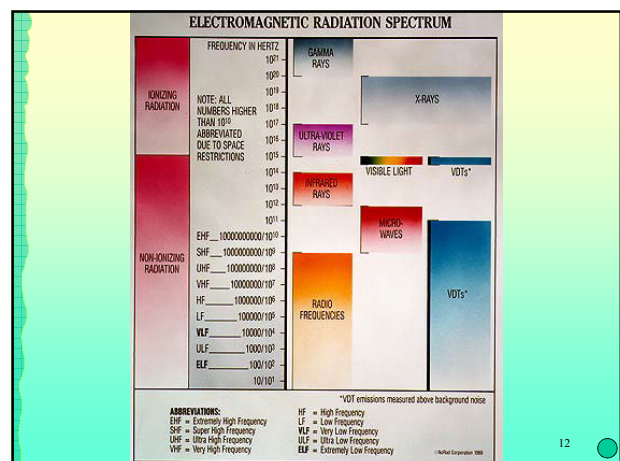
Prawo Beera - Lamberta

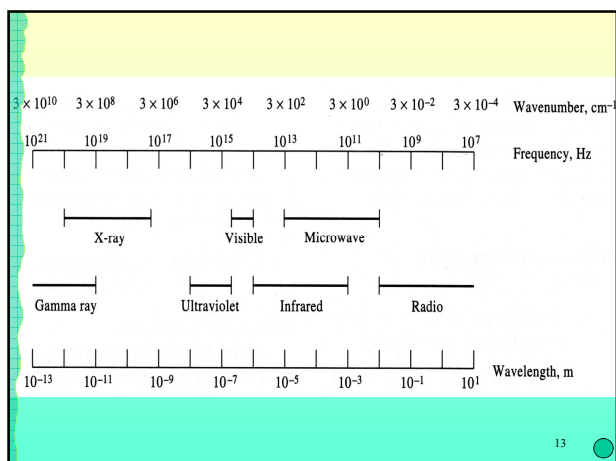
- Ilość zaabsorbowanego promieniowania jest proporcjonalna do grubości warstwy absorbującej (l), stężenia oznaczanej substancji (c) i współczynnika absorpcji (ε), który jest specyficzny dla substancji przy danej długości fali

$A = \epsilon l c$

Jeśli stężenie wyrażone jest jako molowe (mol/dm³) współczynnik absorpcji nazywany jest *absorbancją molową*

9





13

$$1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m} = 10^{-7} \text{ cm}$$

$$1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m} = 10^{-8} \text{ cm}$$

$$1 \text{ \mu m} = 10^{-6} \text{ m} = 10^{-4} \text{ cm}$$

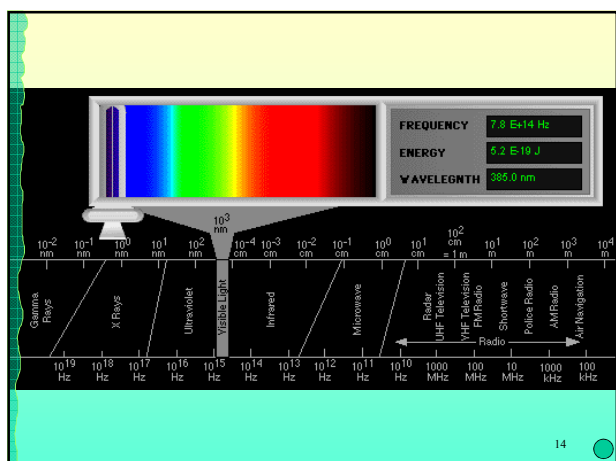
$$\text{m} - 10^{-3}$$

$$\mu - 10^{-6}$$

$$\text{n} - 10^{-9}$$

$$\text{p} - 10^{-12}$$

16



14

<i>nano</i>	n	10^{-9}	miliardowa
<i>mikro</i>	μ	10^{-6}	milionowa
<i>mili</i>	m	10^{-3}	tysięczna
<i>centy</i>	c	10^{-2}	setna
<i>decy</i>	d	10^{-1}	dziesiąta
		1	jeden
<i>deka</i>	da	10^1	deka
<i>hekto</i>	ha	10^2	hekto
<i>kilo</i>	k	10^3	kilo
<i>mega</i>	M	10^6	mega
<i>giga</i>	G	10^9	giga
<i>tera</i>	T	10^{12}	tera

17

Barwa światła i długość fali

[nm]

Czerwona 800 – 620

Pomarańczowa 620 – 595

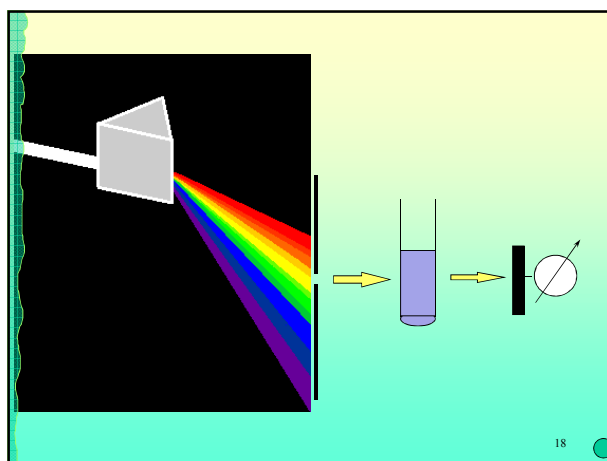
Żółta 595 – 565

Zielona 565 – 490

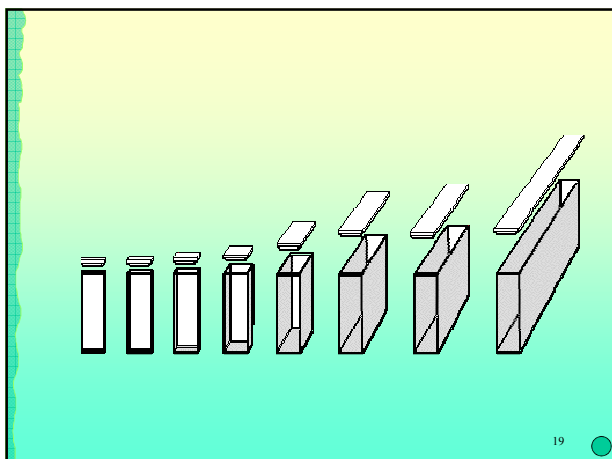
Niebieska 490 – 440

Fioletowa 440 – 400

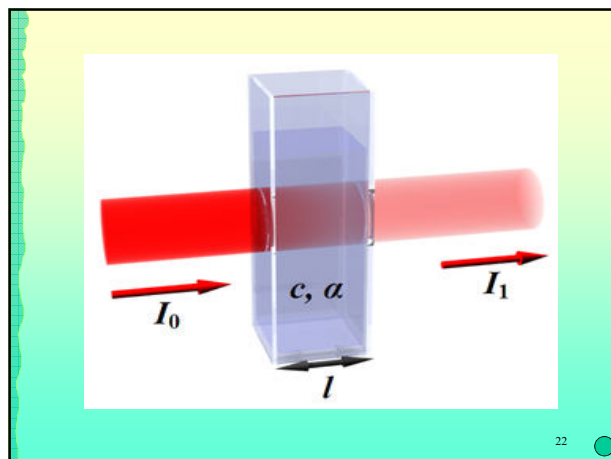
15



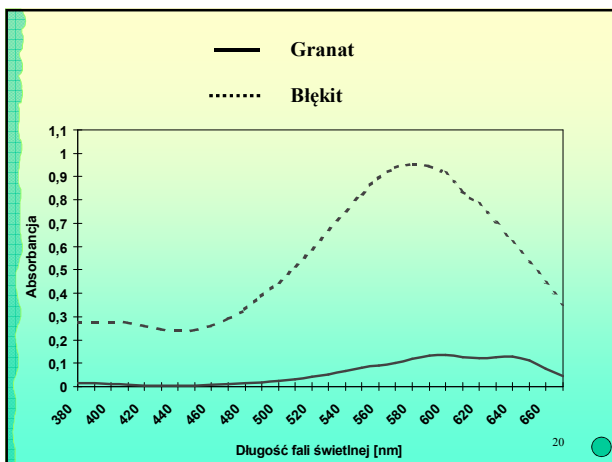
18



19



22

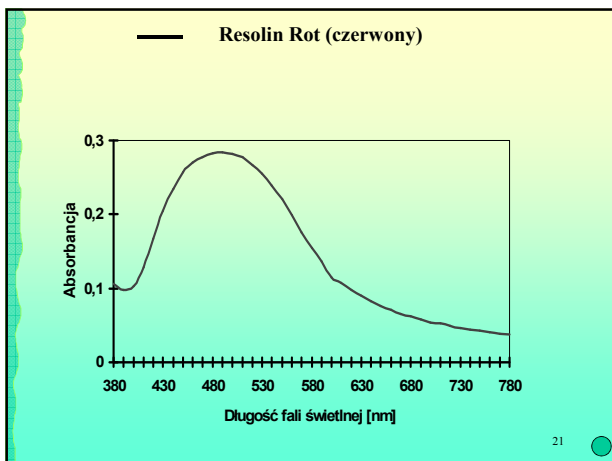


20

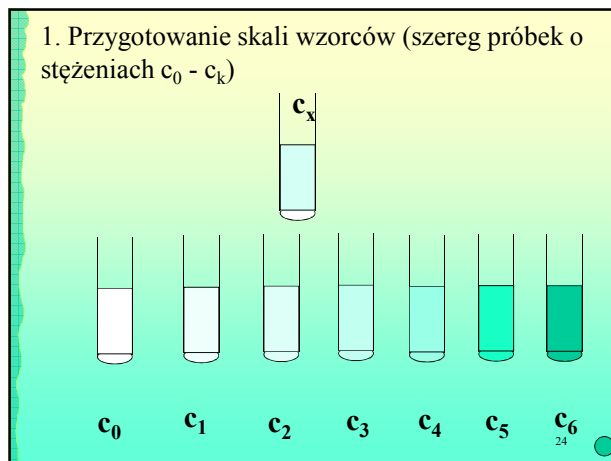
Przebieg oznaczeń fotometrycznych

1. Przygotowanie skali wzorców (szereg próbek o stężeniach $c_0 - c_k$)
2. Określenie długości fali świetlnej do pomiarów (λ_m przy, której występuje maksimum absorpcji na krzywej widma absorpcyjnego)
3. Wykonanie pomiarów absorbancji dla skali wzorców
4. Ustalenie zależności $c = f(A)$
5. Pomiar absorbancji dla badanej próbki i określenie jej stężenia c_x

23



21



24

Ustalenie ilości i liczbowych wartości stężeń

$$c_0 - c_k \quad c_0 < c_x < c_k$$

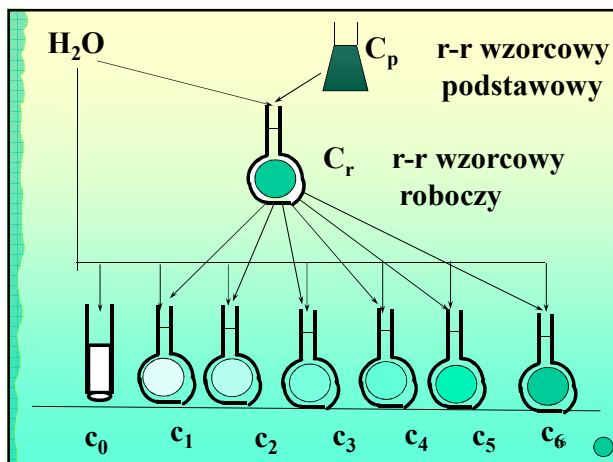
Przygotowanie szeregu roztworów o przyjętych stężeniach przez odpowiednie rozcieńczanie roztworów podstawowych i roboczych

25

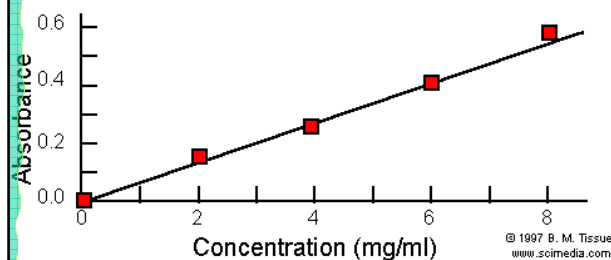
3. Wykonanie pomiarów absorbancji dla wcześniej przygotowanych roztworów (skali wzorców)

$$c_i \longrightarrow A_i$$

28

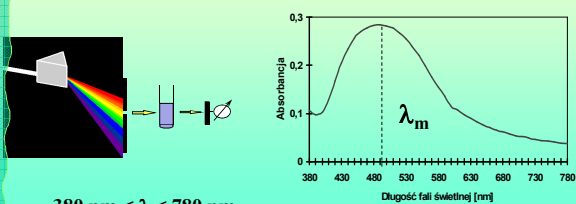


4. Ustalenie zależności $c = f(A)$
[$A = f(c)$]



29

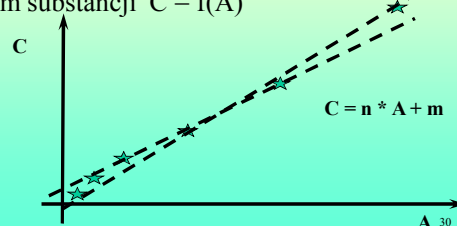
2. Określenie długości fali świetlnej do pomiarów (λ_m przy, której występuje maksimum absorpcji na krzywej widma absorpcyjnego)



27

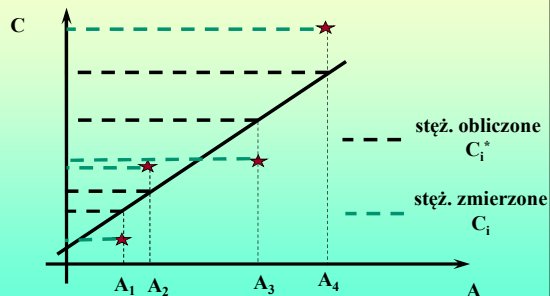
Opracowanie wyników oznaczeń fotometrycznych

1. Wykonanie k pomiarów absorbancji dla k próbek o różnych stężeniach i ustalenie zależności pomiędzy intensywnością zabarwienia (Absorbancją) a stężeniem substancji $C = f(A)$



30

Jak wybrać prostą, która najlepiej opisuje zależność $c=f(A)$?



31

$$\begin{cases} 2 \sum_{i=1}^{i=k} A_i (nA_i + m - C_i) = 0 \\ 2 \sum_{i=1}^{i=k} (nA_i + m - C_i) = 0 \end{cases}$$

$$\begin{cases} n \sum_{i=1}^{i=k} A_i^2 + m \sum_{i=1}^{i=k} A_i = \sum_{i=1}^{i=k} A_i C_i \\ n \sum_{i=1}^{i=k} A_i + m * k = \sum_{i=1}^{i=k} C_i \end{cases}$$

34

Metoda najmniejszych kwadratów

Najlepszą prostą, w sensie metody najmniejszych kwadratów, będzie ta prosta, dla której suma kwadratów odległości punktów mierzonych po osi C będzie najmniejsza

$$\sum_{i=1}^{i=k} (C_i^* - C_i)^2 = \min$$

32

$$m = \frac{\sum_{i=1}^{i=k} A_i^2 \sum_{i=1}^{i=k} C_i - \sum_{i=1}^{i=k} A_i \sum_{i=1}^{i=k} A_i C_i}{k \sum_{i=1}^{i=k} A_i^2 - \left(\sum_{i=1}^{i=k} A_i \right)^2}$$

$$n = \frac{k \sum_{i=1}^{i=k} A_i C_i - \sum_{i=1}^{i=k} A_i \sum_{i=1}^{i=k} C_i}{k \sum_{i=1}^{i=k} A_i^2 - \left(\sum_{i=1}^{i=k} A_i \right)^2}$$

35

$$C_i^* = nA_i + m$$

$$\sum_{i=1}^{i=k} (nA_i + m - C_i)^2 = \min$$

Funkcja posiada minimum w p-cie, w którym zerują się wartości pierwszej pochodnej (względem poszukiwanych wartości n i m)

$$\begin{cases} \frac{d}{dn} \sum_{i=1}^{i=k} (nA_i + m - C_i)^2 = 0 \\ \frac{d}{dm} \sum_{i=1}^{i=k} (nA_i + m - C_i)^2 = 0 \end{cases}$$

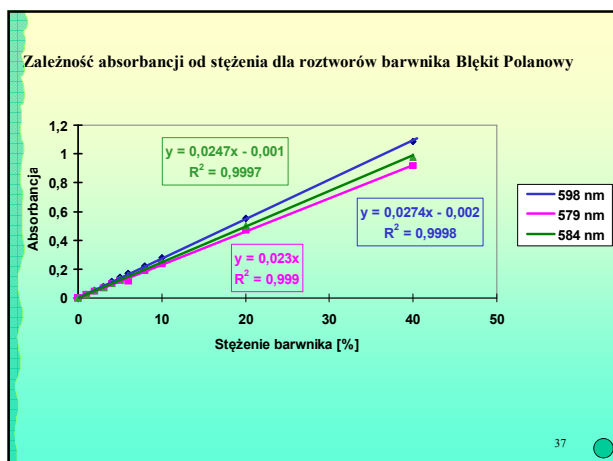
33

Współczynnik korelacji określa dopasowanie prostej o współczynnikach n i m do wyników pomiarów c_i ; A_i

$$r^2 = n^2 \frac{k \sum_{i=1}^{i=k} A_i^2 - \left(\sum_{i=1}^{i=k} A_i \right)^2}{k \sum_{i=1}^{i=k} c_i^2 - \left(\sum_{i=1}^{i=k} c_i \right)^2}$$

$$r^2 \in < 0; 1 >$$

36



W celu określenia stężenia barwnej substancji X w badanej próbce wykonano następujące czynności:

do kolby miarowej o pojemności $0,2 \text{ dm}^3$ odmierzone 20 cm^3 roztworu barwnej substancji X o stężeniu 1 g/dm^3 . Kolbę uzupełniono wodą do kreski i wymieszano uzyskując w ten sposób roboczy roztwór wzorcowy substancji X;

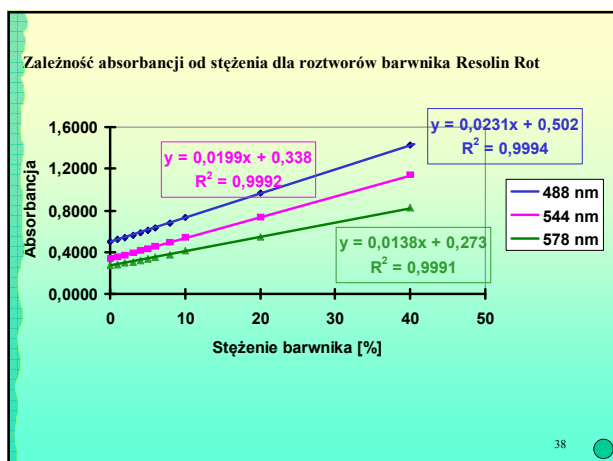
do kolb miarowych o pojemności 100 cm^3 odmierzone odpowiednio 0; 1; 2; 5; 10; 20 i 40 cm^3 wzorcowego roztworu roboczego. Kolby uzupełniono wodą do kreski i wymieszano;

wykonano pomiar absorbancji dla tak przygotowanych roztworów wzorcowych uzyskując wyniki 0,05; 0,07; 0,09; 0,14; 0,22; 0,40 i 0,76;

pomiar absorbancji badanej próbki dał wartość absorbancji równą 0,49.

Oblicz stężenie substancji X w badanej próbce.

40



Podaj procedurę przygotowania fotometrycznej analizy barwnej substancji X dysponując następującymi danymi:

• stężenie substancji X w badanej próbce zawiera się w granicach 0 - 5 ppm;

• stężenie wzorcowego podstawowego roztworu substancji X wynosi 25 g/dm^3 ;

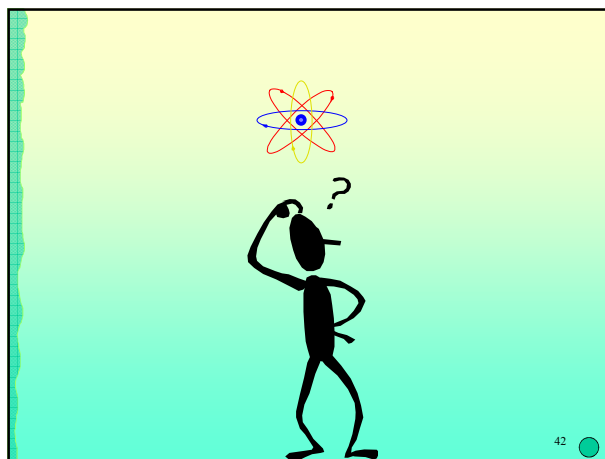
• roztwory stanowiące skalę wzorców (7 stężeń) należy przygotować w kolbach miarowych o pojemności $0,2 \text{ dm}^3$;

Minimalna objętość odmierzanych roztworów nie powinna być mniejsza niż 1 ml.

41

1. Ustalenie spodziewanego zakresu stężeń (c_x)
2. Przygotowanie skali wzorców (szereg próbek o stężeniach od c_0 do c_k)
3. Określenie długości fali świetlnej do pomiarów (λ_m przy, której występuje maksimum absorpcji na krzywej widma absorpcyjnego)
4. Wykonanie pomiarów absorbancji dla skali wzorców (wyniki absorbancji dla próbek o znanych stężeniach)
5. Ustalenie zależności $c = f(A)$ (wartości m i n we wzorze $c = n \cdot A + m$)
6. Pomiar absorbancji A_x badanej próbki
7. Obliczenie stężenia c_x ($c_x = n \cdot A_x + m$)

39



42

10 ml **(a)** podstawowego r-ru wzorcowego o stężeniu 200 ppm **(b)** umieszczono w kolbie miarowej o pojemności 200 cm³ **(c)**. Kolbę uzupełniono wodą do kreski i wymieszano uzyskując w ten sposób roboczy r-r podstawowy. Do trzech kolb miarowych o pojemności 50 ml **(d)** odmierzone odpowiednio 5; 10 i 20 cm³ **(e₁, e₂, e₃)** roboczego r-ru podstawowego.

Określ stężenia tak uzyskanych trzech roztworów.