

**Fișă de documentare**

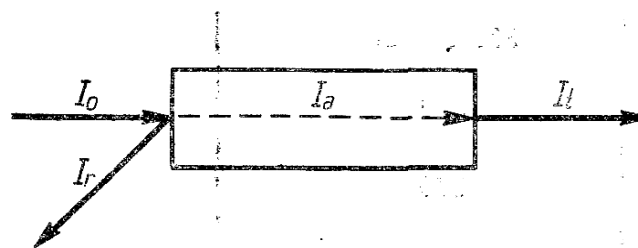
**U.Î. METODE OPTICE DE ANALIZĂ**

**Legile fundamentale ale metodelor optice**

După studierea fișei veți ști să răspundeți la întrebările:

1. Enunțați legile colorimetriei și fotometriei.
2. Scrieți relațiile de calcul.
3. Explicitați termenii relațiilor.

Dacă un fascicul de lumină de intensitate  $I_0$  cade pe o cuvă cu soluție colorată, o parte din această lumină va fi reflectată,  $I_r$ , de suprafața cuvei, o altă parte va fi absorbită de soluție,  $I_a$ , și o altă parte va fi transmisă,  $I_t$ . În funcție de structura materiei străbătute, o parte din intensitatea fasciculului luminos poate fi absorbită ( $I_a$ ).



**Fig. 2.10.** Reflexia și absorbția luminii.

Din acest motiv, la ieșirea din material, fasciculul luminos transmis, va avea o intensitate  $I_t$ , care poate fi  $I_t \leq I_0$ . Deci intensitatea radiației incidente se micșorează. Atât fenomenele de reflexie, cât și cele de absorbție pot fi totale, parțiale sau nule.

Pentru a se ajunge la expresia legii care stă la baza spectrometriei de absorbție se va considera cazul cel mai simplu al unei soluții care conține o singură specie care poate absorbi lumina.

În cuva cu grosimea  $l$  a unui spectrometru se introduce soluția de analizat. Un fascicul îngust monocromatic de lumină este dirijat spre cuvă. Radiația luminoasă de intensitate  $I_0$  va străbate stratul de soluția de analizat de grosime  $l$  urmând o direcție perpendiculară pe pereții cuvei. O parte a radiației este absorbită de soluție, astfel încât intensitatea  $I$  a radiației care părăsește cuva (radiația transmisă) va fi mai mică decât a radiației incidente  $I_0$ .

$$I_0 = I_a + I_r + I_t$$

Descreșterea intensității radiației care a străbătut soluția se măsoară ca raport între intensitatea radiației transmisă  $I$  și intensitatea radiației incidente  $I_0$  și se numește *transmitanță*  $T$ :

$$T = I / I_0$$

În practică se folosește mărimea  $A$  numită *absorbție optică* sau *absorbanță*, legată de transmitanță prin relația:

$$A = - \lg T$$

Deoarece în practică se folosesc același tip de cuve pentru o serie de analize,  $l_r$  va fi constantă și mică, putând fi neglijată.

$$I_0 = I_a + I_t \rightarrow I_a = I_0 - I_t$$

Absorbția luminii constă în micșorarea intensității luminii care trece prin soluția cercetată, fără modificarea lungimii de undă ( $\lambda$  luminii). După cum se vede din figura 2.11. mărimea absorbției scade odată cu creșterea grosimii stratului străbătut de radiația luminoasă. Acest fapt impune lucrul folosind cuve cu o anumită grosime specificată. S-a observat că în cazurile în care speciile absorbante sunt ioni sau molecule, mărimea absorbției este proporțională cu numărul acestor specii.

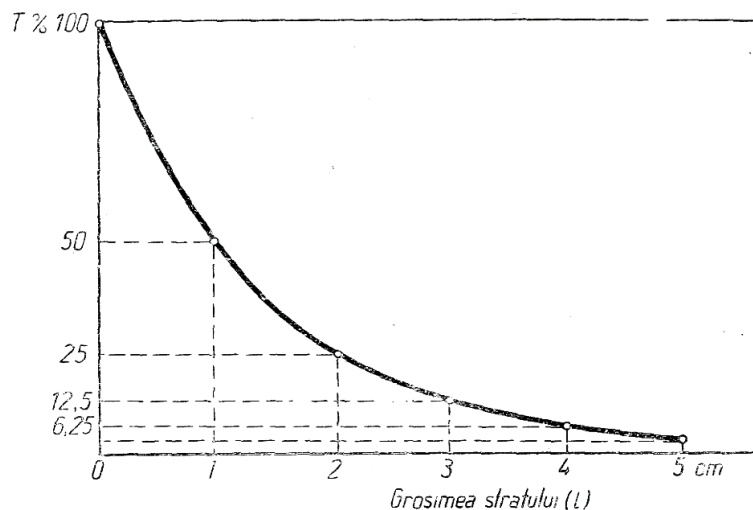


Fig. 2.11. Influența lungimii (grosimii) stratului de material absorbant asupra mărimii transmitanței.

Capacitatea de absorbție a unei soluții dă posibilitatea aprecierii concentrației substanței respective prin intermediul a două legi de bază:

**Intensitatea colorației este proporțională cu concentrația soluției.**

**Intensitatea colorației este proporțională cu grosimea stratului de soluție.**

Aceste legi ale absorbției luminii au fost studiate de Burguer, Lambert și Beer și se exprimă prin relația:

$$A = \lg I_0/I_t = a \cdot l$$

Unde:

A = coeficient de absorbție;

l = lungimea stratului de soluție

$$a = \varepsilon \cdot c$$

$\varepsilon$  = coeficient molar de absorbție; constantă caracteristică speciei chimice;

c = concentrația soluției, mol/l;

Transmitanța  $T = I_t / I_0$ , iar absorbanta  $A = -\log_{10} T$  rezultă că  $A = \varepsilon \cdot c \cdot l$ .

Extincția E (densitatea optică) se definește astfel:

$$E = \ln 1 / T = -\ln T$$

$$\ln T = 2,3 \lg T \text{ rezultă că } E = 2,3 A$$

$$A = \lg I_0/I_t = a \cdot l = \varepsilon \cdot c \cdot l$$

Relația stă la baza utilizării metodelor spectrometrice de absorbție în analiza cantitativă.

Această valoare este mai utilă decât transmitanța deoarece proiecția absorbției versus concentrație determină o linie dreaptă, absorbanta crescând odată cu creșterea concentrației (transmitanța scade odată cu creșterea concentrației de analit).

Pentru a utiliza un spectrofotometru este necesară stabilirea unei serii cunoscute de diluții a unor cantități cunoscute de solut. Una din acestea nu conține solut și este cunoscută ca "blank". Este utilizată pentru ajustarea instrumentului să citească 100% transmitanța pentru absorbanta 0. O valoare a transmitanței de 0% (absorbanta infinită) este stabilită prin plasarea unei bariere între sursa de lumină și fotocelulă. Toate celelalte măsurători sunt apoi efectuate prin simpla plasare a probelor în calea luminii. După înregistrarea absorbției pentru o serie de probe standard este efectuată o dreaptă absorbanta versus concentrație. Panta dreptei reprezintă coeficientul de extincție. Această valoare este o constantă și este utilizată pentru conversia oricărei absorbante măsurate în concentrația corespunzătoare ( $C = A/\varepsilon$ ). Un

spectrofotometru poate utiliza atât lumina vizibilă (de obicei având ca sursă de lumină o lampă cu tungsten/halogen), cât și lumina UV. Singura modificare necesară este înlocuirea tuburilor de sticlă cu cuvete de quartz (sticlă absoarbe lumina UV și nu este potrivită pentru un spectrofotometru UV).