



## Fotometrie

### Theoretische Grundlagen und praktische Messung

#### Inhalt

1.	Fotometrie und Farbigkeit	I00 - 1
2	Fotometrie - Messprinzip	I00 - 3
2.1	Lichtquellen	I00 - 3
2.2	Küvettenmaterialien	I00 - 4
2.3	Leuchtdioden	I00 - 4
2.4	Monochromatoren	I00 - 5
2.5	Detektoren	I00 - 8
2.5.1	Photoeffekt	I00 - 8
2.5.2	Photozelle	I00 - 9
2.5.3	Photomultiplier	I00 - 10
2.5.4	Photowiderstand	I00 - 10
2.5.5	Photodiode - Photoelement	I00 - 11
3	Aufnahme von Spektren - Spektrometer	I00 - 12
3.1	Einheiten in der Fotometrie	I00 - 13
4	Das Gesetz vom Lambert - Beer	I00 - 14
5	Literatur	I00 - 15

#### 1. Fotometrie und Farbigkeit

Die Fotometrie nutzt Licht zur Untersuchung von Stoffen. Nach Max Planck (1900) besteht Licht aus energiegeladenen Partikeln (Photon oder Lichtquantum - engl.: "wavicle" aus "wave" und "particle"), die sich als elektromagnetische Transversalwellen von ihrem Erregungszentrum aus in alle Richtungen ausbreiten. Der für das menschliche Auge sichtbare Bereich des Lichts umfasst nur einen sehr geringen Teil des elektromagnetischen Spektrums, er liegt etwa im Wellenlängenbereich von 400 (violett) - 760 nm (purpurrot).

##### Farbigkeit durch additive Farbmischung

Die Pikrinsäure  $(\text{NO}_2)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{OH}$  hat, in Wasser gelöst, für das Auge eine kräftig gelbe Farbe. Ein Blick auf das Extinktionsspektrum dieser Lösung zeigt jedoch, dass die Pikrinsäure besonders wenig violettes und blaues Licht (Bereich: 400-460 nm) durchlässt. Alle anderen Spektralfarben (grün, gelb, orange und rot) dagegen

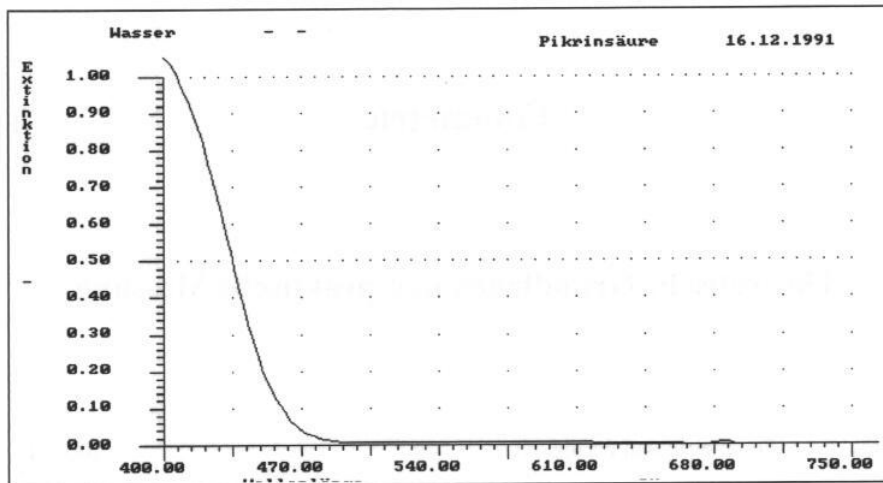


Abb. 1 VIS-Spektrum einer wässrigen Lösung von Pikrinsäure [6]

passieren die Lösung ungehindert. Aus dem weißen Licht wird also Violett und Blau herausgefiltert und die additive Farbmischung der Restfarben ergibt Gelb (Komplementärfarbe zu Blau). Die gelbe Farbe der Pikrinsäure entsteht also, weil die Komplementärfarbe Blau absorbiert wird.

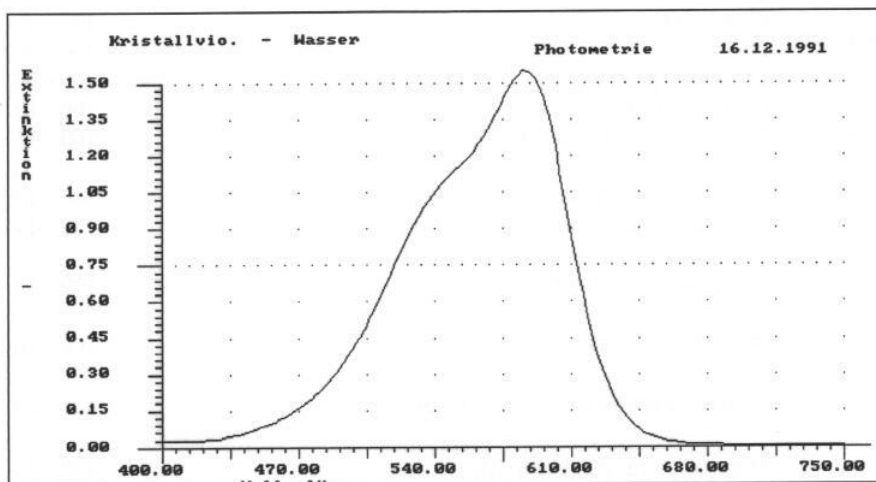


Abb. 2 VIS-Spektrum einer wässrigen Lösung von Kristallviolett [6]

Bei der Verbindung Kristallviolett entsteht die Farbe dadurch, dass besonders wenig Licht im Bereich um 580 nm (gelbgrün) durchgelassen wird. Die Addition der Restfarben liefert entsprechend die violette Farbe.

### Farbigkeit durch Filterwirkung

Vor allen Dingen bei speziellen Farbstoffen oder Gläsern spricht man von Filterfarbstoffen, wenn diese alle Farben des Spektralbereiches absorbieren und nur eine einzige Farbe durchlassen. Ein solcher Farbstoff, der nur Rot durchlässt, wirkt wie ein Rotfilter.

Die Farbe einer Verbindung kann also eine Komplementär- oder eine reine Spektralfarbe sein. Die Frage lässt sich nur durch die Analyse eines Extinktionsspektrums beantworten.

Leider wird dieser Text nicht farbig gedruckt, deshalb muss die nachfolgende Tabelle nochmal den Zusammenhang zwischen absorbierter Farbe und optischem Eindruck zeigen:

Absorbiertes Licht Wellenlänge (nm)	Filterfarbe (Spektralfarbe)	"Rest-Licht" Farbeindruck (Komplementärfarbe)
400 - 440	violett	gelbgrün
440 - 480	blau	gelb
480 - 490	grünblau	orange
490 - 500	blaugrün	rot
500 - 560	grün	purpur
560 - 580	gelbgrün	violett
580 - 595	gelb	blau
595 - 605	orange	grünblau
605 - 750	rot	blaugrün
750 - 760	purpur	grün

Den Theoretikern ist die Deutung des Auftretens von Farbe im Zusammenhang mit chemischer Struktur bisher nicht überzeugend gelungen.

## 2. Fotometrie - Messprinzip

Alle Photometer haben das gleiche Messprinzip

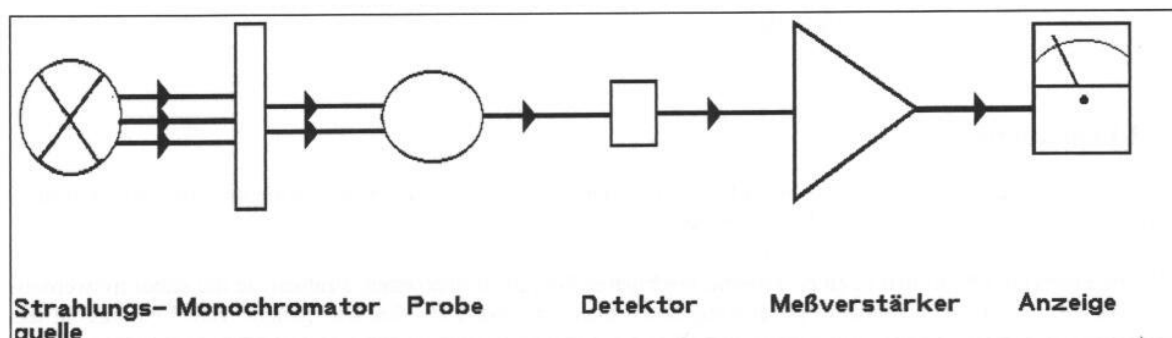


Abb. 3 Prinzipieller Aufbau eines Photometers [6]

### 2.1 Lichtquellen

Bei der Wahl der Lichtquelle muss man darauf achten, in welchem Spektralbereich man messen will.

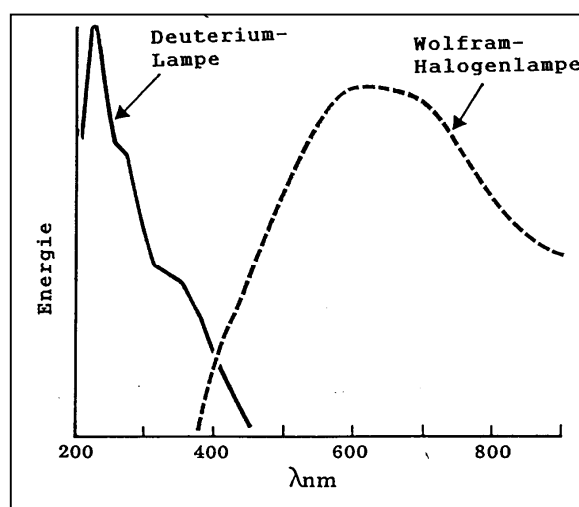


Abb. 4 Strahlungsenergie von Photometer-Lampen [10]



## 2.2 Küvettenmaterialien

Für die Kolben der Strahlungsquellen aber auch für Küvetten, Filtergläser etc. ist wichtig, ob sie für die beabsichtigte Strahlung durchlässig sind. Zu beachten ist, dass an beiden Seiten des sichtbaren Spektrums Glas wegen der Eigenabsorption nicht mehr brauchbar ist. In der Abbildung sind die UV-Durchlässigkeiten einiger Materialien eingezeichnet.

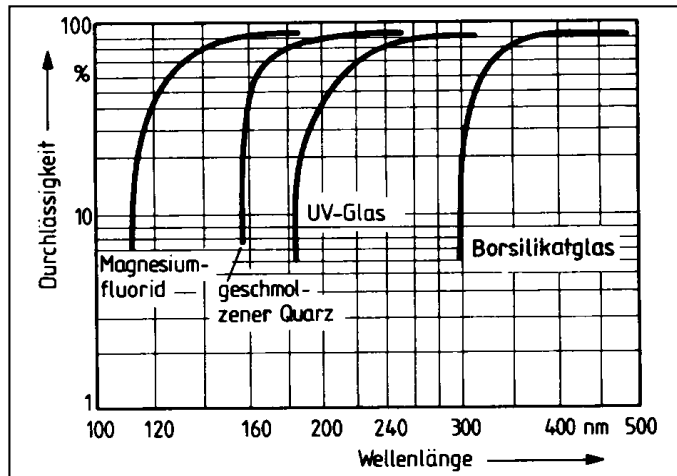


Abb. 5 Abhängigkeit der Durchlässigkeit einiger Materialien von der Wellenlänge [4]

## 2.3 Leuchtdioden

Als alternative Lichtquellen sind Leuchtdioden einsetzbar. Man spart den Monochromator (nächstes Kapitel). Allerdings sind die Bandbreiten sehr viel größer.

Grundlagen (siehe auch Kapitel Detektoren):

Wenn angeregte Elektronen in einen Zustand niedrigerer Energie zurückgehen, strahlen sie die dabei freiwerdende Energie in Form von Lichtenergie (Lichtquanten oder Photonen) ab. Bei Übergängen vom Leitungs- in das Valenzband entspricht die Photonenenergie dem Bandabstand zwischen Valenz- und Leitungsband. Um unter dieser Voraussetzung eine Lichtemission im Bereich des sichtbaren Lichts zu erzeugen, müssen allerdings andere Halbleiterwerkstoffe als Silizium verwendet werden. Die kontinuierliche Erzeugung von Überschussladungsträgern erfolgt durch den Betrieb von pn-Übergängen in Durchflussrichtung, wobei die Rekombination hinter der Energiebarriere erfolgt. Die dabei freiwerdende Energie wird bei Leucht- oder Lumineszenzdioden (LEDs, inkohärente Strahlung) und Halbleiterlasern (kohärente Strahlung) in Form von optischer Strahlung abgegeben, so dass diese Halbleiterbauelemente wirkungsvolle Lichtquellen darstellen. Durch Auswahl geeigneter Halbleiterwerkstoffe (vielfältige Möglichkeiten bieten dabei die Mischkristalle der Elemente Gallium-Arsen-Phosphor-Indium) lässt sich die Wellenlänge des Lichts - und damit die Farbe der Strahlung - beeinflussen.

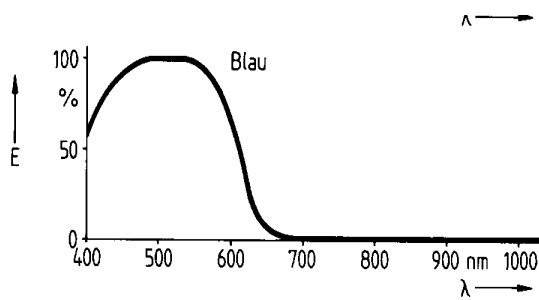


Abb. 6a) Spektrum einer blauen Leuchtdiode[4]

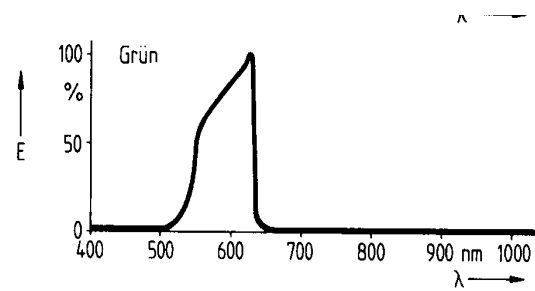


Abb. 6b) Spektrum einer grünen Leuchtdiode[4]

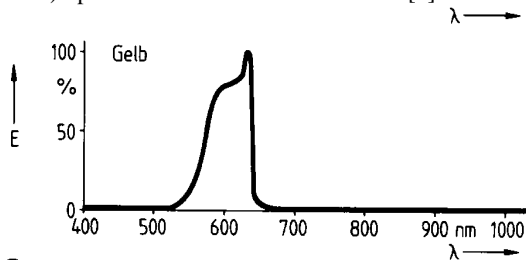


Abb. 6c) Spektrum einer gelben Leuchtdiode[4]

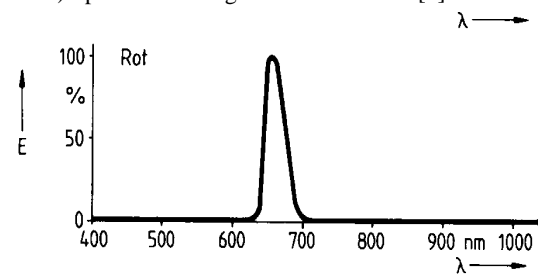


Abb. 6d) Spektrum einer roten Leuchtdiode[4]

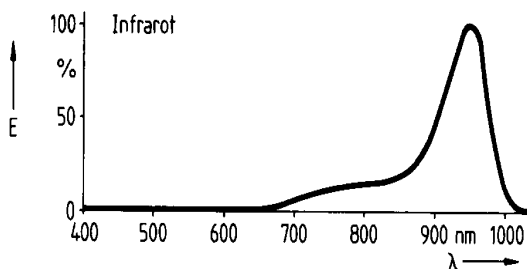


Abb. 6e) Spektrum einer Infrarot- Leuchtdiode[4]

## 2.4 Monochromatoren

Zur Durchführung spektralphotometrischer Messungen müssen möglichst schmale Wellenlängenbereiche der Strahlung ausgesondert werden. Zur Dispersion der Strahlung bedient man sich sogenannter Monochromatoren, wie Filter, Prismen oder Beugungsgitter. Die wichtigsten Kriterien eines Monochromators sind:

1. Wellenlänge
2. Transmission (im Maximum der selektierten Wellenlänge)
3. Bandbreite (Wellenlängenbereich, bei der die Transmission 50 % des maximalen Wertes erreicht)



Glas- und Kunststoff- Filter

Filterscheiben - eingefärbte Glas- oder Kunststoffscheiben - besitzen meist eine große Bandbreite, ca. > 15 nm, und eine Transmission von nur 5 - 20 % bei definierter Dicke.

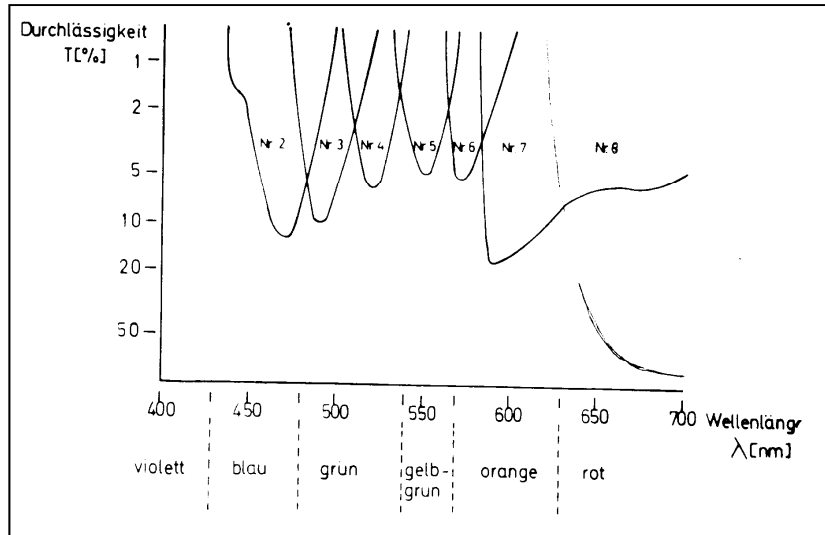


Abb. 7 Durchlässigkeitsbereiche des Folien- Filtersatzes zum WPA Kolorimeter EICOL [12]

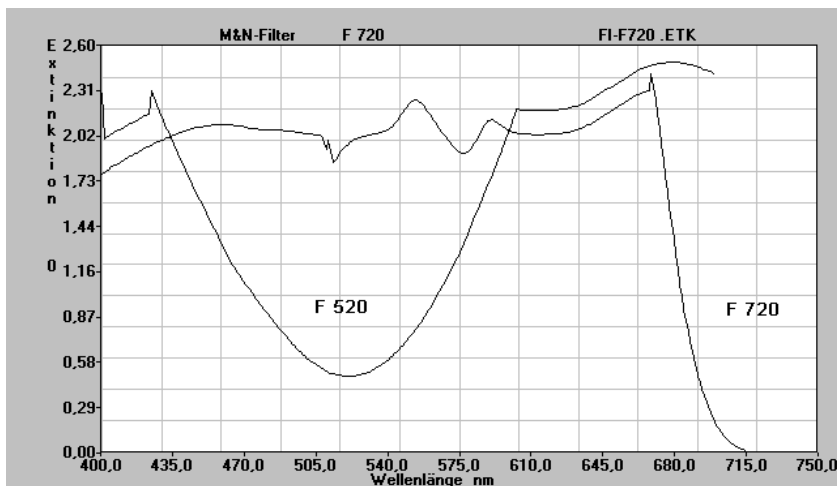


Abb. 8 Unterschiedliche Farbfilter der Fa. Macherey & Nagel (Typ F)

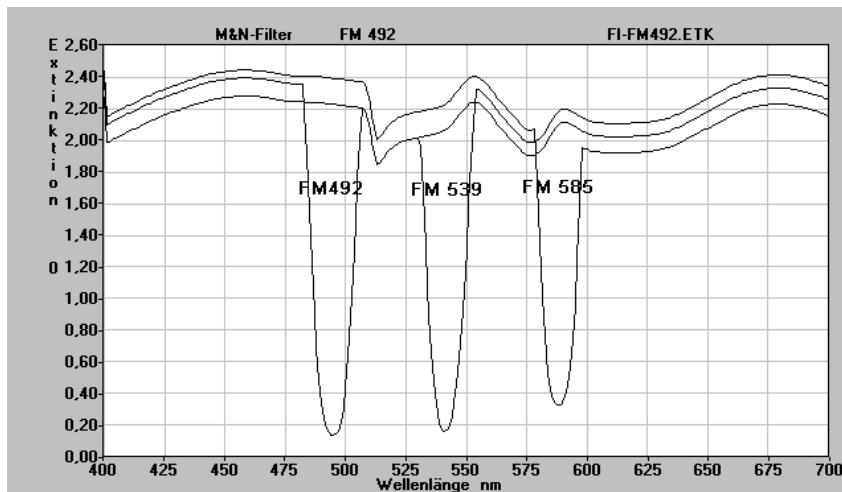


Abb. 9 Unterschiedliche Farbfilter der Fa. Macherey & Nagel (Typ FM)



### Interferenzfilter

Interferenzfilter sind Glasscheiben, die mit semitransparenten Schichten von Metallen und Dielektrika abwechselnd beschichtet werden. Einfache Interferenzfilter besitzen eine Bandbreite von ca. 10 nm und eine Transmission im Maximum von 40 - 60 %. Mehrschichten-Interferenzfilter, die aus einer größeren Anzahl Schichten mit niedrigem und hohem Brechungsindex aufgebaut sind, erreichen Bandbreiten von 1 nm und Transmissionen von 70 %.

### Kontinuierliche Transmissionsfilter

Bringt man eine gekrümmte Schicht eines Dielektrikums auf, so werden kontinuierliche Transmissionsfilter erhalten, bei denen man mittels einer beweglichen Blende die gewünschte Wellenlänge selektieren kann (Newton'sche Ringe).

### Prismen

Prismen nutzen die unterschiedliche Dispersion der Wellenlängen eines Spektrums zur Zerlegung. Ein Lichtstrahl, der das Prisma durchläuft, erfährt eine zweimalige Brechung. Die Ablenkung in der Richtung zur Basis ist um so größer, je größer der brechende Winkel und je höher die Brechungszahl des Glases ist. Die Brechungszahl  $n$  ist aber außerdem abhängig von der Farbe des verwendeten Lichtes. Sie ist für rotes Licht am kleinsten, für violette am größten. Ein polychromatischer Lichtstrahl wird somit beim Durchgang durch ein Prisma zerlegt. In einem Prismenmonochromator ist das Prisma drehbar gelagert, mit Hilfe eines Spaltes lässt sich die gewünschte Wellenlänge aus dem Spektrum isolieren. Die Transmission ist bei Prismen im allgemeinen größer als bei den nachfolgend beschriebenen Beugungsgittern.

### Gitter

Gitter bestehen aus einer großen Zahl paralleler Rillen, die z. B. auf einer polierten Oberfläche aufgebracht wurden. Einfallendes Licht wird an den Flächen zwischen den Rillen reflektiert, wobei in einigen Richtungen bestimmte Wellenlängen durch Interferenz verstärkt und andere ausgelöscht werden. Je größer die Zahl der Rillen, um so größer ist der Beugungswinkel und um so kleiner die Bandbreite, die besser als 0,5 nm sein kann. Allerdings dürfen die Rillenabstände nicht kleiner als die Lichtwellenlänge werden, da das Gitter dann nur noch als Spiegel wirkt (üblicherweise 590, 1180 oder 1770 Rillen pro mm).

In einem Monochromator der CZERNY-TURNER-Anordnung ist das Gitter vor zwei Hohlspiegeln drehbar gelagert, so dass Einfallswinkel und Beugungswinkel gleich sind.

Außer einer hohen Auflösung besteht der Vorteil eines Beugungsgitters darin, dass seine Dispersion über das Spektrum konstant bleibt und sich einfach lineare Wellenlängenskalen erstellen lassen.

An dieser Stelle sei noch auf ein besonderes Transmissionsgitter hingewiesen:

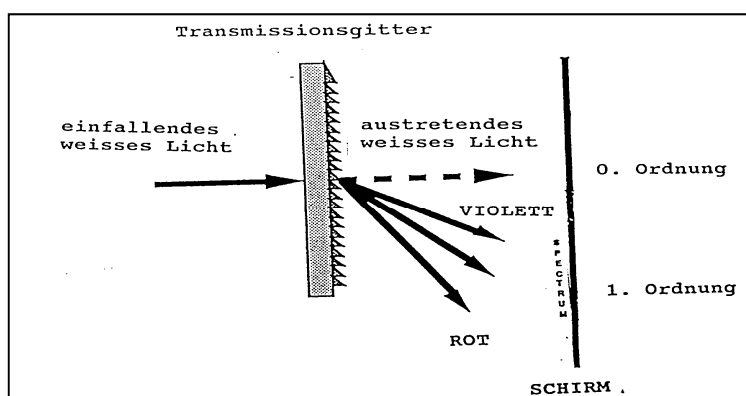


Abb. 10 Transmissionsgitter für Overheadprojektionen [10]

Es wird am Spiegel eines Overhead-Projektors befestigt und erzeugt eine Reihe von Spektren an beiden Seiten der optischen Achse. Die 0. Ordnung ist Licht, das ungebeugt durch das Gitter austritt und deshalb weiß ist. Das erste Spektrum (auf der rechten und linken Seite der 0. Ordnung) wird Spektrum der 1. Ordnung genannt. Weiter außen und bedeutend schwächer folgt das Spektrum 2. Ordnung.

Durchstrahlt man farbige Flüssigkeiten und Feststoffe, so werden die Farben des Spektrums selektiv absorbiert. Die Lage und Intensität dieser sog. "Absorptionsbande" ist charakteristisch für die Art und Konzentration des absorbierenden Stoffes. Durch den direkten Vergleich mit dem Referenzspektrum kann man ganz klar die Absorptionsbanden des Stoffes sehen.

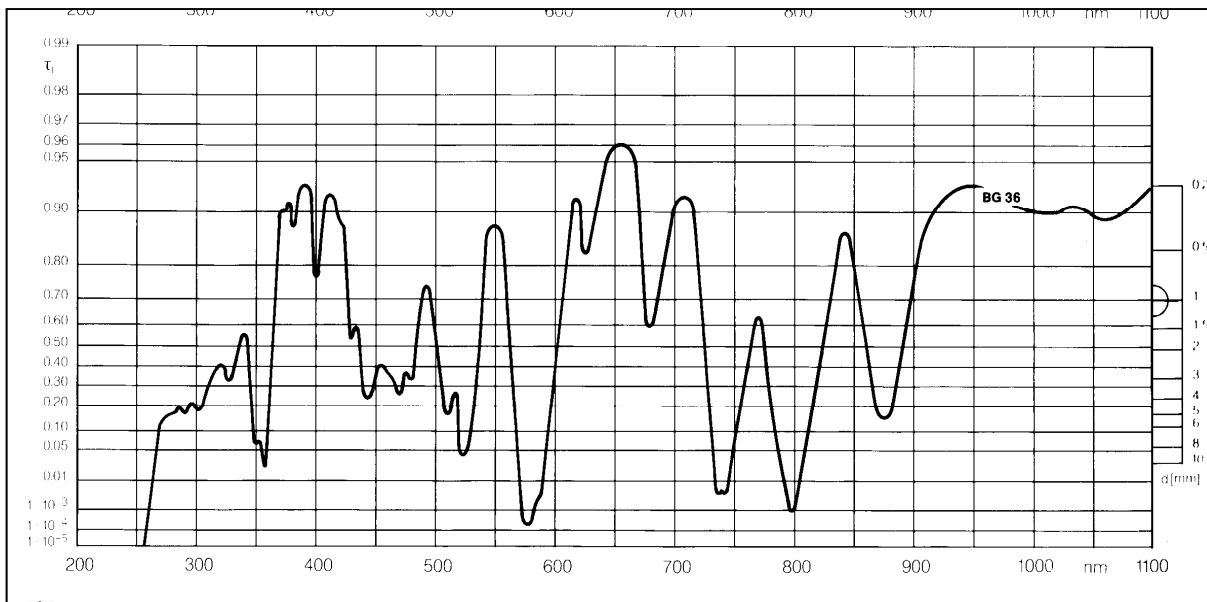


Abb. 11 Spektrum eines Filterglases BG36 (Fa. Schott) [13]

## 2.5 Detektoren

Als einfacher und bewährter Detektor kann das Auge angesehen werden. Viele Komparatoren arbeiten mit dem visuellen Farbvergleich. Bei den elektrischen Lichtrezeptoren wird die auftreffende elektromagnetische Strahlung zur Erzeugung eines elektrischen Signales ausgenutzt. Dieses kann ggf. beträchtlich verstärkt werden. Man unterscheidet Photoelemente, Photowiderstände und Photozellen.

### 2.5.1 Physikalische Grundlagen - Photoeffekt

Typisch für die Wirkung optischer Strahlung auf Werkstoffe ist, dass Elektronen energetisch angeregt werden, d.h. von einem Zustand niedrigerer Energie (z.B. im Valenzband) auf einen mit höherer Energie (z.B. im Leitungsband, oder sogar außerhalb des Werkstoffs) übergehen.

Legt man an einen geeigneten Festkörper eine elektrische Spannung, so fließt durch diesen ein elektrischer Strom. Wird nun der Festkörper gleichzeitig einer Bestrahlung durch Photonen ausgesetzt, erhöht sich seine elektrische Leitfähigkeit. Dieser Effekt und weitere physikalische Eigenschaften von optoelektronischen Aufnehmern, die auf dem fotoelektrischen Effekt beruhen, lässt sich übersichtlich mit dem Bändermodell erklären:

In Festkörpern mit kristallinem Aufbau, haben die an den chemischen Reaktionen beteiligten Elektronen der äußeren Elektronenschale eines Atoms eine bestimmte mittlere Energie. Sie reicht noch nicht aus, um den Gitterverband der Atome verlassen zu können. Man bezeichnet das Energieniveau der Valenzelektronen als Valenzband. Die zur Leitfähigkeit des Festkörpers beitragenden Elektronen können sich frei im Kristallgitter bewegen. Sie haben alle ein Energieniveau, das im Leitungsband liegt.

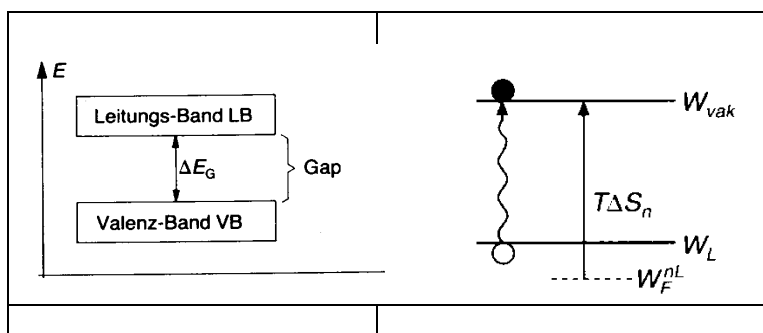


Abb. 12: Energieübergänge in Halbleitern [1]





1. Der äußere Foto-Effekt:

Die aus bestimmten metallischen Oberflächen durch Photonen herausgelösten Elektronen (Photo-Elektronen) werden durch ein äußeres elektrisches Feld von der Metalloberfläche abgesaugt und bilden einen äußeren elektrischen Strom.

2. Der innere Foto-Effekt:

- a) intrinsische Absorption: Die in halbleitenden Materialien durch Photonen ins Leitungsband gehobenen Elektronen verbleiben im Festkörper und tragen zu dessen elektrischer Leitfähigkeit bei. Dieser Effekt tritt schwach bei Metallen, aber besonders ausgeprägt bei Halbleitern auf.
- b) extrinsische Absorption Fotovoltaischer Effekt (Sperrschicht-Foto-Effekt): Treffen Photonen auf die Sperrschicht eines pn-Halbleiters, entstehen dort Ladungsträgerpaare. Es findet in der Sperrschicht eine Ladungsträgertrennung statt. Zwischen den beiden Seiten der Sperrschicht entsteht eine elektrische Spannung. Wird der Anordnung elektrische Leistung entnommen, wirkt sie als Batterie.

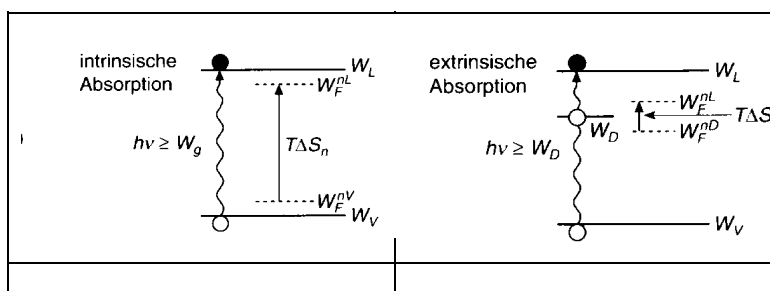


Abb. 13: Der innere Photoeffekt [1]

Die Elektroindustrie bietet ein breites Spektrum von passiven bzw. aktiven lichtempfindlichen Sensoren an. Auf den folgenden Seiten werden einige dieser Sensoren mit ihren wichtigsten Eigenschaften vorgestellt:

2.5.2 Die Fotozelle (heute nicht mehr so verbreitet)

Die Fotozelle besteht aus einem evakuierten Glaskolben mit einer hohlspiegelförmigen Fotokathode K und einer Anode A. In der unteren Abbildung ist der schematische Aufbau der Fotozelle, das Schaltprinzip und das Schaltzeichen dargestellt.

Physikalische Wirkungsweise: Wird die Fotokathode mit Photonen belichtet, deren Energie größer ist als die Ablöseenergie aus dem verwendeten Fotokathodenmaterial, so emittiert sie sogenannte Photoelektronen. Unter dem Einfluss einer zwischen Kathode und Anode angelegten elektrischen Gleichspannung fließt ein Elektronenstrom durch die Fotozelle und damit auch durch den angeschlossenen äußeren Stromkreis. Die Anodenspannung muß so groß sein, dass alle emittierten Elektronen von der Anode "abgesaugt" werden. Dann ist der Photoelektronenstrom unabhängig von der Spannung und nimmt linear mit der Beleuchtungsstärke zu.

Die Empfindlichkeit des Aufnehmers ist konstant und beträgt für Cäsium- oder Cäsium-Antimon-Kathoden etwa 0,001 µA/lx. Die Grenzfrequenz liegt bei etwa 1 GHz, da die Laufzeit zwischen Anode und Kathode bei entsprechender Bauweise sehr kurz ist. Mit diesem Aufnehmer lassen sich sehr schnelle Vorgänge erfassen.

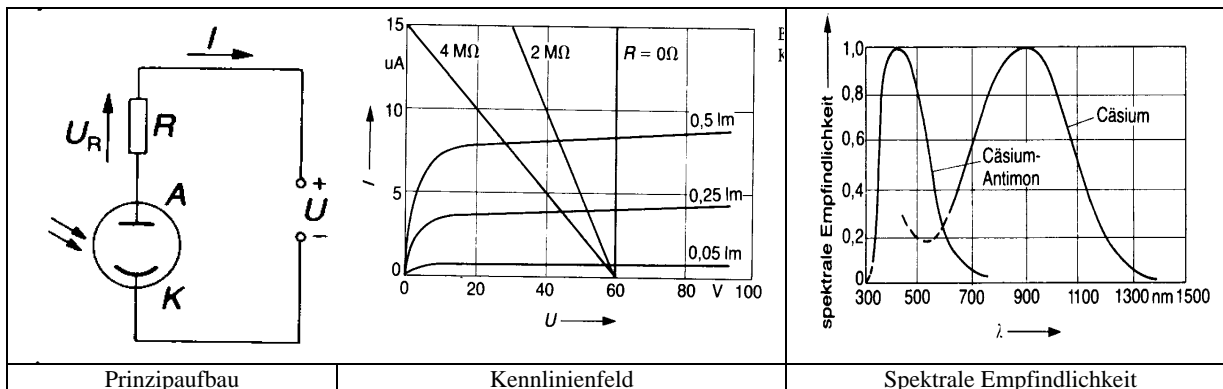


Abb. 14: Aufbau und Eigenschaften von Photozellen [1]

### 2.5.3 Photomultiplier (Sekundärelektronen-Vervielfacher)

Der Photomultiplier besteht aus einem evakuierten Glaskolben G, einer Anode A und mehreren Elektroden (Dynoden) D

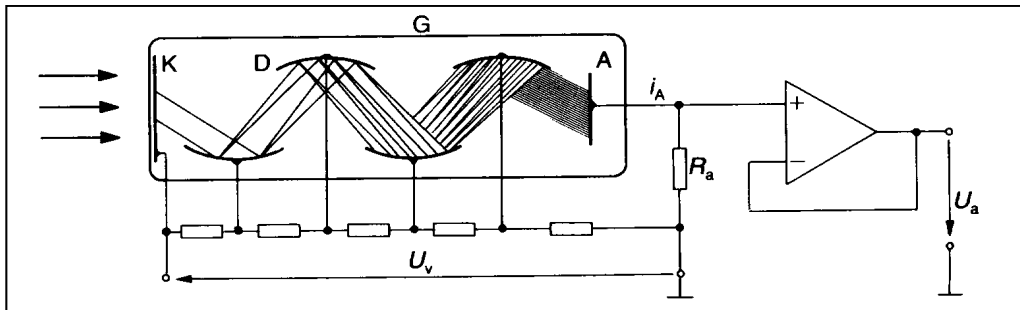


Abb. 15: Wirkungsweise eines Photomultipliers [1]

Physikalische Wirkungsweise: Die aus der Fotokathode durch Photoneneinfall emittierten sogenannten Fotoelektronen werden zur ersten Dynode beschleunigt und schlagen aus ihr bei ihrem Auftreffen sogenannte Sekundärelektronen. Dieser Vorgang wiederholt sich nun von Dynode zu Dynode. Jedes Primärelektron löst dabei im Mittel zwei Sekundärelektronen aus. Der so erzeugte Verstärkungsfaktor beträgt  $10^8$ . Mit diesem hochempfindlichen optoelektronischen Aufnehmer ist es möglich einzelne Photonen als elektrischen Impuls nachzuweisen. Die Grenzfrequenz von Fotomultipliern liegt bei ca. 1 GHz.

### 2.5.4 Der Fotowiderstand

Der Fotowiderstand ist ein sperrschichtfreies Halbleiterbauelement, dessen elektrischer Widerstand bei Beleuchtung abnimmt.

Physikalische Wirkungsweise: Die auf die Halbleiterschicht auftreffenden Photonen heben Elektronen aus dem Valenzband in das Leitungsband. Die Anhebung der Eigenleitfähigkeit ist als Widerstandsabnahme erkennbar (innerer Foto-Effekt). In der mittleren Abbildung ist die Widerstandsabnahme, eines Fotowiderstandes, mit der Beleuchtungsstärke dargestellt. Durch die Kamm - Elektrodenstruktur (Abb. links) wird eine relativ große

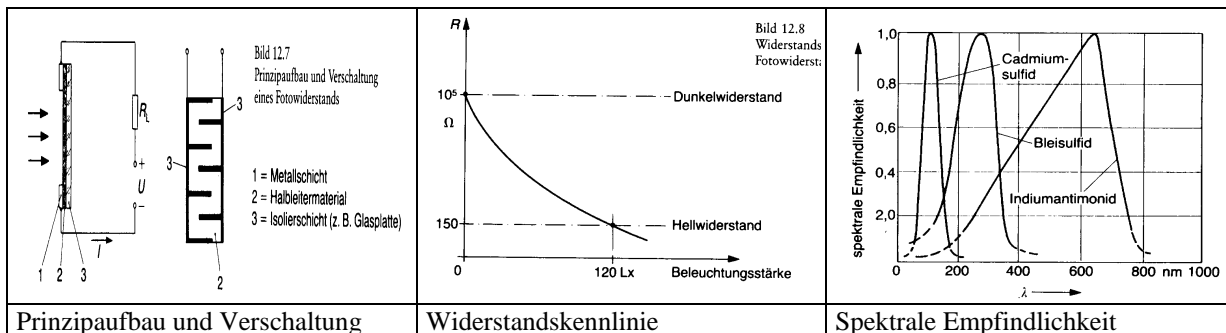


Abb. 16: Aufbau und Eigenschaften von Photowiderständen [1]

lichtempfindliche Oberfläche bei kleinem Elektrodenabstand erreicht. Dadurch können die Fotoelektronen vor einer Rekombination mit den positiven Fehlstellen über die Kamm - Elektroden abfließen. Die spektrale Empfindlichkeit der Fotowiderstände wird durch das lichtempfindliche Halbleitermaterial festgelegt.

Ein großer Nachteil des Fotowiderstands ist seine große messtechnische Trägheit. Die Widerstandsänderung folgt verzögert der Beleuchtungsstärkeänderung. Die Grenzfrequenz liegt dadurch bei etwa 100 bis 800 Hz. Der sogenannte Dunkelstrom des Fotowiderstandes rührt daher, dass in empfindlichen Fotohalbleitermaterialien einzelne energiereiche Elektronen auch ohne Lichteinfall das Gap (siehe Bändermodell) überwinden können. Ebenso können thermisch angeregte Elektronen bei sehr messempfindlichen Fotowiderständen das Gap überwinden. Fotowiderstände sind also auch temperaturempfindlich. Ein Vorteil des Fotowiderstands liegt darin, dass er auch ohne elektronische Zwischenschaltung direkt Minirelais für Steuerungsaufgaben schalten kann.

## 2.5.4 Fotodiode (Fototransistor) und Fotoelement

Fotodiode und Fotoelement sind identisch im Aufbau. Es hängt nur von der elektrischen Betriebsart ab, ob der Aufnehmer als Fotodiode oder Fotoelement arbeitet. Bei den verschiedenen elektrischen Betriebsarten werden unterschiedliche physikalische Erscheinungen genutzt.

Fällt Licht auf einen Halbleiterkristall, so werden Elektronen aus dem Valenz- ins Leitungsband gehoben; es entstehen freie Elektronen und Löcher, also positive und negative Ladungsträger. Fällt das Licht auf einen PN-Übergang, etwa bei einer Diode, so werden die Ladungsträger durch die Raumladungszone voneinander getrennt: Die Elektronen wandern in das N-Gebiet, die Löcher in das P-Gebiet ab. Dadurch entsteht eine elektrische Potentialdifferenz, die annähernd logarithmisch mit der Bestrahlungsstärke ansteigt und sich

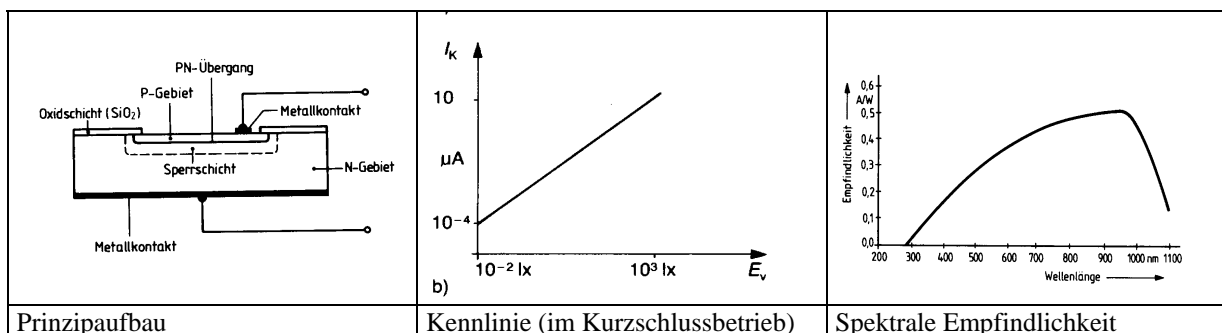


Abb. 17: Aufbau und Eigenschaften von Photodioden (Photoelementen) [1]

schließlich dem Sättigungswert von etwa 0,6 V nähert. Die Spannung ist unabhängig von der Diodenfläche. Schließt man die Diode kurz, dann fließt ein Strom, der proportional zur Bestrahlungsstärke und zur bestrahlten Fläche ist. Dieser Effekt lässt sich praktisch nutzen: zum einen zur Messung von Lichtintensitäten, zum anderen zur Erzeugung elektrischer Energie. Im ersteren Falle spricht man von einem Fotoelement, im letzteren von einer Solarzelle. Physikalisch gesehen ist beides das gleiche, nur die praktische Ausführung ist unterschiedlich, auf den jeweiligen Verwendungszweck hin optimiert.

Wird an die Diode eine Vorspannung in Sperrrichtung gelegt, dann fließt bei Dunkelheit kein Strom (abgesehen von einem minimalen Leckstrom). Fällt Licht in die Sperrschicht, dann ermöglichen die zusätzlich erzeugten Ladungsträger einen Stromfluss. Der Strom ist über 6...8 Größenordnungen hinweg proportional zur Beleuchtungsstärke. Auch dieser Weg wird vielfach zur Messung von Lichtintensitäten genutzt, in diesem Fall spricht man von einer Fotodiode. Physikalisch gesehen ist zwischen Fotoelement und Fotodiode kein Unterschied. Es sind immer beide Betriebsweisen möglich.

Beim Betrieb mit Vorspannung fließt durch die Diode immer ein geringer Leckstrom, der mit wachsender Spannung und wachsender Temperatur ansteigt. Dieser Leckstrom erzeugt ein Rauschen und setzt eine untere Grenze für die erfassbare Lichtintensität. Die diesem Rauschen entsprechende Lichtleistung wird "Noise Equivalent Power" (NEP) genannt, sie hängt von der erfassten Signalbandbreite ab. Beim Betrieb als Fotoelement gibt es keinen Leckstrom, daher ist das Rauschen niedriger, die Empfindlichkeit größer. Mit Vorspannung wird die Raumladungszone dicker, und es verkleinert sich die Kapazität; Anstiegs- und Abfallzeiten sind daher kürzer, also lassen sich höhere Frequenzen erfassen. In der Betriebsweise als Fotoelement ist die Reaktion dagegen vergleichsweise träge.



### 3. Aufnahme von Spektren - Das Spektrometer

Für die Aufnahme von UV/VIS- Spektren benutzt man normalerweise Zweistrahlgeräte. Aus Kostengründen sind in der Schule jedoch hauptsächlich Einstrahlgeräte eingesetzt. Das folgende Bild zeigt den Aufbau eines der in der Schule gebräuchlichsten Photometer des WPA S-105. (Es kann nicht im UV - Bereich arbeiten).

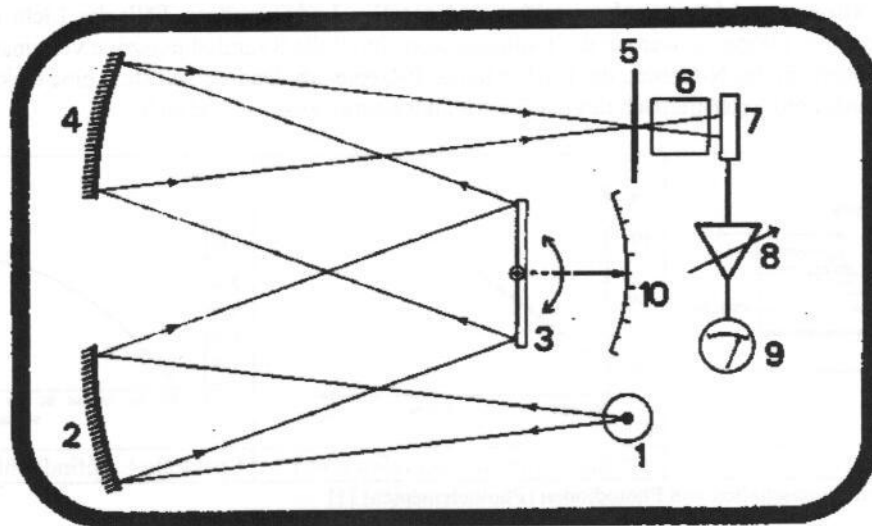


Abb. Aufbau des Photometer des WPA S-105

Als Lichtquelle für den UV-Bereich (190-400 nm) dient eine Deuteriumlampe, während für den VIS - Bereich (400-760 nm) eine Wolframfadlampe (1) benutzt wird. Dieses Licht wird durch den Aluminiumhohlspiegel (2) als paralleles Strahlenbündel auf das Beugungsgitter (3) geworfen. Als Monochromatoren können auch Prismen verwendet werden. Durch diese wird das Licht in seine Spektralfarben zerlegt. Ein zweiter Hohlspiegel (4) bündelt das Licht wieder, so dass es mittels einer Spaltblende (5) dann durch die Küvette (6) mit der Lösung der zu untersuchenden Substanz und auf die lichtempfindliche Zelle (7) trifft. Dort werden die Lichtstrahlen in elektrische Signale umgesetzt. Die Signale gelangen über einen Messverstärker (8) zur Anzeigeeinheit (9).

Welche Spektralfarbe jeweils durch die Küvette geleitet wird ist nur von der Winkelstellung des Gitters (3) abhängig und kann auf der Skala (10) gleich in nm (hier mit zugehöriger Farbe) abgelesen werden.

Bei einem Zweistrahlgerät wird der Probenstrahl immer mit dem Referenzstrahl verglichen. Der Vorteil besteht vor allem darin, dass der sogenannte "Nullabgleich" nach jeder neuen Wellenlängeneinstellung automatisch erfolgt und somit eine kontinuierliche Aufzeichnung des Spektrums möglich ist. Die Messsignale werden heute meist digital ausgegeben oder mit einem Schreiber aufgezeichnet. Für Messungen im UV-Bereich muss die gesamte Optik des Geräts und die Küvetten aus Quarzglas bestehen, da normales Glas UV-Licht absorbiert. Die Schichtdicke der Küvetten beträgt meistens 1 cm. Das Lösungsmittel, das bei Untersuchungen von organischen Verbindungen am häufigsten benutzt wird, ist Methanol.

#### Der Computer macht es möglich: Einstrahlphotometer werden "Pseudo-Zweistrahlergeräte"

Man kann mit einem (Einstrahl)- Photometer neuerer Bauart die Extinktionen des Vergleichswertes (Leerwertes) messen. Die "Basislinie" bleibt dabei im Rechner (manchmal sogar schon im Photometer) gespeichert. Bei der Aufnahme der farbigen Lösungen wird dann vom Computer der Messwert für jede einzelne Messwellenlänge mit dem entsprechend gespeicherten "Basislinienwert" umgerechnet und direkt angezeigt. Da nur einmal und nicht für jede Wellenlänge ein Nullabgleich gemacht wird, ist mit dieser Methode ein Auflösungsverlust verbunden.



### 3.1 Einheiten in der Fotometrie

**Transmission** ist der Anteil der Strahlung, der nicht absorbiert wird, also von der Probe durchgelassen wird.

$$\text{Transmissionsgrad } \tau = \frac{\text{durchgelassene Lichtenergie}}{\text{eingestrahle Lichtenergie}}$$

Angaben wird meist nicht der Transmissionsgrad  $\tau$  sondern die Transmission T in %.

$$T = \tau \cdot 100 \text{ (in \%)}$$

Gemessen wird dabei zweimal :

1. Referenzmessung (Vergleichsmessung oder Messung des Leerwertes) ist die Strahlungsintensität einer Vergleichsprobe (gleiche Bedingungen: Lichtquelle, Probenbehälter, Lösungsmittel, Strahlungsempfänger) Dieser Wert wird willkürlich gleich 1 gesetzt.

2. Wirkliche Messung: Sie erfolgt wie bei 1 nur zusätzlich mit dem zu untersuchenden Stoff. Der Transmissionsgrad bzw. die Transmission gibt ein Verhältnis aus Mess- und Vergleichsstrahl an

$$T = \frac{\text{Intensität(Meßstrahl)}}{\text{Intensität(Vergleichsstrahl)}} * 100 \text{ (in \%)}$$

Die Angabe der Transmission erfolgt in %. (0% Transmission bedeutet, die Strahlung wird vollständig absorbiert).

In manchen Büchern taucht für die Transmission auch der Begriff: "Durchlässigkeit D" auf

### Absorption

ist der Anteil der Strahlung, den der Stoff "zurückhält". Der Absorptionsgrad  $\alpha$  kann aus dem Transmissionsgrad berechnet werden.

$$\text{Absorptionsgrad } \alpha = \frac{\text{absorbierte Lichtenergie}}{\text{eingestrahle Lichtenergie}} = 1 - \tau$$

Wie bei der Transmission wird auch häufig die Absorption A in % angegeben.

$$A = \alpha * 100 \text{ (in \%)}$$

(0% Absorption bedeutet, die Strahlung wird nicht absorbiert. Sie passiert den Stoff ungehindert).

### Extinktion

(Auslöschung). Hier wird der negative (dekadische) Logarithmus des Transmissionsgrades angegeben.

$$\text{Extinktion } E = - \log \tau = - \log \frac{T}{100}$$

In manchen Lehrbüchern findet man für die Extinktion zur Verwirrung auch den Begriff "Absorption A".

### Konzentrationsbestimmung

Eine weitere recht große Bedeutung der Fotometrie liegt jedoch in der Möglichkeit, dass man den Gehalt einer Verbindung in einer Lösung bis in die Größenordnung von einigen Mikrogramm pro mL durch eine Absorptionsmessung bestimmen kann. Dies kann natürlich auch mit einem Spektralphotometer geschehen.

### Das Filterphotometer

Für Konzentrationsmessungen werden aber oft einfache und preiswertere Filterphotometer benutzt. Wenn die Filter im richtigen Bereich (meist im Absorptionsmaximum) liegen, so sind die Photometer sehr leistungsfähig.



#### 4. Das Gesetz von Lambert-Beer

Bei der Konzentrationsbestimmung bedient man sich am einfachsten eines graphischen Verfahrens unter Verwendung einer Eichkurve.

a) Wahl der Messwellenlänge (Filter)

Zunächst sucht man im Spektralbereich den Bereich mit der größten Extinktion, um mit möglichst kleinen Farbintensitäten noch eine Änderung des Messwertes zu bekommen. Bei den meisten Farbstoffen ist dies bei der entsprechenden Komplementärfarbe der Fall.

b) Herstellen einer Verdünnungsreihe

Dazu wird aus einer Lösung bekannter Konzentration (Stammlösung) durch Verdünnen mit dem Lösungsmittel eine Verdünnungsreihe hergestellt. Bei farblosen Lösungen gibt man ein Reagenz zur Farbentwicklung z.B. Saltzmann-Reagenz zur Nitrit - Bestimmung hinzu .

c) Messung der Transmission bzw. Extinktion und Zeichnen der Eichkurve

Dabei wird der Leerwert (Nullwert bei Extinktion bzw. 100%-Wert bei Transmission) mit dem reinen Lösungsmittel automatisch oder per Hand vorher eingestellt und die einzelnen Verdünnungen durchgemessen.

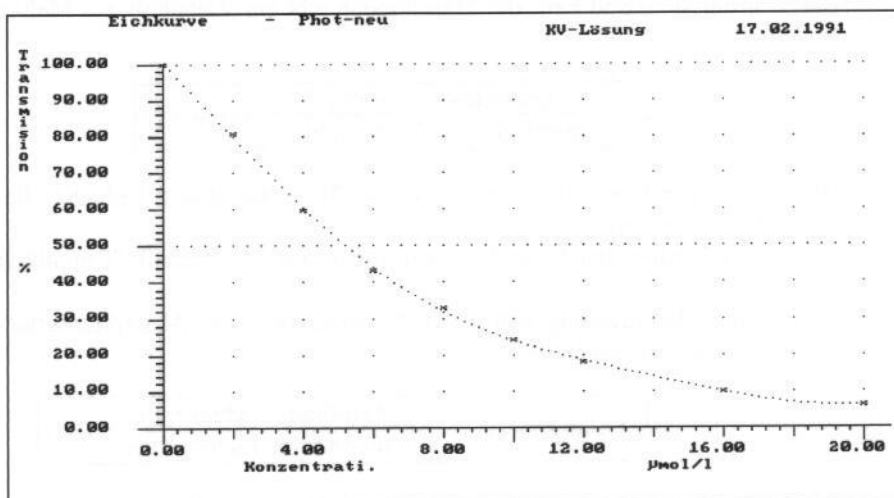


Abb. 19: Transmissions-Konzentrationskurve

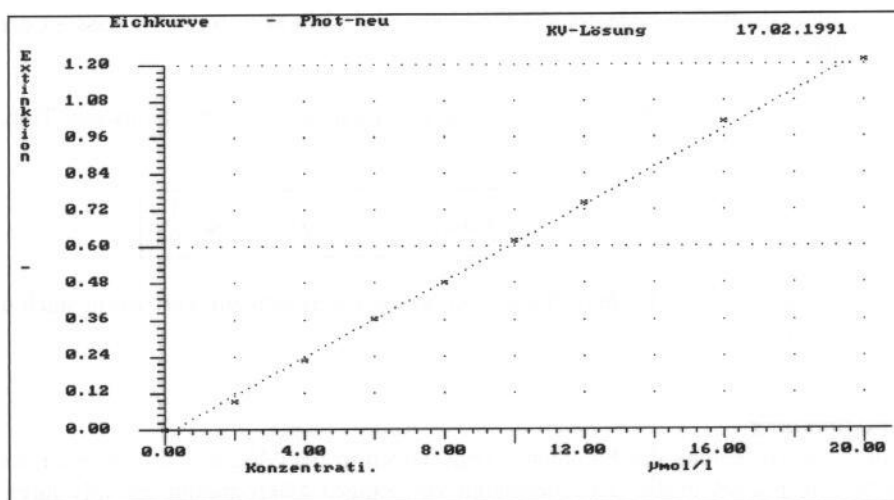


Abb. 20: Extinktions-Konzentrationskurve

Werden die Extinktions - Werte auf der Ordinate gegen die der Konzentrationen auf der Abszisse aufgetragen, so erhält man bei nicht zu hohen Konzentrationen eine Gerade. Diese gehorcht dem Gesetz von Lambert-Beer.

Das Lambert-Beer-Gesetz :  $E = \varepsilon \cdot c \cdot d$

$\varepsilon$  = der für die Lösung spezifische (molare) Extinktionskoeffizient (= Konstante, Einheit L/(mol · cm))



$d$  = ist die Schichtdicke der Küvette (meist = 1cm)

$c$  = Konzentration der Lösung (Einheit: mol/L)

Die Steigung ergibt bei der Schichtdicke 1 direkt den Extinktionskoeffizienten. Soll die Konzentration einer Analysenlösung bestimmt werden, so braucht man aus dem E-c-Diagramm zum gemessenen E-Wert nur die entsprechende Konzentration abzulesen.

#### Abweichungen von der Eichkurve

Die Linearität der Eichkurve hat Grenzen. Meist wird die Steigung flacher als theoretisch vorgesehen und zwar immer im Bereich der höheren Konzentrationen. Mit dem Programm UNI-MESS-Light ist es durch Umrechnung der Kalibrierkurve im Computer möglich, auch noch in solchen Bereichen zu arbeiten, in denen das Lambert-Beersche Gesetz nicht mehr streng gilt.

Der Rechner kann so auch bei Messung mit preiswerten Photometern direkt Konzentrationen anzeigen,

## 5. Literatur:

1. E.Schiessle, Sensortechnik und Meßwertaufnahme, Vogel Buchverlag, Würzburg 1992
2. H.Schaumburg, Einführung in die Werkstoffe der Elektrotechnik, B.G.Teubner Verlag, Stuttgart 1993
3. W.Richly, Meß- und Analyseverfahren, Vogel Buchverlag, Würzburg 1992
4. S.Wirsum, Das Sensor Kochbuch, IWT-Verlag, Bonn 1994
5. H.Lemme, Sensoren in der Praxis, Franzis Verlag, München 1990
6. Fotometrie und Grundlagen werden in den „Arbeitsmaterialien Band III: Spektroskopie“ des Arbeitskreises Computer im Chemieunterricht unter dem Kapitel UV/VIS-Spektroskopie ausführlich behandelt.
7. K.Ehlert, R.Engler, Fotometrie in Versuchen - Eigenauflage, Wuppertal 1980
8. Bukatsch/Glückner, Experimentelle Schulchemie, Bd. 4/I, Aulis Verlag, Köln 1977
9. K.S. Lau, K.H.Wong, S.K.Yeung und F.T.Chau, Fiber Optic Sensors in: JCE,70,S.336-338,(4/93)
10. G.Scheubeck, Fa. Phywe, Vortrag Photometrie in Schulversuchen, auf der 83. MNU-Hauptversammlung (1992)
11. V.Reuter, Meßwerterfassung im Script zur Vorbildungstagung 770 der GDCh, 1993
12. WPA, Gerätebeschreibung, Umwelt-Koffer, Walden LTD.
13. Fa. Schott, Optische Glasfilter, 6500 Mainz
14. WPA, Gerätebeschreibung, S105, Walden LTD.
15. Fa. Mettler, Prospekt der Phototrode
16. F. Kappenberg, Das CHEMOSKOP, in NIU Chemie 1995
17. K-H. Näser, Physik. chemische Meßmethoden, VEB Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1972
18. H.Bergmann, Physikalisch chemischer Wissensspeicher, VEB Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1975