

# 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	In der Schule vorhandene Photometer	I00 - 16
6	Neuere Zusatzgeräte und Chemikalien	I00 - 20
7	Materialien für den Unterricht	I00 - 23
8	Literatur	I00 - 23

### 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

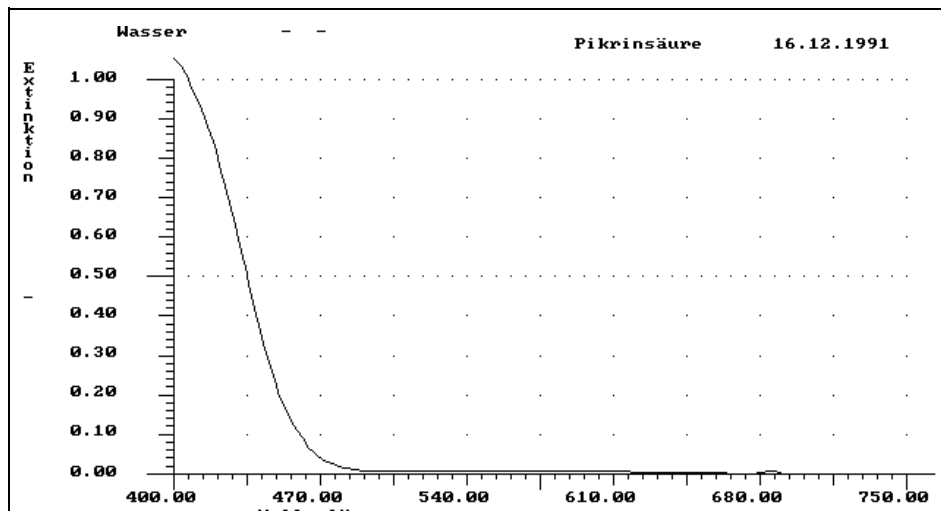


Abb. 1 VIS- Spektrum einer wässrigen Lösung von Pikrinsäure [6]

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.

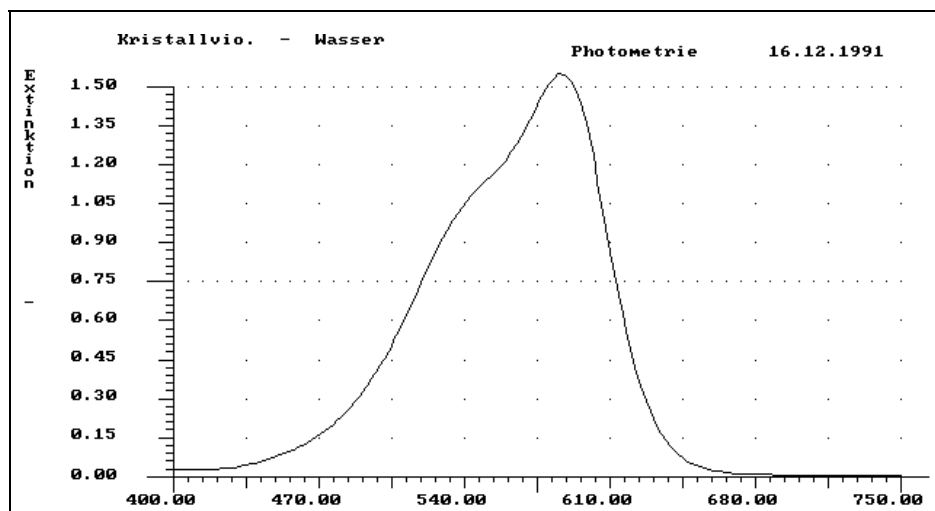


Abb. 2 VIS- Spektrum einer wässrigen Lösung von Kristallviolett [6]

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

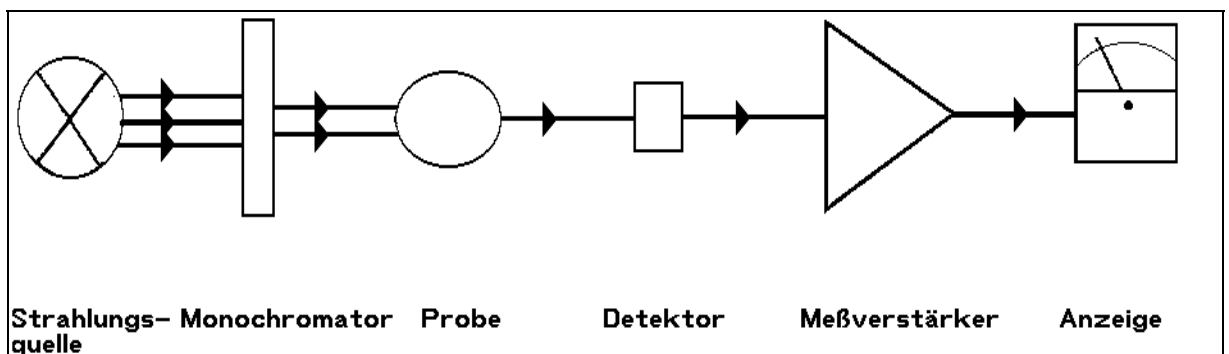


Abb. 3 Prinzipieller Aufbau eines Photometers [6]

### 2.1 Lichtquellen

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

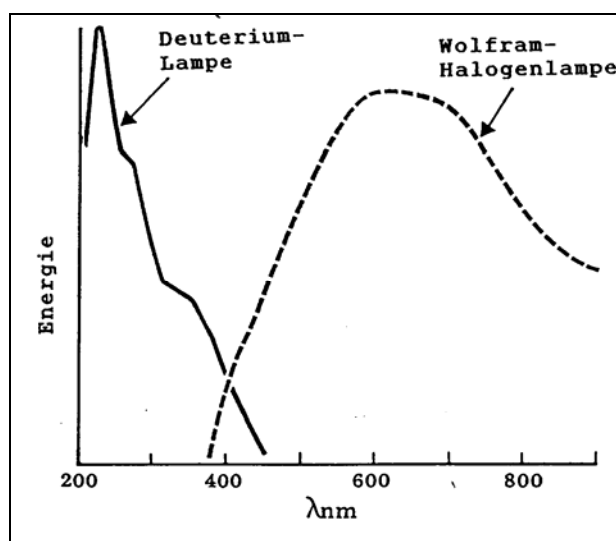


Abb. 4 Strahlungsenergie von Photometer-Lampen [10]

## 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.

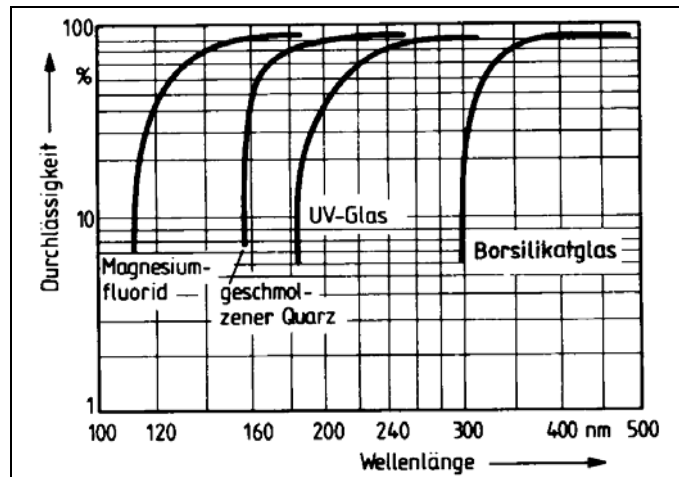


Abb. 5 Abhängigkeit der Durchlässigkeit einiger Materialien von der Wellenlänge [4]

## 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 Überschuldungsträgern 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.

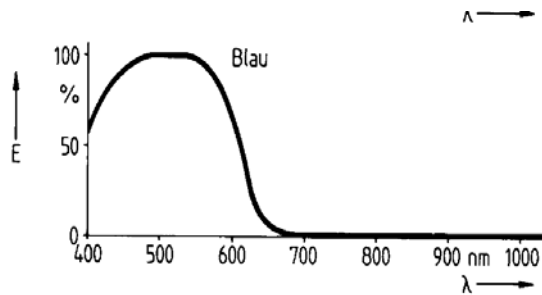


Abb. 6a) Spektrum einer blauen Leuchtdiode[4]

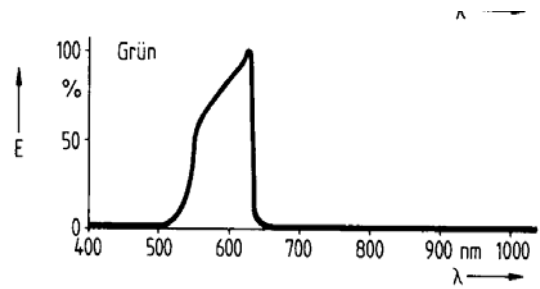


Abb. 6b) Spektrum einer grünen Leuchtdiode[4]

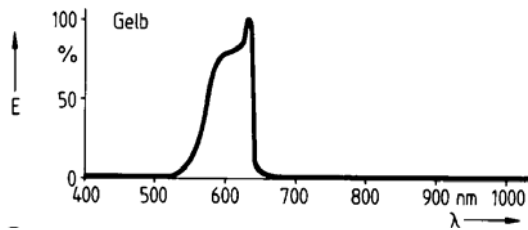


Abb. 6c) Spektrum einer gelben Leuchtdiode[4]

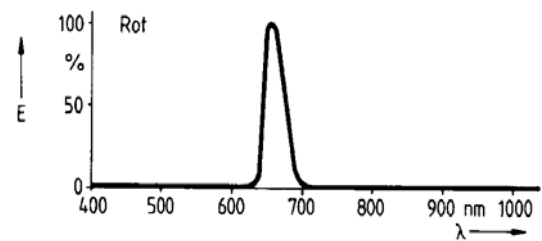


Abb. 6d) Spektrum einer roten Leuchtdiode[4]

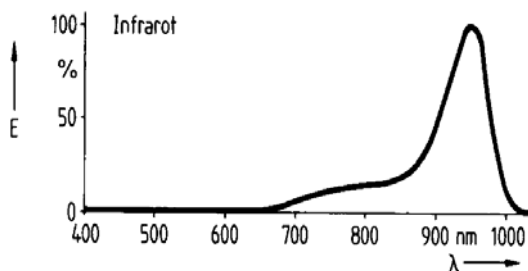


Abb. 6e) Spektrum einer Infrarot- Leuchtdiode[4]

## 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.

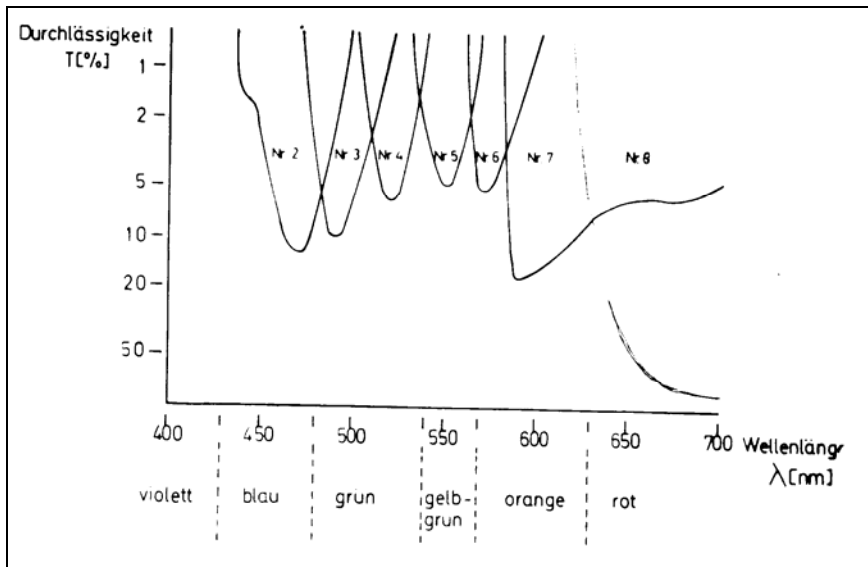


Abb. 7 Durchlässigkeitsbereiche des Folien- Filtersatzes zum WPA Kolorimeter EICOL [12]

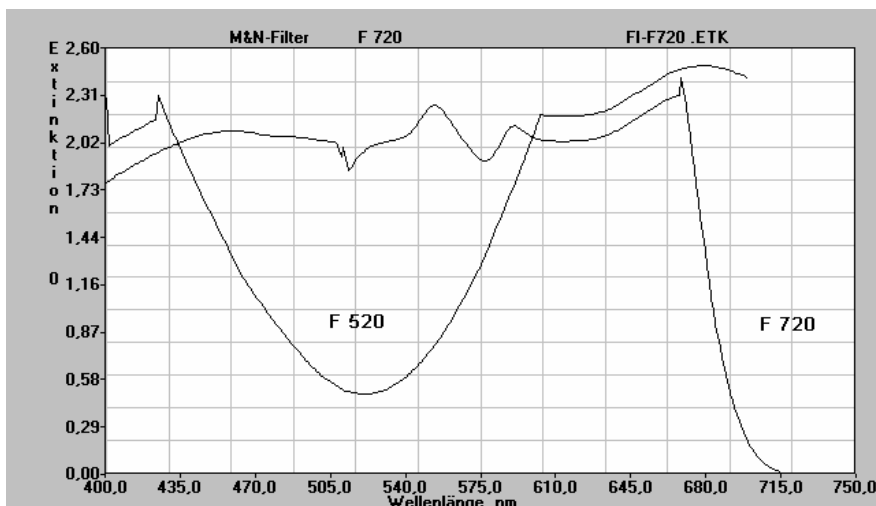


Abb. 8 Unterschiedliche Farbfilter der Fa. Macherey & Nagel (Typ F)

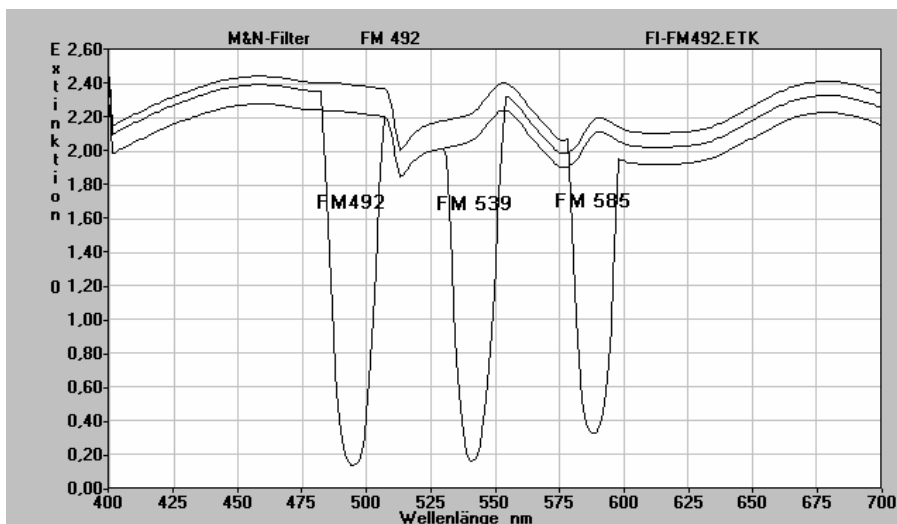


Abb. 9 Unterschiedliche Farbfilter der Fa. Macherey & Nagel (Typ FM)

### 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 violettes 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:

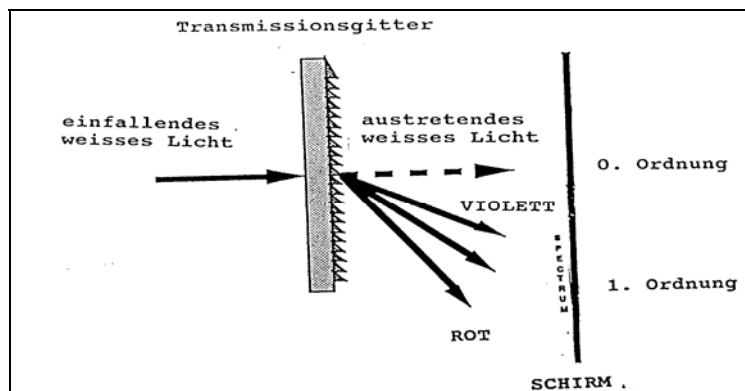


Abb. 10 Transmissionsgitter für Overheadprojektionen [10]

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.

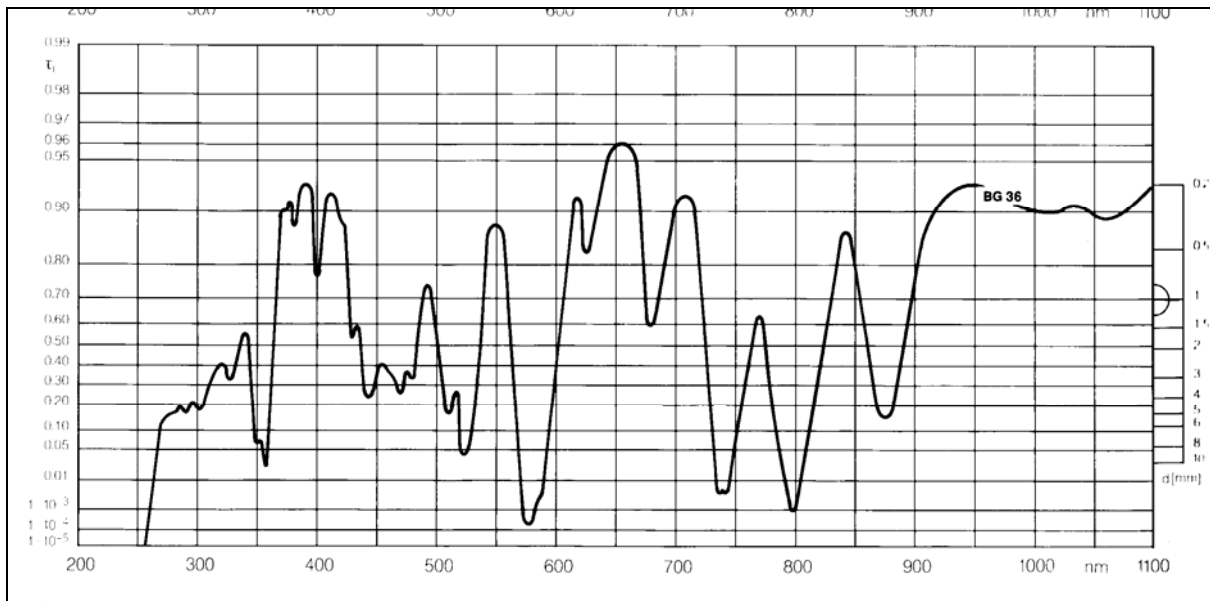


Abb. 11 Spektrum eines Filterglases BG36 (Fa. Schott) [13]

## 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.

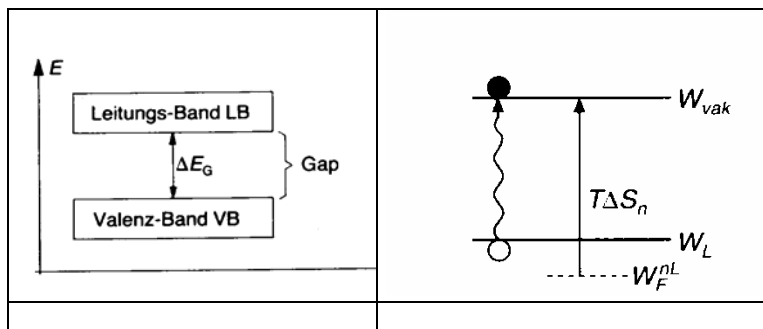


Abb. 12: Energieübergänge in Halbleitern [1]

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.

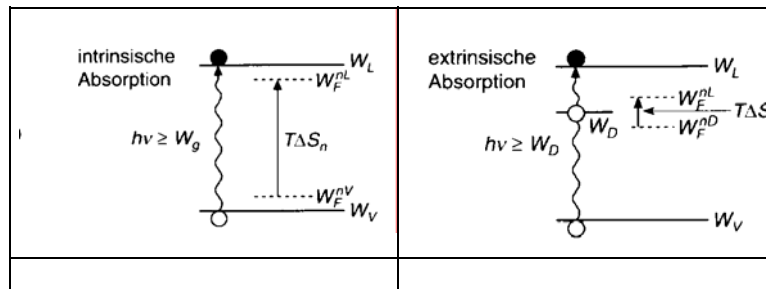


Abb. 13: Der innere Photoeffekt [1]

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  $0,001 \mu A/lx$ . 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.

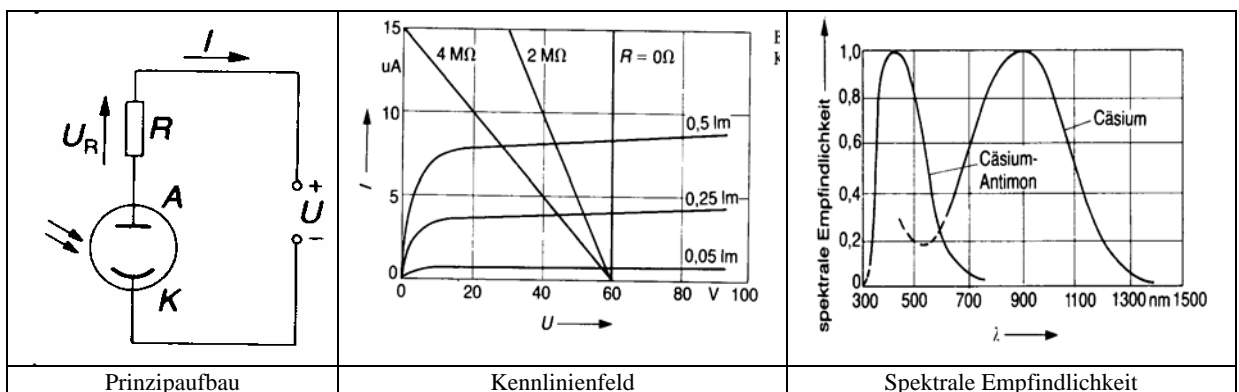


Abb. 14: Aufbau und Eigenschaften von Photozellen [1]

### 2.5.3 Photomultiplier (Sekundärelektronen-Vervielfacher)

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

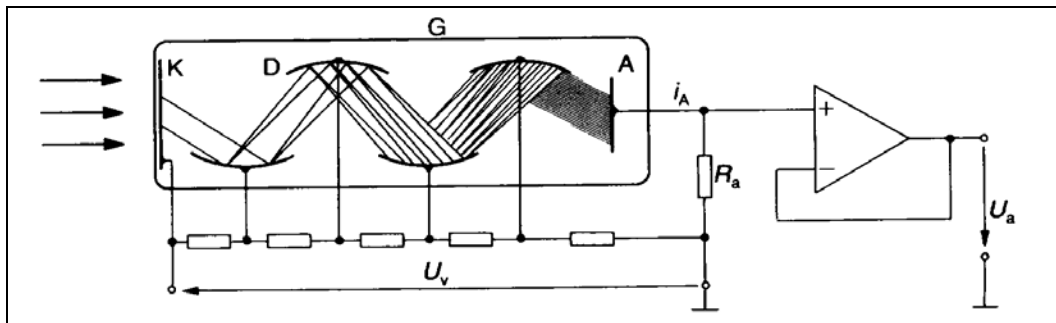


Abb. 15: Wirkungsweise eines Photomultipliers [1]

Physikalische Wirkungsweise: Die aus der Fotokatode 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

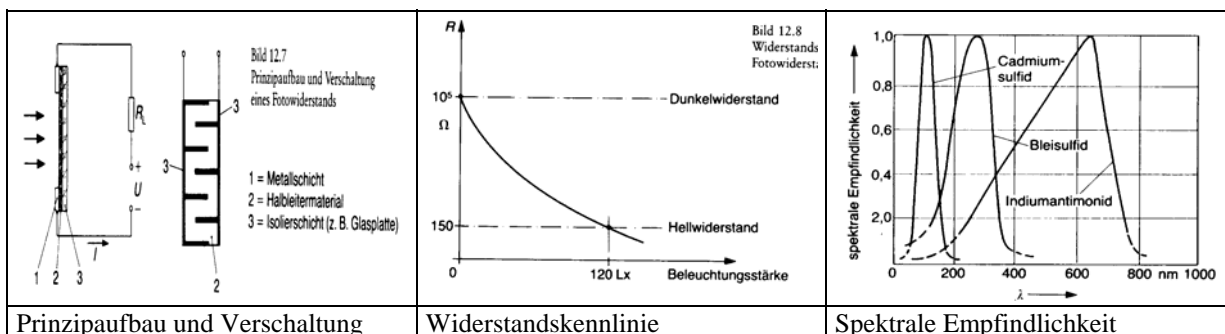


Abb. 16: Aufbau und Eigenschaften von Photowiderständen [1]

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

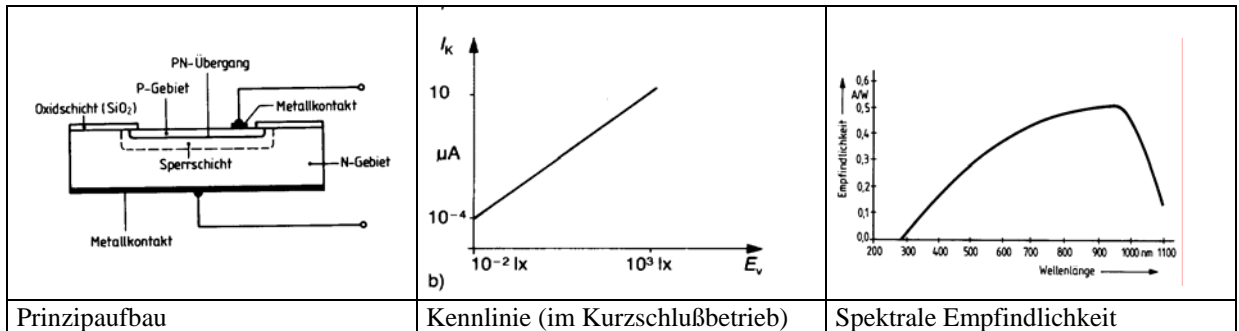


Abb. 17: Aufbau und Eigenschaften von Photodioden (Photoelementen) [1]

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 Sperrichtung 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).

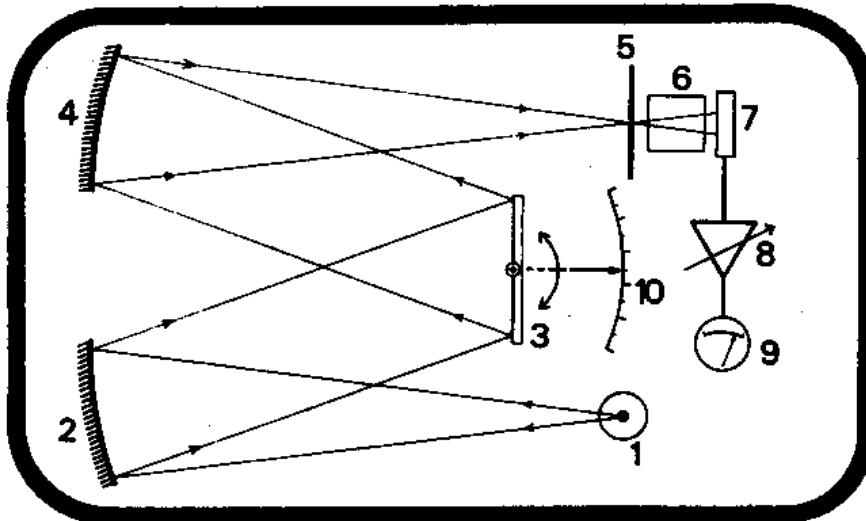


Abb. Aufbau des Photometer des WPA S-105

Als Lichtquelle für den UV-Bereich (190-400 nm) dient eine Deuteriumlampe, während für den VIS - Bereich (400-760 nm) eine Wolframfadenlampe (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.

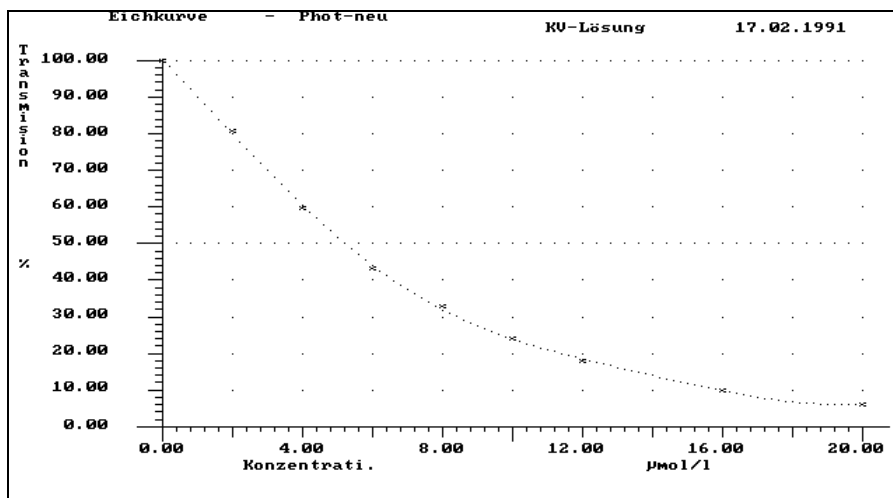


Abb. 19: Transmissions-Konzentrationskurve

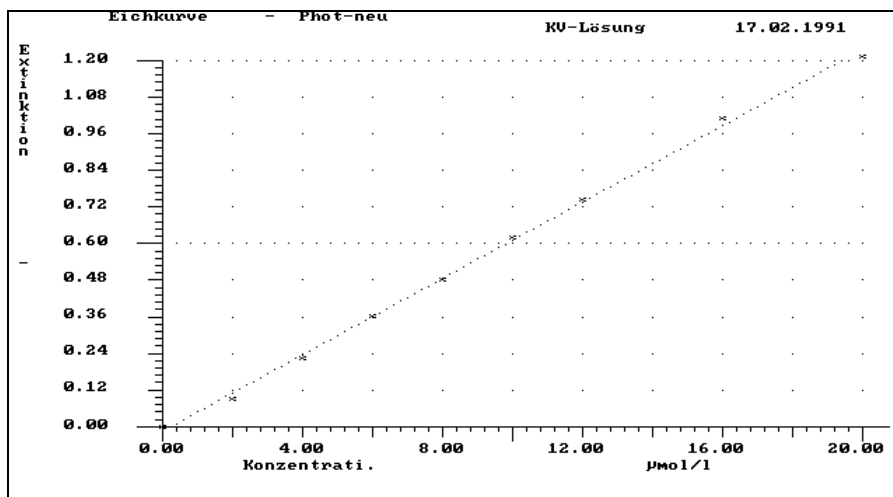


Abb. 20: Extinktions-Konzentrationskurve

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)

AK Computer Fotometrie	<b>Fotometrie Grundlagen</b>	<b>I 00</b> Seite 15 / 23
---------------------------	----------------------------------	------------------------------

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,

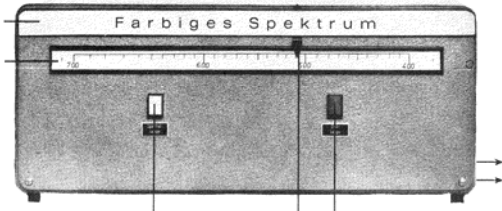
## 5. In der Schule vorhandene Photometer

Diese Aufstellung ist rein willkürlich - sicher gibt es noch viele weitere gute Geräte / Ideen etc. von anderen Herstellern / Firmen oder Privatpersonen. Auch die Reihenfolge ist völlig willkürlich. Ich bitte, Verbesserungen und Ergänzungen an meine Adresse zu schicken

### 1. Spektralphotometer

#### 1. Spektralphotometer (Fa Kind)

Schülerseite des Gerätes:

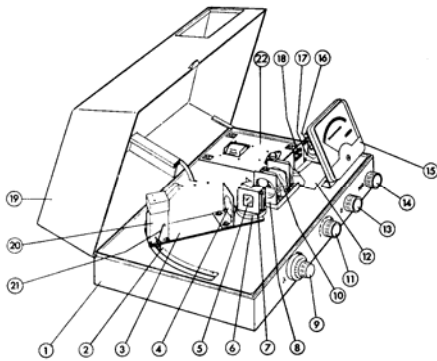


Spektralbereich:  
Spektrale Bandbreite:  
Monochromator: Interferenzverlaufsfilter  
Wellenlängeverschiebung: manuell  
Schreiberausgang:  
Computerausgang: nein

?? DM

Besonderheiten: Didaktisch sehr interessant  
nicht mehr lieferbar ?

#### 2. Phywe Spektralphotometer ED204



Spektralbereich: 400 - 850 nm  
Spektrale Bandbreite: ???  
Monochromator: Prisma  
Wellenlängeverschiebung: per Hand  
Schreiberausgang: 0- 10 V  
Computerausgang: nein

??? DM

Besonderheiten:  
Schüler können die Farben und die Entstehung des Spektrums gut verfolgen.

nicht mehr lieferbar

#### 3. Milton Roy Spektronic 20 (früher Fa. Beckmann)



Spektralbereich: 340 -600 nm  
Spektrale Bandbreite:  
Monochromator: ??  
Wellenlängeverschiebung: manuell / evtl. Grillmotor  
Schreiberausgang: 0 - 2 V  
Computerausgang: nein

ca. 3.500 ,--DM

Besonderheiten: Eines der wichtigsten professionellen Geräte in den USA

#### 4. Spektralphotometer WPA S015



Spektralbereich: 380 - 920 nm  
Spektrale Bandbreite: 6 nm  
Monochromator: Gitter  
Wellenlängeverschiebung: Hand/ Synchronmotor  
Schreiberausgang: 0 - 1 V  
Computerausgang: nein

ca. 4.000,00 DM

Besonderheiten: Zusammenhang zwischen Farbe und Wellenlänge wird deutlich. 100% Automatik, kein dauerndes Küvettenwechseln nötig.

#### 5. LKB -NOVASPEC II (auch. Fa. Büchi 900)





Spektralbereich: 325 - 900 nm  
 Spektrale Bandbreite: 6 nm  
 Monochromator: Gitter 1200 Linien/mm  
 Wellenlängevershub: Hand/ Computer  
 Schreiber Ausgang: 0 - 1 V  
 Computerausgang: RS232

ca. 5.000,00 DM

Besonderheiten: 100% Automatik, Basislinie wird im Photometer gespeichert.

6. LKB -ULTROSPEC III (auch. Fa. Büchi 901)

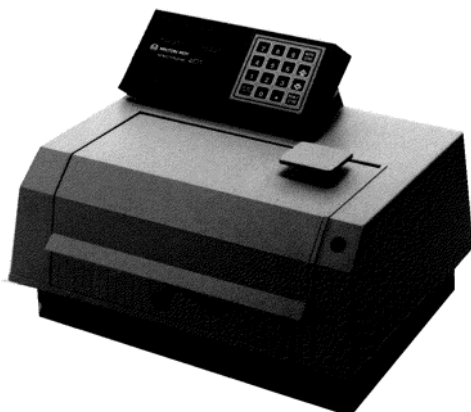


Spektralbereich: 200 - 900 nm  
 Spektrale Bandbreite: 5 nm  
 Monochromator: Gitter 1200 Linien/mm  
 Wellenlängevershub: Hand/ Computer  
 Schreiber Ausgang: 0 - 1 V  
 Computerausgang: RS232

ca. 10.000,00 DM

Besonderheiten: 100% Automatik, großer Küvettenraum für Wechsler etc.

7. Milton Roy MR 300/400 (früher Fa. Beckmann)

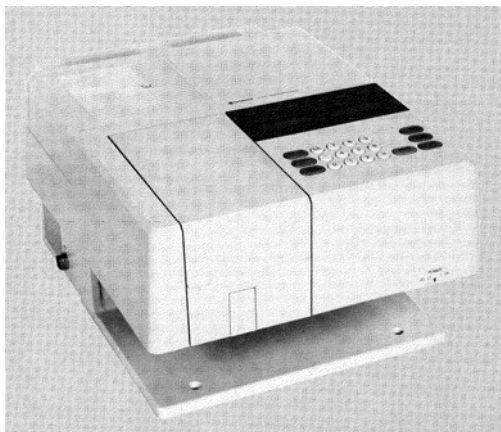


Spektralbereich: 325 - 900 nm  
 Spektrale Bandbreite: 8 nm  
 Monochromator: Gitter 1200 Linien/mm  
 Wellenlängevershub: Hand/ Computer  
 Schreiber Ausgang: 0 - 1 V  
 Computerausgang: RS232

ca. 6.000,00 DM

Besonderheiten: 100% Automatik, großer Küvettenraum für Wechsler etc.

8. HITACHI 1100

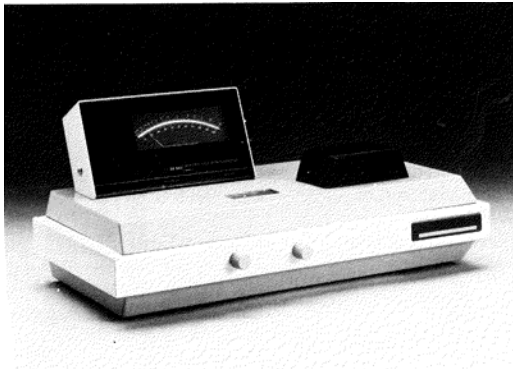


Spektralbereich: 200 - 900 nm  
 Spektrale Bandbreite: 5 nm  
 Monochromator: Gitter 1200 Linien/mm  
 Wellenlängevershub: Hand/ Computer  
 Schreiber Ausgang: 0 - 1 V  
 Computerausgang: RS232

ca. ?? DM

Besonderheiten: 100% Automatik, großer Küvettenraum für Wechsler etc.

9. Cecil 2343



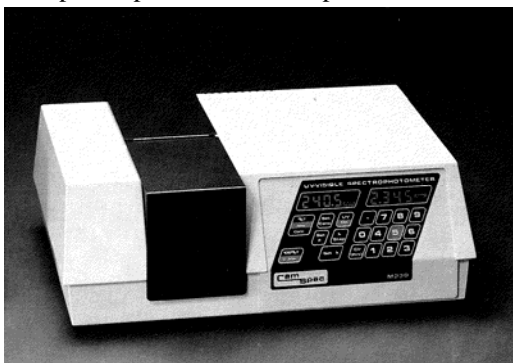
Spektralbereich: 325 - 750 nm  
 Spektrale Bandbreite: 10 nm  
 Monochromator: Gitter 1200 Linien/mm  
 Wellenlängenvorschub: Hand/ Grillmotor  
 Schreiberausgang: 0 - 1 V  
 Computerausgang: nein  
 ca. 4.000,00 DM  
 Besonderheiten:

### 10. Spektralphotometer (z.B. Phywe)



Spektralbereich: 325 - 750 nm  
 Spektrale Bandbreite: 7 nm  
 Monochromator: ??  
 Wellenlängenvorschub: Hand/ Grillmotor  
 Schreiberausgang: 0 - 1 V  
 Computerausgang: nein  
 ca. 4.000,00 DM  
 Besonderheiten:

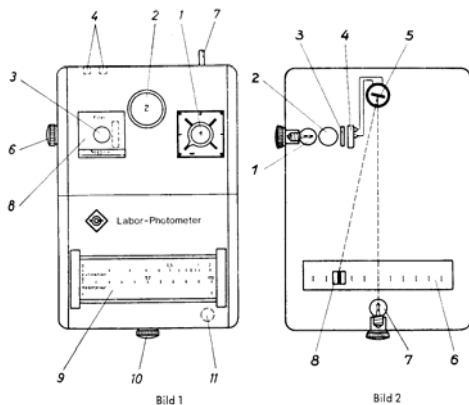
### 11. Spektralphotometer Camspec M330



Spektralbereich: 190 - 900 nm  
 Spektrale Bandbreite: 5 nm  
 Monochromator: Littrow-Gitter 1200 Linien/mm  
 Wellenlängenvorschub: Hand/ Computer  
 Schreiberausgang: 0 - 1 V  
 Computerausgang: RS232  
 ca. 10.000,00 DM  
 Besonderheiten: 100% Automatik, großer Küvettenraum für Wechsler etc., Wellenlängenscan automatisch

## 2. Filterphotometer

### 12. Laborphotometer (Medico) Fa. Dr. Lange



Filter:  
 Schreiberausgang: nein (nur für Galvanometer)  
 Computerausgang:  
 ca. 1.000,00 DM  
 Besonderheiten: Eines der ersten professionellen Filterphotometer in Deutschland. nicht mehr lieferbar

### 13. LP2W (Dr. Lange)



Filter: (nm)	440	535	620
	340	470	550
	412	500	588
	435	510	605

Schreiberausgang: ??  
 Computerausgang: RS232

ca. 2.000,00 DM

Besonderheiten: Für viele Analysen gespeicherte Meßkurven;  
 daher Gehalt ablesbar.

14. PF10 (Fa. Machery & Nagel)

**PF-10**



Filter: (nm)	380	535
	405	550
	470	588

Schreiberausgang: nein  
 Computerausgang: RS232

ca. 1.200,00 DM

Besonderheiten: Für viele Analysen gespeicherte Meßkurven  
 daher Gehalt ablesbar, tragbares Handgerät.

**3. Photometer mit Leuchtdioden**

15. LF200 (Fa. Windaus)



Leuchtdioden: (nm)	565	585	635
--------------------	-----	-----	-----

Schreiberausgang: nein  
 Computerausgang: nein - Ausgang für Datenlogger  
 ca. 600,00 DM

Besonderheiten: Tragbares Handmeßgerät.

16. LF204 (Fa. Windaus)

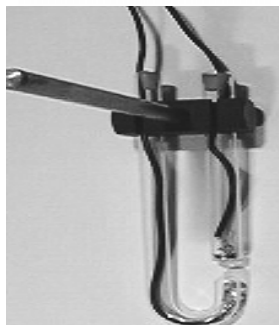


Leuchtdioden: (nm)	480	565	585	635
--------------------	-----	-----	-----	-----

Schreiberausgang: nein  
 Computerausgang: nein - Ausgang für Datenlogger  
 ca. 800,00 DM

Besonderheiten: Tragbares Handmeßgerät.

17. Low-Cost DUO-Photometer (Fa. Schreiberöder)



Leuchtdioden: (nm)  
480                      565                      585                      635

Schreiberausgang:        nein  
Computerausgang:        RS232

ca. 400,00 DM

Besonderheiten: Anschluß für externe Meßeinrichtung, daher  
als Tauchphotometer einsetzbar; auch mit Schreiberausgang,  
dann ohne RS232 lieferbar

### 18. Literaturstellen zum Selbstbau von Leuchtdioden -Photometern

1. W.W.Wendlandt, An Inexpensive LED Student Colorimeter, J.chem.Educ. 1976, 134
2. C.Tröger, Bau und Erprobung eines einfachen Photometers, PdN-Chemie 27(6), 154 ,1978
3. K.Hagenbuchner, Einfachen Photometer mit Digitalelektronik, PdN-Chemie 28(4), 90 ,1979
4. K.Hagenbuchner, Ein selbstgebautes Eichtzeit-VIS-Spektrophotometer, PdN-Chemie 28(4), 280 ,1983
- 5.G.Wrobel, H.Daniels Chemieexperimente mit dem Computer, S. 99, Dümmlers Verlag 1989
6. N.Just, Low-cost-Experimente Teil IV Das Photometer in der Zigarrenkiste, PdN-Chemie 39(1), 30, 1990
7. G.Moosburger, Bau eines demonstrationsphotometers, PdN-Biologie 42(3), 25, 1993
8. K.S. Lau, K.H.Wong, S.K.Yeung und F.T.Chau, Fiber Optic Sensors in: JCE,70,S.336-338,(4/93)
9. H. Sommerfeld, U.Hilgers, Kompakt-LED-Photometer, PdN-Chemie, Nr. 44(2),42, 1995  
(Die Autoren versenden Bauplan und Einzelheiten)

### 6. Neuere Zusatzgeräte und Chemikaliensätze zur Fotometrie

Eine Neuerung besteht darin, daß man Geräte benutzt, bei denen man z. B. zu wasseranalytischen Bestimmung nicht nur die Filterkombination kaufen kann, sondern schon in Küvetten abgefüllte Reagenziensätze, zu denen man nur noch die Probenlösung hinzufügen muß. Die Eichkurven sind vom Hersteller aufgenommen und in den im Gerät vorhandenen Mini-Computer eingespeichert. Man kann bei diesen Geräten den Gehalt einer Lösung dann meist direkt auf der Anzeige ablesen.

Außerdem gehen die Hersteller aus Gründen des Umweltschutzes immer mehr dazu über, benutzte Reagenzglasküvetten mit Inhalt zurückzunehmen und zu entsorgen.

### Die Phototrode

Die in der Sonde eingebaute Fotodiode (1) strahlt durch den Lichtleiter (2) moduliertes Licht aus, das die Probenflüssigkeit (3) durchläuft. Das vom Hohlspiegel (4) reflektierte Licht wird vom Detektor (5) in ein elektrisches Signal umgewandelt, verstärkt und über den Anschluss (6) einem Meßgerät zugeführt. Die Signalverstärkung kann mit dem Drehknopf (7) reguliert werden. Sonnenlicht und künstliche Beleuchtung haben keinen Einfluß auf die Messung, weil durch die hochfrequente Lichtmodulation Störungen durch externe Lichtquellen nahezu ausgeschaltet werden.

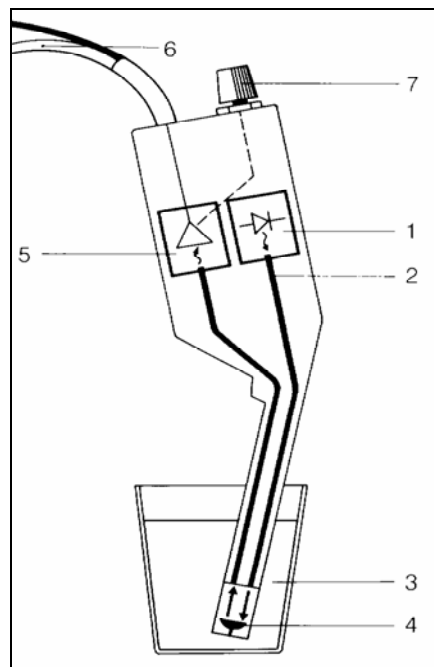


Abb. 21: Die Phototrode [15]

Fotoelektrische Sonden haben gegenüber Elektroden bei der Titration eine Reihe von Vorteilen:

- sie sind einfacher zu bedienen (kein Nachfüllen von Elektrolytlösung),
- ihre Lebensdauer ist länger (sie zerbrechen nicht),
- mit ihnen kann die klassische Titration auf Farbumschlag durchgeführt werden.

Sind Lichtquelle und Signalverarbeitung miniaturisiert in der Sonde integriert, vereinfacht das die Handhabung noch mehr und erhöht die Betriebssicherheit.

### Tauchphotometer

Mit Hilfe eines sogenannten „Tauchphotometers“ (frei nach K.S.Lau et al.) kann ebenfalls auch direkt im Demonstrationsgefäß die Transmissionsänderung messen. Im Gegensatz zu einem normalen Photometer, bei dem die Probe in das Gerät gestellt wird und der Experimentator die Flüssigkeit nicht mehr sehen kann, werden hier Strahlungsquelle und Strahlungsempfänger in die für alle sichtbare Lösung getaucht. Es handelt sich also um eine preiswerte Alternative zur Phototrode.

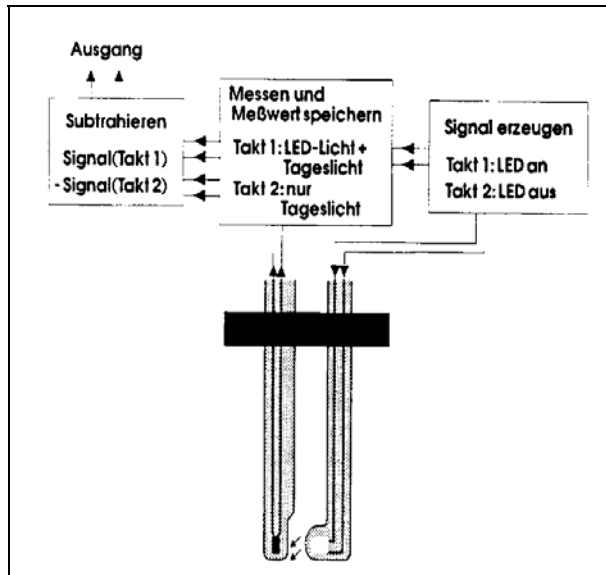


Abb. 22: Prinzip eines Tauchphotometers [16]

In der Abbildung erkennt man, wie eine in ein gebogenes Glasrohr eingelassene Leuchtdiode ihr Licht durch die Lösung auf einen ebenfalls durch ein Glasrohr geschützten Phototransistor wirft. Eine entsprechend trickreiche Elektronik sorgt dafür, daß einmal das Tageslicht und zum anderen die Summe aus Tageslicht und Licht der Leuchtdiode gemessen und daß das bei der Messung störende Tageslicht dann elektronisch subtrahiert wird (Chopper-Effekt).

#### Bau eines einfachen Photometers

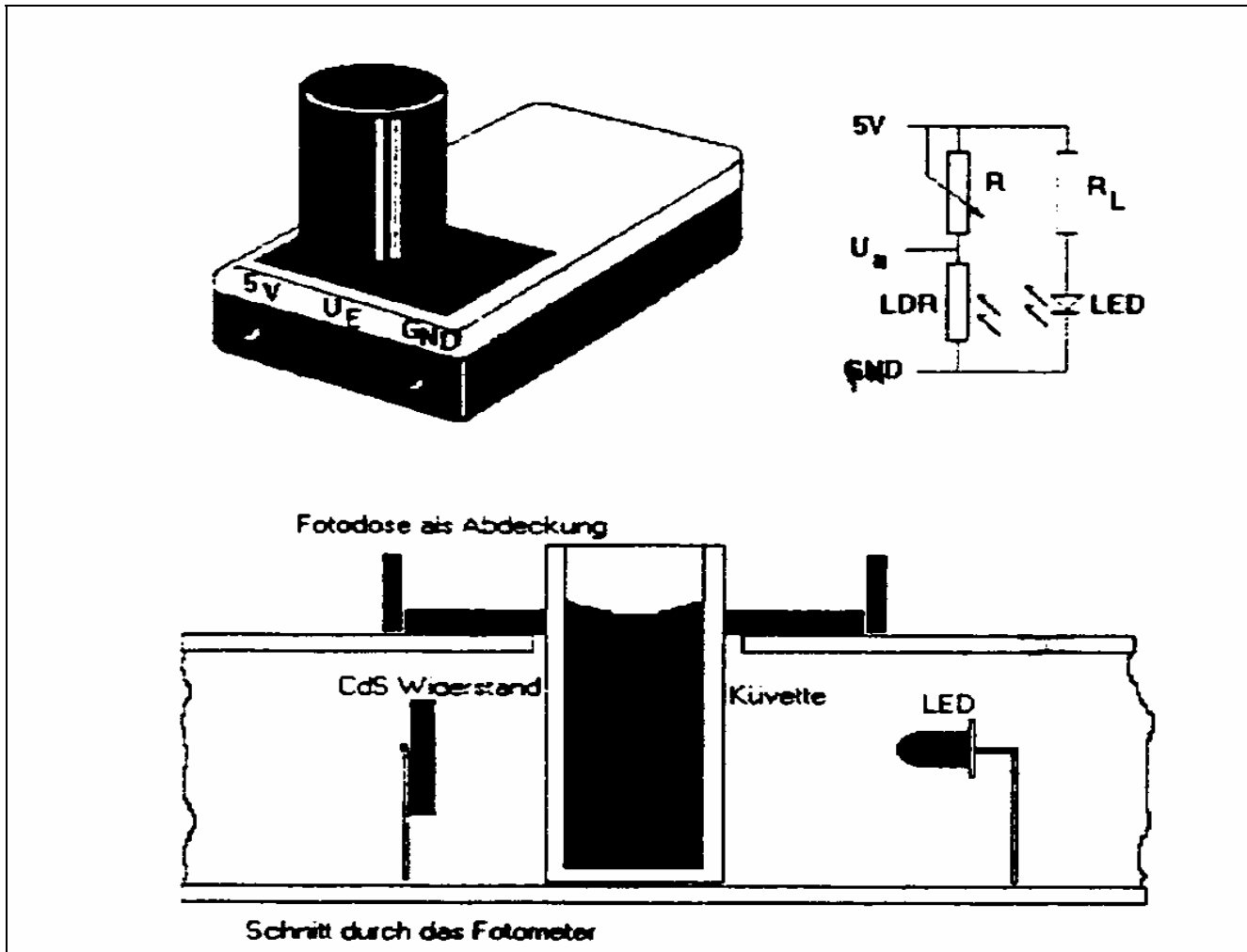


Abb. 23: Ein Selbstbau-Photometer [11]

AK Computer Fotometrie	<b>Fotometrie Grundlagen</b>	<b>I 00</b> Seite 24 / 23
---------------------------	----------------------------------	------------------------------

## 7. Materialien für den Unterricht

- Textbuch: Küppers, Farbe, Ursprung -Systematik-Anwendung, Callwey Verlag München 1972
- Video:(VHS) Methoden der analytischen Chemie, Teil 1 Spektroskopische Methoden,  
Nr.1, Energieinhalt elektromagnetischer Wellen (7 min 49 s) u.  
Nr. 2 Atomspektroskopie (11 min 57s)  
Fond der chemischen Industrie, Frankfurt
- Tageslichtprojektion:
- a) Folien für den Overheadprojektor  
Hagemann, Unterrichtstransparente für die Tageslicht-Projektion, serei Spektralphoto-  
metrie, Hagemann, Lehrmittelverlag, Düsseldorf
  - b) Experimental-Kit für den Overheadprojektor  
Educational Adsorbtion Spectra Kit, Milton Roy Company, Rochester, New York  
(erhältlich z.B. bei Fa. Phywe Göttingen)

## 8. 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



