

A szabad atomok fényelnyelése. Lambert-Beer törvény

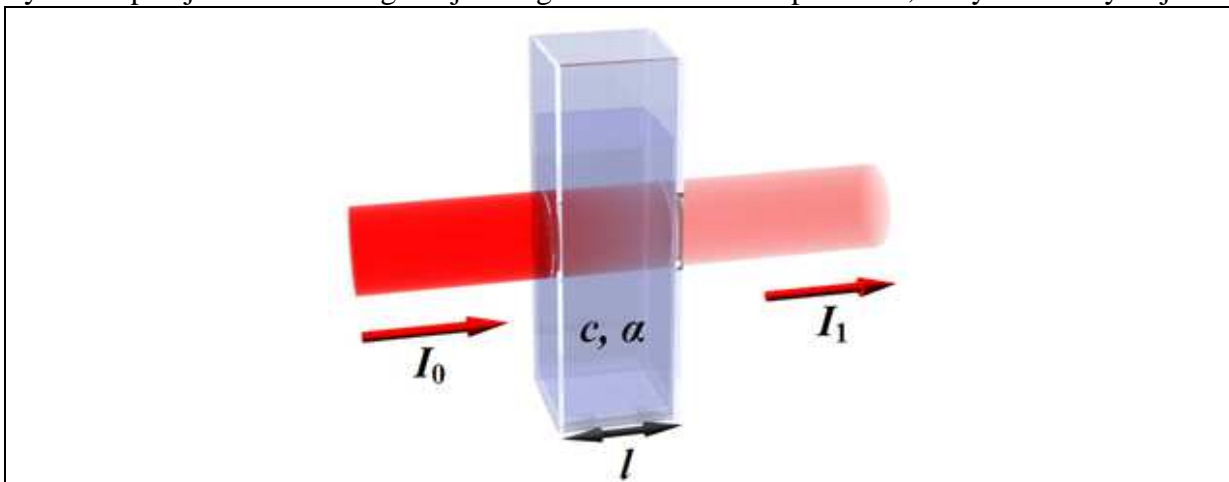
<http://www.tankonyvtar.hu/kemia/atomabszorpcios-080904-8>

[http://hu.wikipedia.org/wiki/Lambert Beer-törvény](http://hu.wikipedia.org/wiki/Lambert_Beer-torveny)

Története

A törvényt **Pierre Bouguer** ismerte fel 1729 előtt. Gyakran – tévesen – **Johann Heinrich Lambert**nek tulajdonítják, aki 1760-as „Photometria” című könyvében Bouguer „Essai d'Optique sur la Gradation de la Lumiere” (Claude Jombert, Paris, 1729) művére hivatkozott, és idézett is belőle. Jóval később, 1852-ben **August Beer** kiterjesztette az exponenciális abszorpciós törvényt, hogy az abszorpciós együttható tartalmazza az oldatok koncentrációját is.

A **Lambert–Beer-törvény** (nevezik **Bouguer–Lambert–Beer-törvénynek** is, de az irodalomban megtalálható a három név szinte minden variációja) egy optikai tapasztalati összefüggés, amely a fény abszorpciója és azon közeg tulajdonságai között teremt kapcsolatot, melyben a fény terjed.



1. ábra. Egy l vastagságú küvettán áthaladó fénysugár Lambert–Beer abszorpciós diagramja.

A törvény szerint logaritmikus összefüggés van a T transzmittancia (az anyagon áteső fény hányada) illetve az anyag α abszorpciós együtthatójának és a fény által az anyagban megtett l távolságnak (a fényút hosszának) a szorzata között. Az abszorpciós együttható felírható az elnyelő közeg ε moláris abszorpciós együtthatójának és az abszorbeáló részecskék c koncentrációjának szorzataként, vagy mint az abszorbens σ abszorpciós keresztmetszetének és N (részecske)sűrűségének szorzata.

Folyadékokra ezeket az összefüggéseket többnyire az alábbi alakban alkalmazzák:

$$T = \frac{I}{I_0} = 10^{-\alpha l} = 10^{-\varepsilon l c}$$

míg gázokra – különösen a fizikában, valamint a spektroszkópiában és spektrometriában – általában a következő formában használatos:

$$T = \frac{I}{I_0} = e^{-\alpha' l} = e^{-\sigma l N}$$

ahol I_0 és I rendre a beeső, illetve az anyagon áthaladt fény intenzitása vagy energiája.

Az abszorbancia és a transzmittancia közötti kapcsolat:

$$A = -\log_{10} \left(\frac{I}{I_0} \right) = -\log_{10} T,$$

melyet gázokra többnyire az alábbi módon definiálnak:

$$A' = -\ln\left(\frac{I}{I_0}\right)$$

A fentiek alapján az **abszorbancia** és a **koncentráció** között egyenes arányosság van:

$$A = \epsilon l c = \alpha l$$

és

$$A' = \sigma l N = \alpha' l$$

Vagyis, ha ismert az **optikai úthossz** és a **moláris abszorbancia** (vagy abszorpciós keresztmetszet), és **mérjük az abszorbanciát**, akkor az **anyag koncentrációja** (részecskesűrűsége) **meghatározható**.

Ha a koncentrációt **móltörtben**, azaz dimenzió nélküli egységben fejezzük ki, akkor a **moláris abszorbancia** (ϵ) dimenziója ugyanaz lesz, mint az abszorpciós együtthatóé, azaz reciprokhosszúság (pl. cm^{-1}). Amennyiben a **koncentráció mol/térfogat egységben** van megadva, akkor az (ϵ), **moláris abszorbancia mértékegysége** $\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, vagy a térfogatokkal egyszerűsítve néha $\text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^2$.

Az elektromágneses hullámok abszorpciójának egyik leírasi módja az α' abszorpciós együttható. α' kifejezhető például a törésmutató κ képzetes része és a fény (vákuumban mért) λ_0 hullámhossza segítségével:

$$\alpha' = \frac{4\pi\kappa}{\lambda_0}$$

Az abszorpciós molekula spektroszkópiában a **σ abszorpciós keresztmetszetet** az S vonalerősség és a (területre normalizált) Φ vonalalakfüggvény formájában fejezik ki. A molekula spektroszkópiában a frekvencia skálát gyakran cm^{-1} -ben adják meg, a vonalalakfüggvényt pedig $1/\text{cm}^{-1}$ egységben fejezik ki, ami első látásra furcsának tűnik, bár szigorúan véve helyes. Mivel N $1/\text{cm}^3$ egységben megadott részecskesűrűség, a vonalerősséget gyakran $\text{cm}^2 \text{cm}^{-1}/\text{molekula}$ egységben fejezik ki. Kisebb molekulák, mint pl. a CO vagy CO_2 1,5 μm körüli vonalának rezgési felharmonikus sávja esetén a tipikus vonalerősség kb. $10^{-23} \text{cm}^2 \text{cm}^{-1}$, bár az intenzív átmenettel rendelkező vegyületekben – például az acetilénben (C_2H_2) – nagyobb is lehet.

A nagy adatbázisokban, pl. a HITRAN-ban számos átmenet vonalerőssége megtalálható. Kis nyomáson, amikor az átmenet Doppler-kiszélesedést mutat, a vonalalakfüggvény értéke többnyire néhány $1/\text{cm}^{-1}$, legfeljebb $10/\text{cm}^{-1}$ körüli, míg atmoszférikus nyomáson – amikor az ütközési kiszélesedés a meghatározó – ennél kisebb. Szokásossá vált a vonalerősséget cm^2/atm egységben kifejezni, mivel így a koncentráció atm nyomásegységben adható meg. A tipikus vonalerősség ilyenkor általában $10^{-3} \text{cm}^2/\text{atm}$ nagyságrendbe esik. Ilyen feltételek mellett egy adott módszer kimutatási képességét többnyire ppm egységben közlik.

Mivel az abszorbanciának két definíciója is van (10-es vagy e alapú logaritmussal), ezért gázok esetén az A' abszorbancia és az α' abszorpciós együttható $\ln 10$ -szer (kb. 2,3-szor) nagyobb, mint a folyadékok megfelelő A és α értékei. Nagyon nagy koncentrációk esetén a törvény már nem pontos, különösen akkor, ha az anyag erősen szórja a fényt. Rendkívül intenzív fény alkalmazásakor a nemlineáris optikai folyamatok is okozhatnak eltéréseket.

A Lambert–Beer-törvény származtatása

Tegyük fel, hogy a részecskék leírhatók úgy, hogy az oldaton áthaladó fény útjára merőleges σ abszorpciós keresztmetszettel (azaz területtel) rendelkeznek, oly módon, hogy a foton elnyelődik, ha nekimegy a részecskének, és továbbhalad, ha nem találja el.

Legyen z a fény fotonjainak haladási irányával párhuzamos tengely, A és dz pedig annak a 3 dimenziós térrésznek a felülete és (z tengely menti) vastagsága, amelyen a fény áthalad. Feltételezzük, hogy dz elegendően kicsi ahhoz, hogy az ebben a térrészben levő részecske a z tengely irányából nézve ne takarjon el más részecskéket. A részecskék számát jelölje N .

Ebből következik, hogy az ebben a térrészben elnyelődő fotonok aránya megegyezik az itt található részecskék $\sigma A N dz$ átlátszatlan felületének és a térrész A felületének hányadosával, azaz $\sigma N dz$ -vel. Az elnyelt fotonok számát dI_z -vel, a térrészbe eső összes foton mennyiségét I_z -vel jelölve, az elnyelt fotonok arányára felírható, hogy:

$$\frac{dI_z}{I_z} = -\sigma N dz.$$

Ennek az egyszerű differenciálegyenletnek a megoldásához mindkét oldalt integráljuk, így z függvényében megkapjuk I_z -t:

$$\ln(I_z) = -\sigma N z + C.$$

A fényintenzitás különbsége valós ℓ vastagságú réteg esetén $z = 0$ -nál I_0 , $z = \ell$ -nél I_ℓ . A fenti egyenletbe behelyettesítve az intenzitások különbsége:

$$\ln(I_0) - \ln(I_\ell) = (-\sigma 0 N + C) - (-\sigma \ell N + C) = \sigma \ell N$$

átrendezve és exponenciális formára hozva:

$$T = \frac{I_\ell}{I_0} = e^{-\sigma \ell N} = e^{-\alpha' \ell}.$$

Ez alapján

$$A' = -\ln\left(\frac{I_\ell}{I_0}\right) = \alpha' \ell = \sigma \ell N$$

és

$$A = -\log_{10}\left(\frac{I_\ell}{I_0}\right) = \frac{\alpha' \ell}{2,30} = \alpha \ell = \epsilon l c$$

Ez a levezetés akkor érvényes, ha minden abszorbeáló részecske egymástól függetlenül lép kölcsönhatásba a fényel. Ez nem teljesül, ha a részecskék hatnak egymásra, mert ugyanazon fényútban helyezkednek el, és némelyik részecske mások árnyékában található. Az eredeti feltételezés csak nagyon híg oldatok esetén teljesül megfelelő pontossággal, a koncentráció vagy a rétegvastagság növelésével egyre nagyobb lesz az eltérés.

A gyakorlatban a feltételezés pontossága 1-es abszorbanciáig ($I/I_0 = 0,1$) nagyobb, mint a legtöbb spektroszkópiai berendezéssel elérhető pontosság, és az ebben a tartományban mért abszorbancia és a fényelnyelő anyag oldatbeli koncentrációja között jó közelítéssel lineáris kapcsolat van. Nagyobb abszorbanciáknál a koncentrációt – a fent leírt árnyékolási hatás miatt – alulbecsüljük. Ez kiküszöbölhető, ha az abszorbancia és a koncentráció között nem lineáris összefüggést használunk.

A Lambert–Beer-törvény érvényességének előfeltételei:

A törvény érvényességéhez legalább öt feltételnek teljesülnie kell. Ezek a következők:

1. Az abszorbeáló részecskéknek egymástól függetleneknek kell lenniük;
2. Az abszorbeáló közeg eloszlásának egyenletesnek kell lennie a vizsgált térfogatban, és nem szórhatja a fényt;
3. A beeső fénynek párhuzamos sugarakból kell állnia, és minden sugárnak ugyanakkora utat kell megtennie az elnyelő közegben;
4. A beeső fénynek lehetőleg monokromatikusnak, vagy legalábbis sokkal kisebb sávszélességűnek kell lennie, mint amekkora az abszorpciós átmenet sávszélessége; és
5. A beeső fényáram nem hathat az atomokra vagy molekulákra, a vizsgálandó részecskének csak a változást nem okozó kimutatására lehet képes. A fény különösen nem okozhat optikai telítést vagy pumpálást, mivel ezek a hatások csökkentik az alacsonyabb energiaszintű állapot betöltöttségét és indukált emissziót eredményezhetnek.

Amennyiben a fenti feltételek nem teljesülnek, akkor eltérést fogunk tapasztalni a Lambert–Beer-törvénytől.

A Lambert-Beer törvény levezetése

Az előzőekben a térfogategységben elnyelt fényenergiáról esett szó. A gyakorlatban azonban a sugárzás fluxus sűrűségét I_ν -t szoktuk mérni, azaz azt az energiát, amely a fénynyalábra merőleges egységnyi felületen időegység alatt áthalad. A sugárzás spektrális sűrűsége és fluxus sűrűsége között az összefüggést, ($I_\nu = \rho_\nu \cdot c$) már korábban bemutattuk (18). Most a korábbi összefüggések felhasználásával levezetjük a Lambert-Beer törvényt. Legyen dI_ν egy végtelen kis változás az I_ν sugárzás spektrális fluxus sűrűségében. Az (25) összefüggés és a 6. ábra alapján a térelemben elnyelődött energia egyenlő a megvilágító fényfluxus sűrűségének csökkenésével (28).

$$-dI_\nu = K \cdot n \cdot dl \cdot I_\nu$$

$$\frac{dI_\nu}{I_\nu} = -K \cdot n \cdot dl$$

Az alapállapotú szabad atomok homogén eloszlása esetén a κ és az n értéke független az l rétegvastagságtól illetve úthossztól. Ezért az egyenlet integrálható az l rétegvastagság mentén.

$$\int_0^l \frac{dI_\nu}{I_\nu} = -K \cdot n \cdot \int_0^l dl$$

(

$$\ln [I_\nu]_0^l = -K \cdot n \cdot [l]_0^l$$

Behelyettesítve a szélső értékeket, mely szerint $l=0$ értéknél $I_\nu = I_{\nu,0}$, a következő logaritmikus összefüggést kapjuk:

$$\ln [I_{\nu,l} - I_{\nu,0}] = -K \cdot n \cdot l$$

Ha ezt tízes alapú logaritmusos formára hozzuk, megkapjuk a Lambert-Beer törvényt

$$\ln \frac{I_{\nu,l}}{I_{\nu,0}} = -K \cdot n \cdot l$$

$$\lg \frac{I_0}{I} = 2,303 \cdot K \cdot n \cdot l$$

$$\lg \frac{I_0}{I} = a \cdot n \cdot l$$

Kémiai analízis

A Beer-törvény felhasználásával anélkül lehet elegyeket spektrofotometriásan vizsgálni, hogy bonyolultabb mintaelőkészítésre lenne szükség. Ilyen alkalmazás például a [bilirubin](#) meghatározása a vérplazmában. A tiszta bilirubin spektruma és így a moláris abszorbanciája is ismert. Az egyik mérést olyan hullámhosszon végezzük, amely csaknem egyedi a bilirubinra nézve, és egy másik hullámhosszon kapott eredmény segítségével figyelembe tudjuk venni az esetleges zavaró hatásokat. A koncentráció az alábbiak szerint számítható: $c = A_{\text{korrigált}} / \epsilon$.

Összetettebb példaként tekintsünk egy két komponenset tartalmazó oldatot, melyek koncentrációja c_1 és c_2 . Egységnyi rétegvastagság esetén az abszorbancia tetszőleges λ hullámhosszra:

$$A(\lambda) = c_1 \epsilon_1(\lambda) + c_2 \epsilon_2(\lambda)$$

Következésképp ha két hullámhosszon végzünk mérést, akkor két egyenletet kapunk két ismeretlennel, melyekből a c_1 és c_2 koncentrációk kiszámolhatók, ha a két komponens ϵ_1 és ϵ_2 moláris abszorbanciáját mindkét hullámhosszon ismerjük. A gyakorlatban érdemesebb a két koncentrációt több hullámhosszon végzett mérésből meghatározni a legkisebb négyzetek módszerével. Kettőnél több komponensű rendszerek is hasonlóan vizsgálhatók legalább n hullámhosszon végzett mérés segítségével, ahol n az elegy komponenseinek száma.

Lambert-Beer-törvény az atmoszférában

A törvény alkalmazható a Napból vagy csillagokból érkező sugárzás légkörben történő gyengülésének leírására. Ebben az esetben a sugárzás szóródása és abszorpciója is bekövetkezik. A Lambert-Beer-törvényt az atmoszférára általában a következőképpen írják fel:

$$I = I_0 \exp(-m(\tau_a + \tau_g + \tau_{\text{NO}_2} + \tau_w + \tau_{\text{O}_3} + \tau_r)),$$

ahol a τ_x tagok optikai vastagságot jelölnek, melynek alsó indexe azonosítja az abszorpció vagy szórás forrását:

- a az (abszorpciót és szóródást okozó) aeroszolokra utal
- g az egyenletes eloszlású gázok (főként szén-dioxid (CO_2) és molekuláris oxigén (O_2), melyek csak abszorbeálnak)
- NO_2 nitrogén-dioxid, főként a városi légszennyezés miatt (csak abszorbeál)
- w a vízgőz abszorpciója
- O_3 az ózon hozzájárulása (csak abszorpció lép fel)
- r a molekuláris oxigén (O_2) és nitrogén (N_2) által okozott Rayleigh-szórás (ez okozza az ég kék színét).

m az optikai tömeg vagy légtömeg tényező, mely (kis és közepes θ érték esetén) közelítőleg egyenlő $1 / \cos(\theta)$ -val, ahol θ a megfigyelt objektum zenitszöge (a megfigyelőhelyen a Föld felszínére állított merőlegessel bezárt szöge).

Ez az egyenlet felhasználható az aeroszolok τ_a optikai vastagságának meghatározására, mely a műholdképek korrekciójához szükséges, de az aeroszoloknak a klíma alakításában játszott szerepének megértéséhez is fontos.

Megjegyzendő, hogy amennyiben a fény útja az atmoszférán keresztül vezet, az abszorbeáló gáz koncentrációja nem állandó, ezért az eredeti egyenletet az alábbiak szerint módosítani kell:

$$T = \frac{I}{I_0} = e^{-\int \alpha' dz} = e^{-\sigma \int N dz}$$

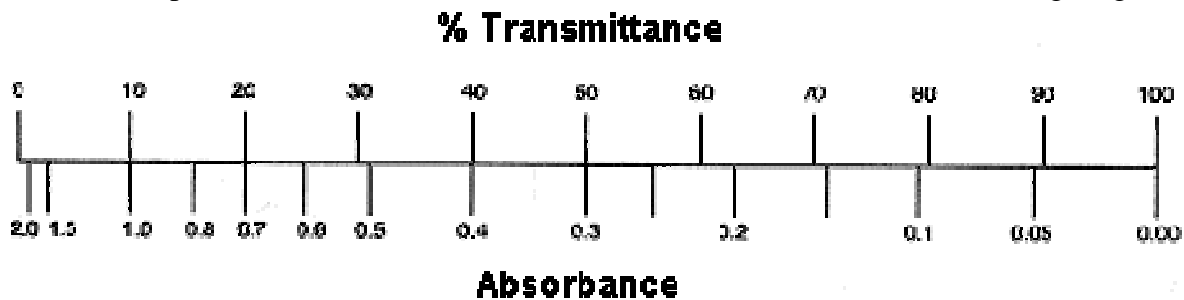
ahol z az atmoszférában megtett út hossza, a többi szimbólum megegyezik a fent megadottakkal. Ezt a tényezőt a fenti atmoszféra egyenlet minden egyes τ_x tagjában figyelembe vesszük.

The Beer-Lambert Law

<http://teaching.shu.ac.uk/hwb/chemistry/tutorials/molspec/beers1.htm>

<http://teaching.shu.ac.uk/hwb/chemistry/tutorials/>

The relationship between absorbance and transmittance is illustrated in the following diagram:



Kérdések:

- 4.1. Milyen mennyiségek között állít fel kapcsolatot a Lambert–Beer-törvény?
 - 4.2. Milyen mennyiségeket kell mérni abszorpciós spektrométerrel egy oldat esetében ahhoz, hogy koncentrációját kiszámolhassuk?
 - 4.3. Ha az oldat koncentrációja mol/liter egységben van megadva, akkor mi az (ϵ), moláris abszorbancia mértékegysége?
 - 4.4. Adja meg az összefüggést az A' abszorbancia és az α' abszorpciós együttható között!
 - 4.5. Sorolja fel a Lambert-Beer törvény érvényességének feltételeit!
-

Összeállította az interneten megtalálható, hivatkozott anyagokból:

Dr. Német Béla, PTE, TTK, Környezetfizika és Lézerspektroszkópia Tanszék
Pécs, 2010. február 26.