

Das Lambert-Beersche Gesetz gilt nur für monochromatisches Licht:

Wird eine Substanz mit dem molaren Extinktionskoeffizienten  $\epsilon_m(\lambda)$  bei der Wellenlänge  $\lambda_1$  mit der Intensität  $I_1$  und bei der Wellenlänge  $\lambda_2$  mit der Intensität  $I_2$  bestrahlt, so gilt für die jeweils durchtretende Intensität  $I_1'$ :

$$I_1' = I_1 \cdot 10^{-\epsilon_m(\lambda_1) \cdot c \cdot d} \quad \text{und} \quad I_2' = I_2 \cdot 10^{-\epsilon_m(\lambda_2) \cdot c \cdot d}$$

Da die gemessene Intensität jeweils die Summe der Intensitäten bei beiden Wellenlängen ist, gilt:

$$E = \log \frac{I_1 + I_2}{I_1' + I_2'} = \log \frac{I_1 + I_2}{I_1 \cdot 10^{-\epsilon_m(\lambda_1) \cdot c \cdot d} + I_2 \cdot 10^{-\epsilon_m(\lambda_2) \cdot c \cdot d}}. \quad \text{Nur wenn } \epsilon_m(\lambda_1) = \epsilon_m(\lambda_2), \text{ dann ist } E = \epsilon_m \cdot c \cdot d.$$

Daraus folgt:

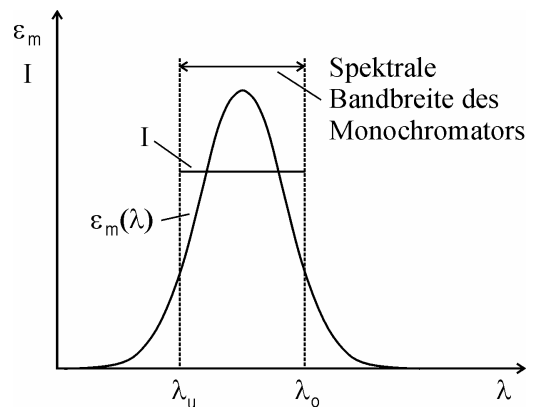
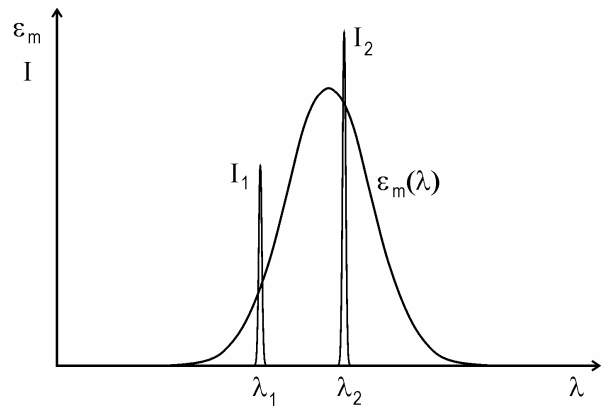
Die Halbwertsbreite der Extinktionskurve soll mindestens um den Faktor 10 größer sein als die Halbwertsbreite der Messstrahlung.

#### Grenzfall niedriger Konzentration:

Wenn die eingestrahelte Intensität innerhalb der spektralen Bandbreite des Monochromators konstant ist ( $I_1 = I_2 = I$ ), und wenn gleichzeitig die Konzentration sehr klein ist, gilt näherungsweise:

$$10^{-a_1} + 10^{-a_2} = e^{-a_1 \ln 10} + e^{-a_2 \ln 10} \approx 2 - (a_1 + a_2) \ln 10$$

$$= 2 \left[ 1 - \frac{(a_1 + a_2)}{2} \ln 10 \right] = 2(1 - \bar{a} \ln 10) \approx 2 \cdot 10^{-\bar{a}}$$



Nach Einsetzen in die obige Gleichung zeigt sich, dass dann das Lambert-Beersche Gesetz näherungsweise in der Form:  $E \approx \bar{\epsilon}_m \cdot c \cdot d$  gilt, wobei  $\bar{\epsilon}_m$  der Mittelwert des Extinktionskoeffizienten

über die spektrale Bandbreite des Monochromators ist:  $\bar{\epsilon}_m = \frac{1}{\lambda_o - \lambda_u} \int_{\lambda_u}^{\lambda_o} \epsilon_m \cdot d\lambda$ .

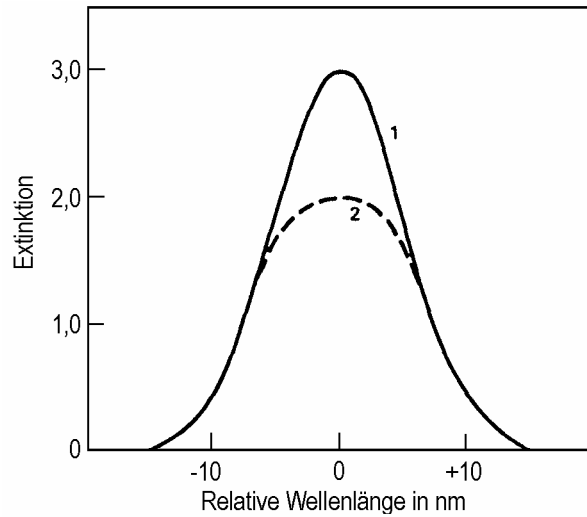
Bei niedrigen Extinktionen gilt:  $\frac{I}{I_0} = 10^{-E} \approx 1 - E \cdot \ln 10$ .

Daraus folgt:  $E \approx \frac{1}{\ln 10} \left( 1 - \frac{I}{I_0} \right) = \frac{1}{\ln 10} \cdot \frac{I_0 - I}{I_0} = \frac{|\Delta I|}{I_0} \cdot \frac{1}{\ln 10} \rightarrow \frac{|\Delta I|}{I_0} = \bar{\epsilon}_m \cdot \ln 10 \cdot c \cdot d$

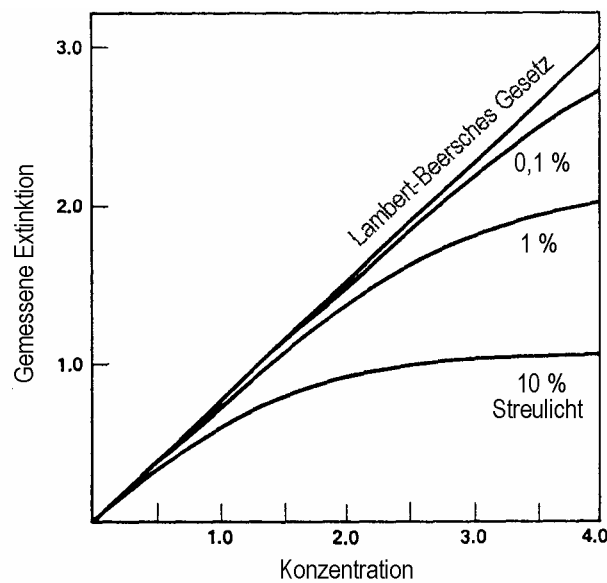
Die konzentrationsproportionale Messgröße ist dann die relative Intensitätsabnahme innerhalb der spektralen Bandbreite des Monochromators.

Sehr gute Detektoren erreichen  $\frac{|\Delta I|}{I_0} = 10^{-6}$ .

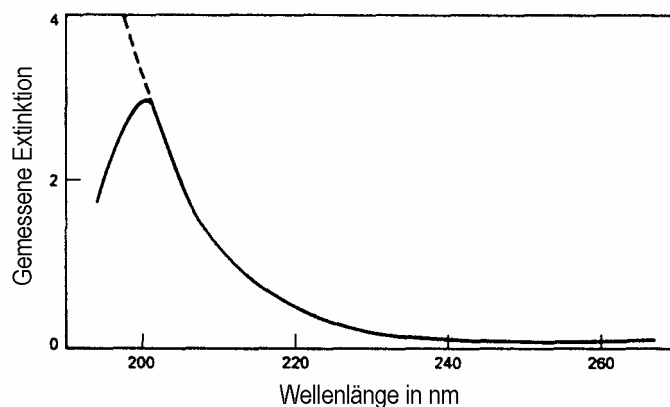
Damit wird die kleinste messbare Konzentration:  $c_{\min} = \frac{10^{-6}}{\ln 10 \cdot \bar{\epsilon}_m \cdot d}$



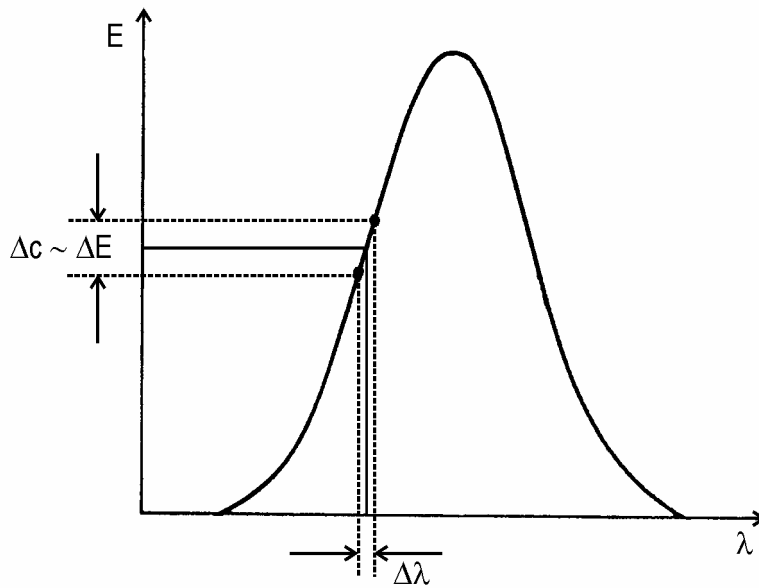
Streulicht begrenzt die maximal messbare Extinktion.  
 Kurve 1 beschreibt das wahre Absorptionsspektrum, Kurve 2 ist das beobachtete Absorptionsspektrum bei einem Streulichtanteil von  $0,01 \cdot I_0$



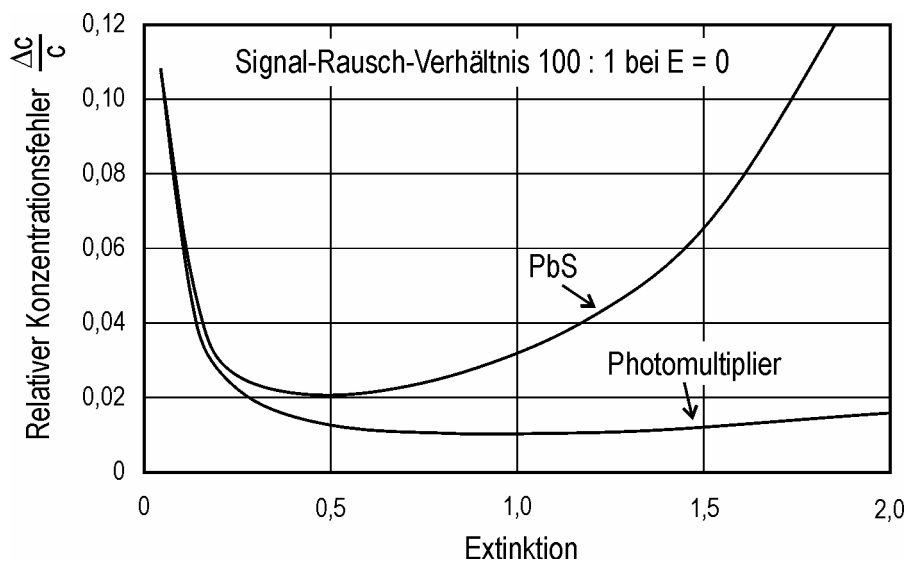
Streulicht bewirkt scheinbare negative Abweichungen vom Lambert-Beerschen Gesetz.



Streulicht kann am kurzwelligen Ende des Messbereichs eines Spektrometers scheinbare Absorptionsbanden erzeugen: Die gestrichelte Kurve zeigt die wahre Extinktionskurve. Die durchgezogene Kurve ist die gemessene Extinktionskurve bei einem Streulichtanteil von 0,1 % bei 210 nm und von 1,0 % bei 190 nm.



Bei quantitativen Bestimmungen sollte möglichst im Maximum der Extinktionskurve gemessen werden. In den Flanken bewirkt die Unschärfe der Wellenlängeneinstellung einen großen Konzentrationsfehler.



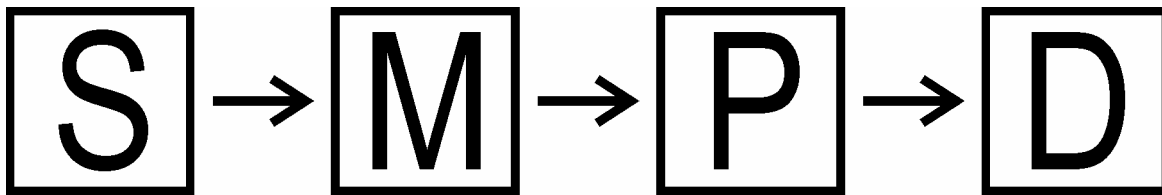
Relativer Konzentrationsfehler als Funktion der Extinktion für einen Photoleitungsdetektor (PbS) mit thermischem Rauschen und für einen Photomultiplier mit Impulsrauschen. Das Signal-Rausch-Verhältnis beider Detektoren bei  $I_0$  ist 100.

## Anordnungen der Absorptionsspektrometrie

Absorptionsspektrometer bestehen aus 4 Bauteilen:

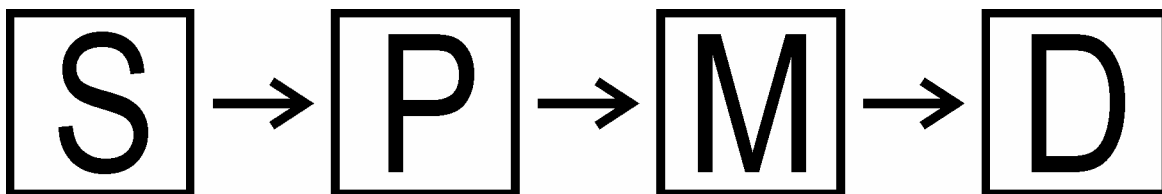
S = Strahler; M = Monochromator (bzw. Michelson-Interferometer);  
P = Probe; D = Detektor

Die folgende Anordnung wird in der klassischen UV/VIS-Spektrometrie und in der FTIR-Spektrometrie benutzt:

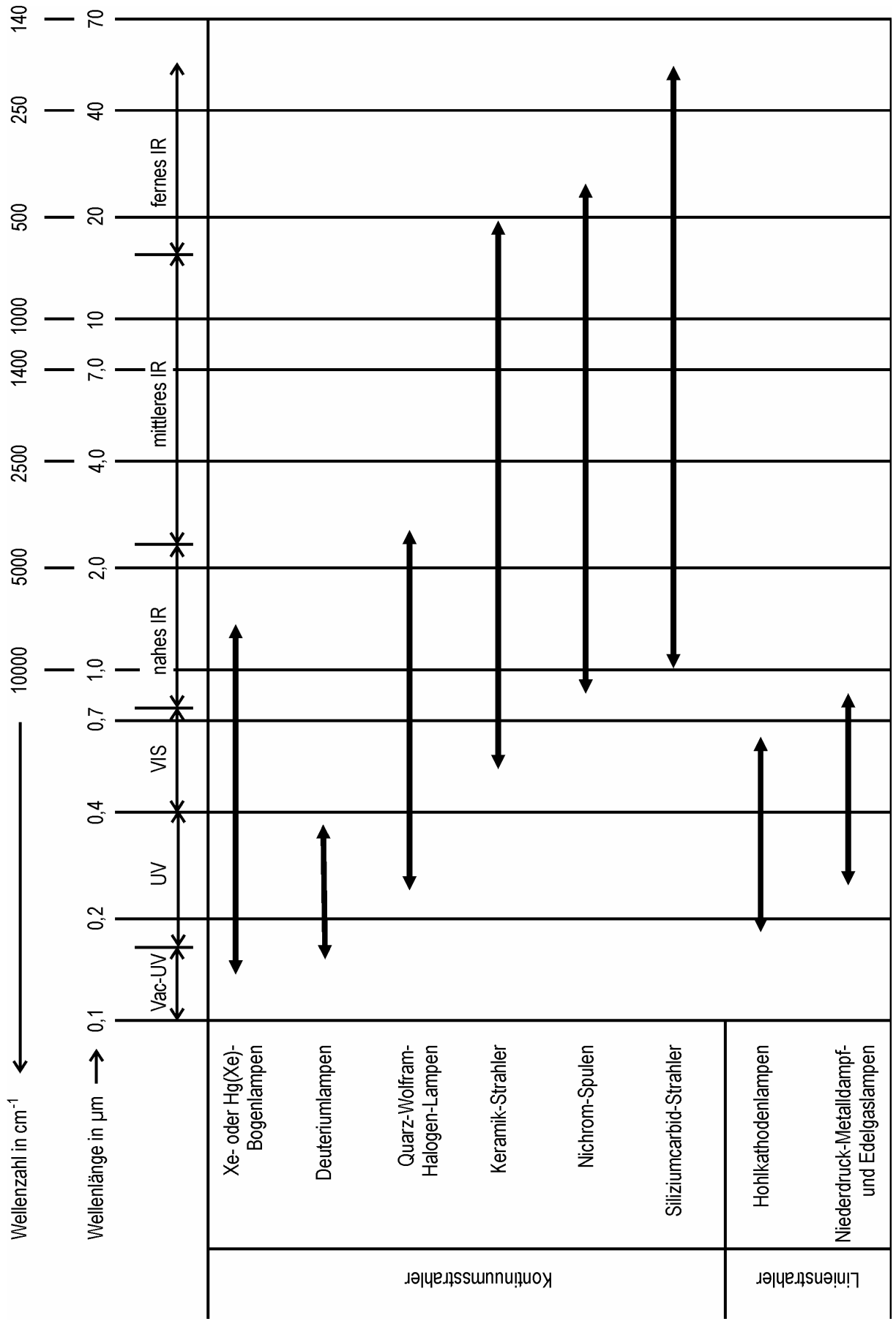


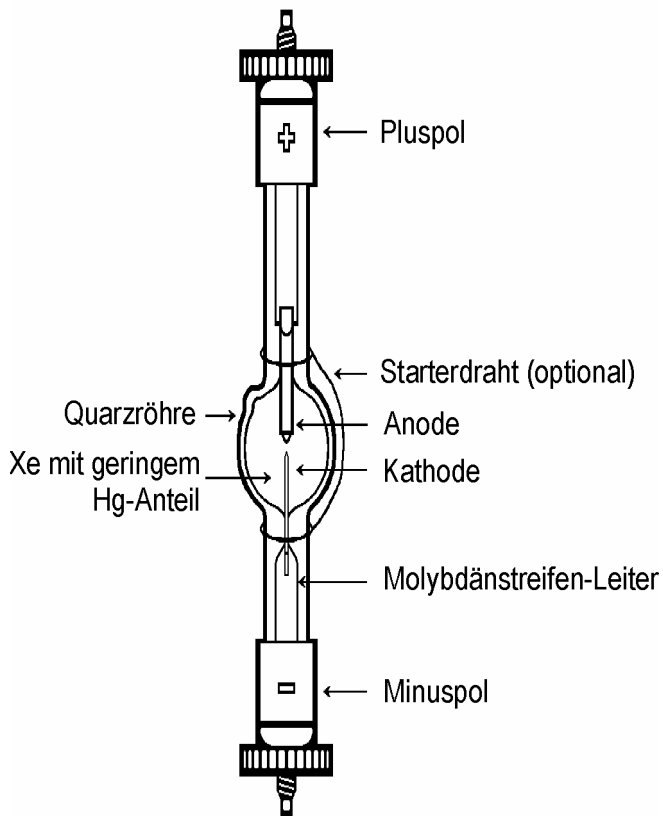
- In der klassischen UV/VIS-Spektrometrie werden Kontinuumsstrahler verwendet. Durch die Anordnung der Probe nach dem Monochromator werden Fluoreszenzen und photochemische Reaktionen in der Probe vermieden.
- In der FTIR-Spektrometrie werden ebenfalls Kontinuumsstrahler verwendet. Die Probe kann durch die Bestrahlung erwärmt werden und damit selbst als Kontinuumsstrahler wirken. Ist die Probe nach dem Michelson-Interferometer angeordnet, so empfängt der Detektor diese Strahlung der Probe unabhängig von der Spiegelstellung als konstanten Untergrund, der sehr leicht subtrahiert werden kann.

Die folgende Anordnung wird in Dioden-Array-Spektrometern im UV/VIS-Bereich und in der Atomabsorptionsspektrometrie benutzt:

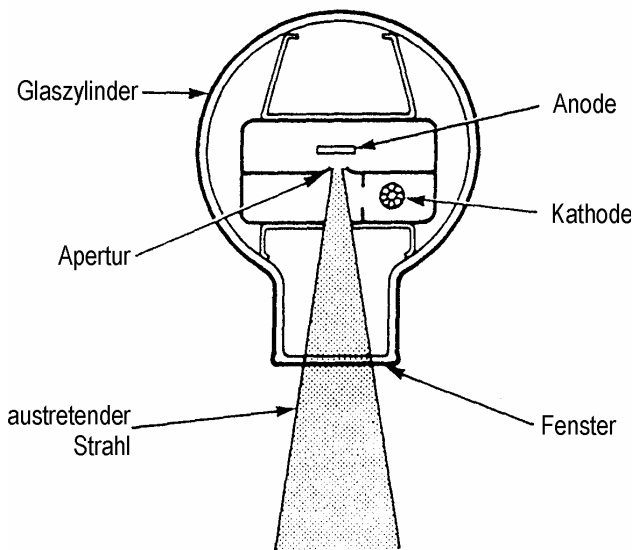


- In Dioden-Array-Spektrometern für den UV/VIS-Bereich, in denen ebenfalls Kontinuumsstrahler eingesetzt werden, muß der Nachteil von Fluoreszenzanregung oder von photochemischen Reaktionen in Kauf genommen werden.
- In der Atomabsorptionsspektrometrie werden Linienstrahler benutzt. Der Monochromator muss hinter der Probe stehen, da die Atomisierungseinrichtung selbst Licht im UV/VIS-Bereich emittiert.

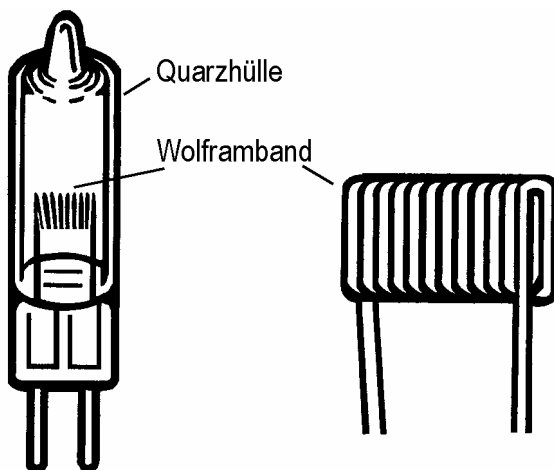




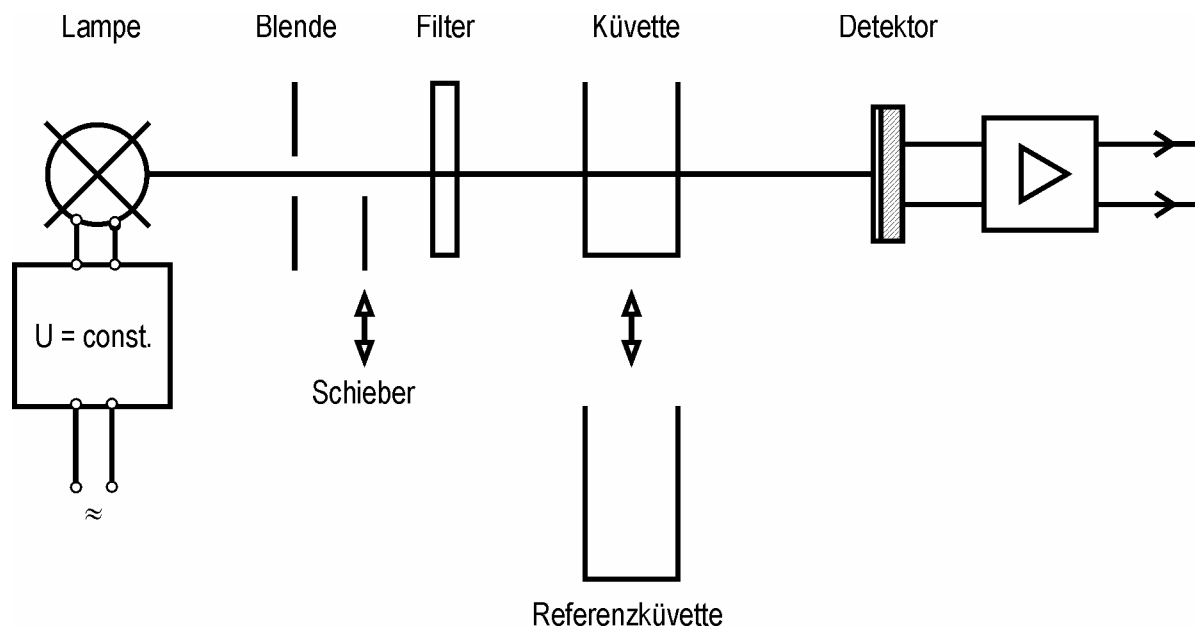
Aufbau einer Hg(Xe)-Lampe



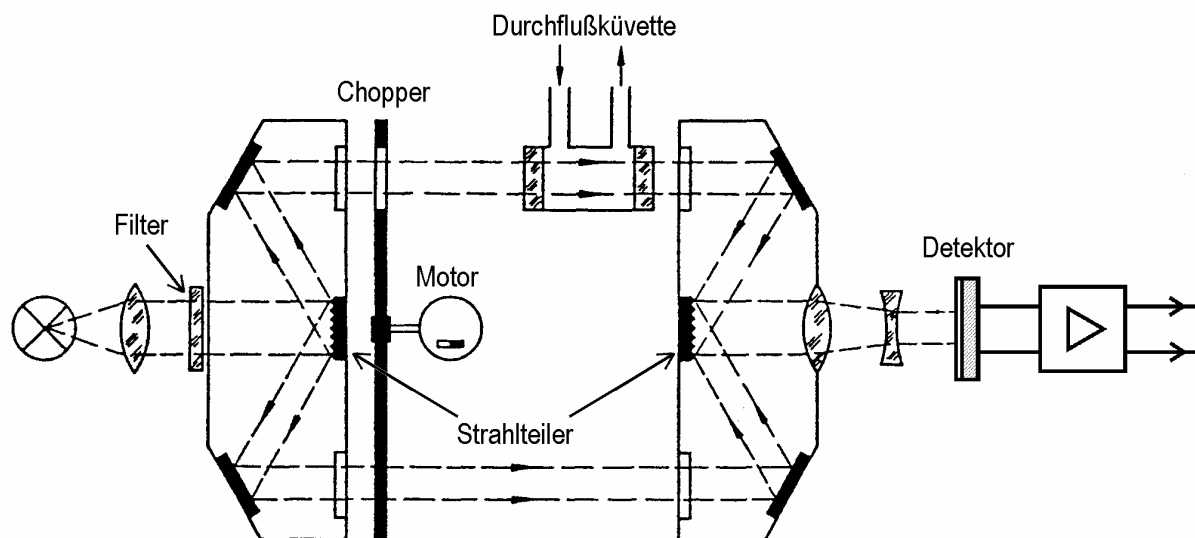
Aufbau einer Deuteriumlampe



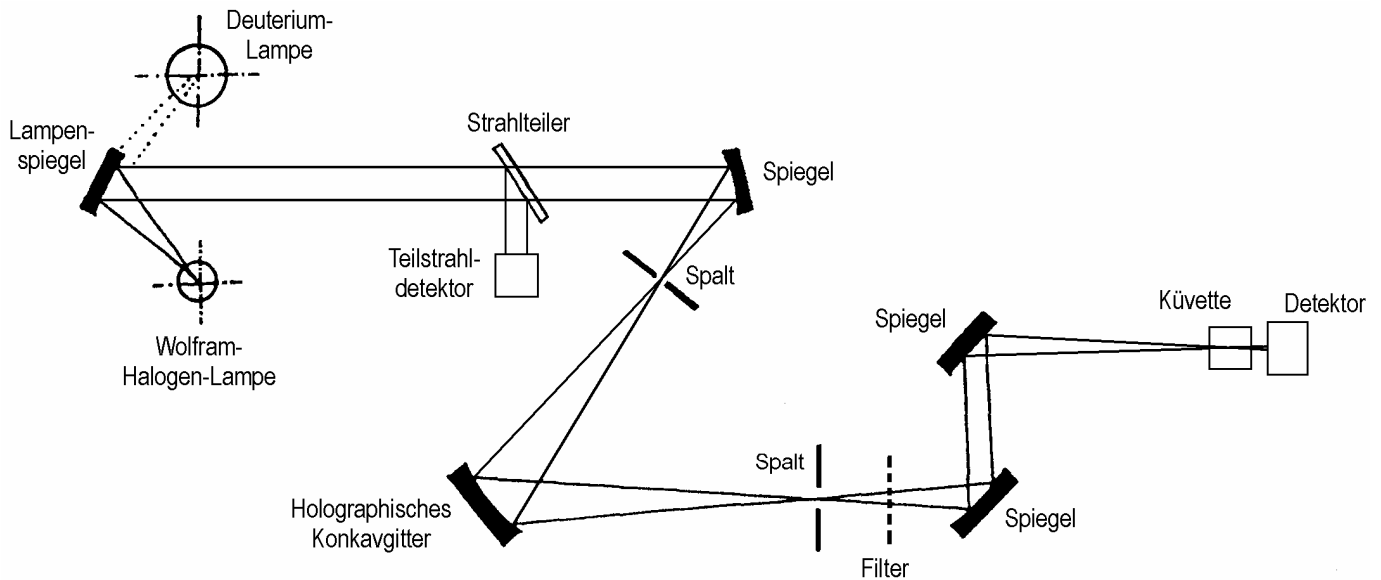
Aufbau einer Quarz-Wolfram-Halogen-Lampe



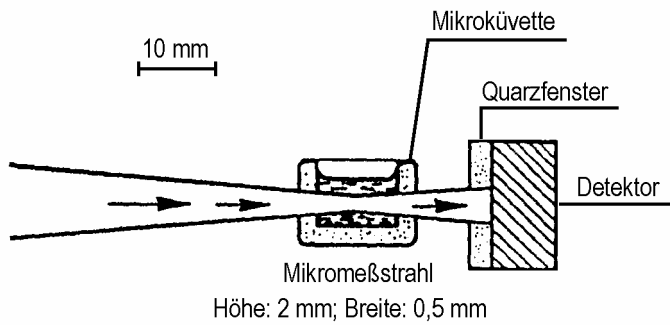
Schema eines Gleichlicht-Einstrahl-Filterphotometers



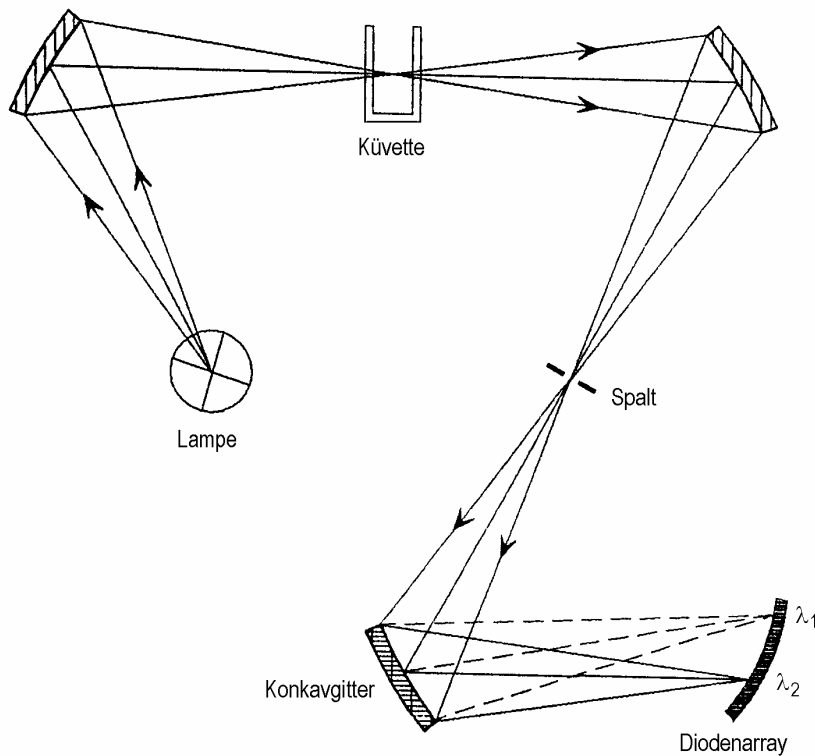
Schema eines Filterphotometers mit zeitlicher Strahlteilung.  
Die Messzelle ist hier als Durchflußküvette ausgebildet; im Referenzstrahl kann noch eine Referenzküvette eingesetzt werden.



Moderne lichtstarke Einstrahloptik mit wenigen Strahlführungselementen  
 Der Strahlteiler leitet nur einen sehr kleinen Anteil der Lichtintensität zum Teilstrahldetektor.

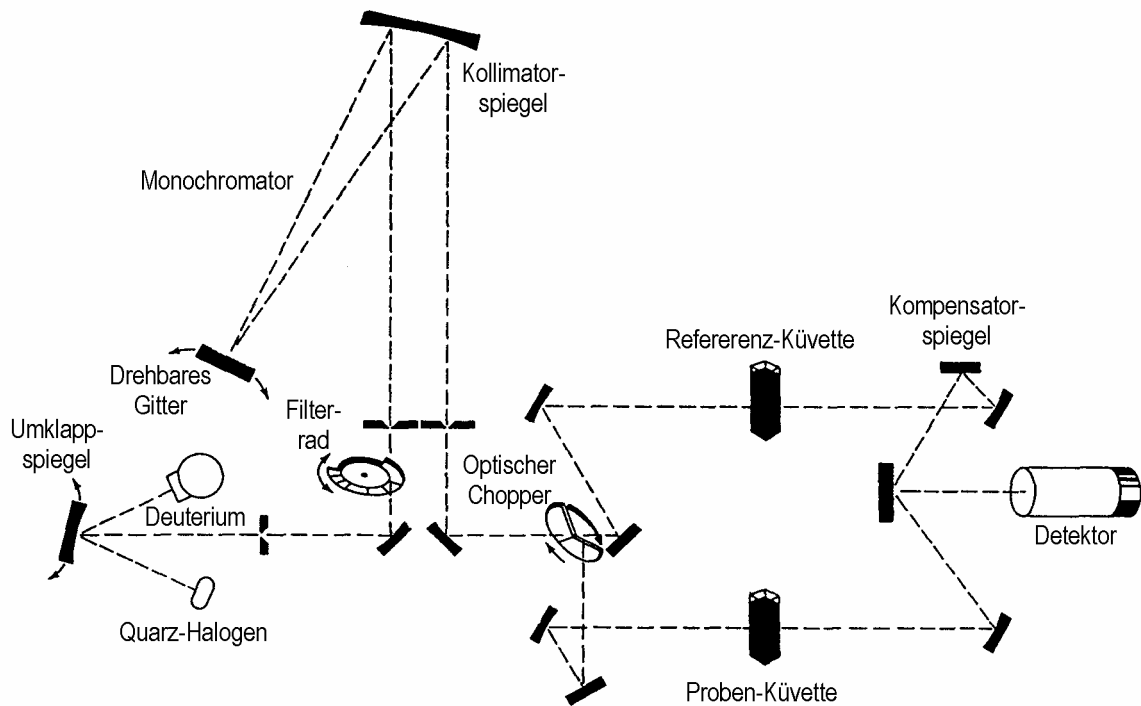


Die Anordnung des Detektors sehr nahe an der Küvette ermöglicht die Messung streuender Proben mit kleinen Volumina.

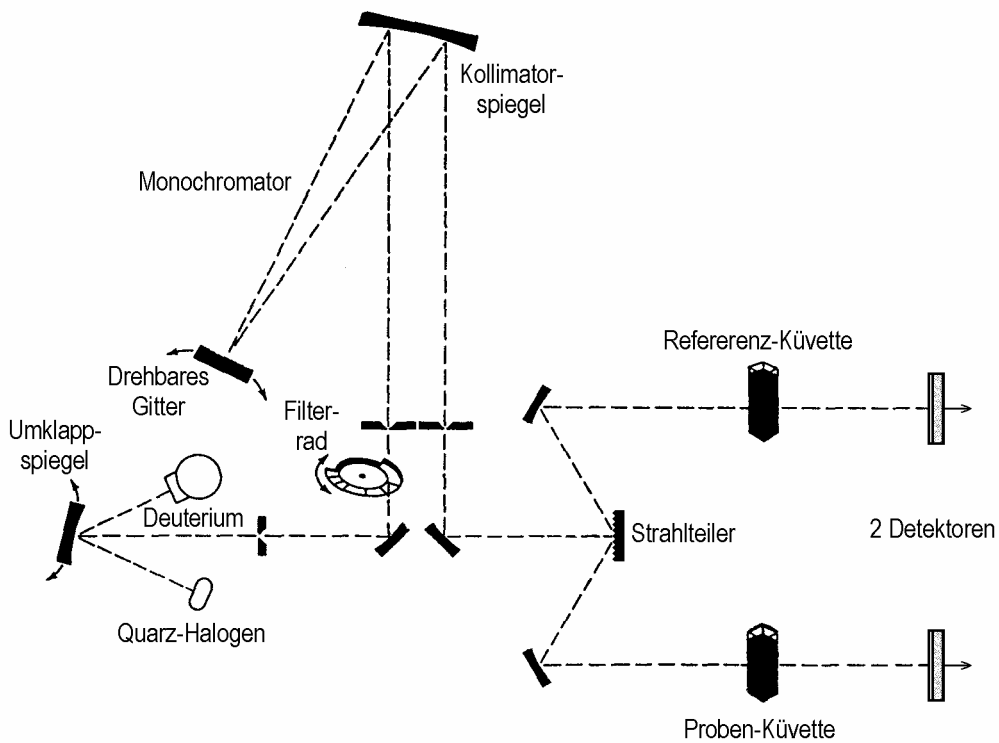


Schema eines Diodenarray-Spektrometers  
 Das Diodenarray liegt am Rowland-Kreis an.

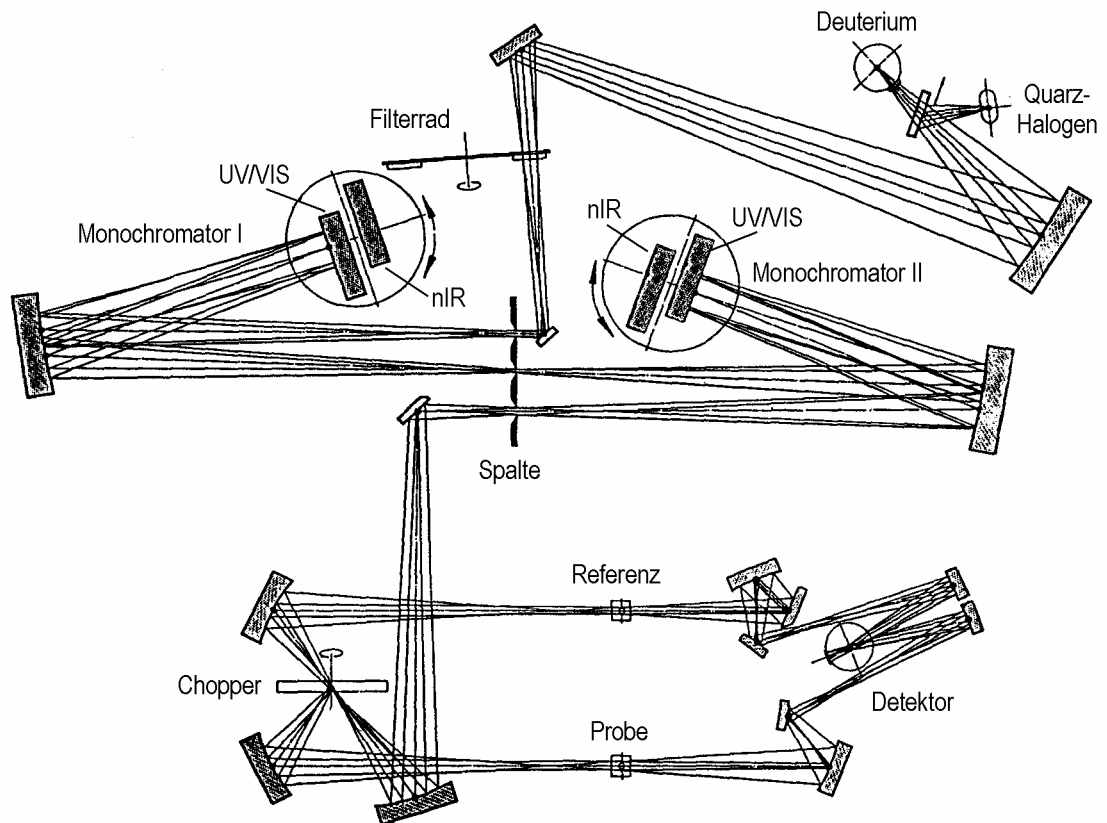




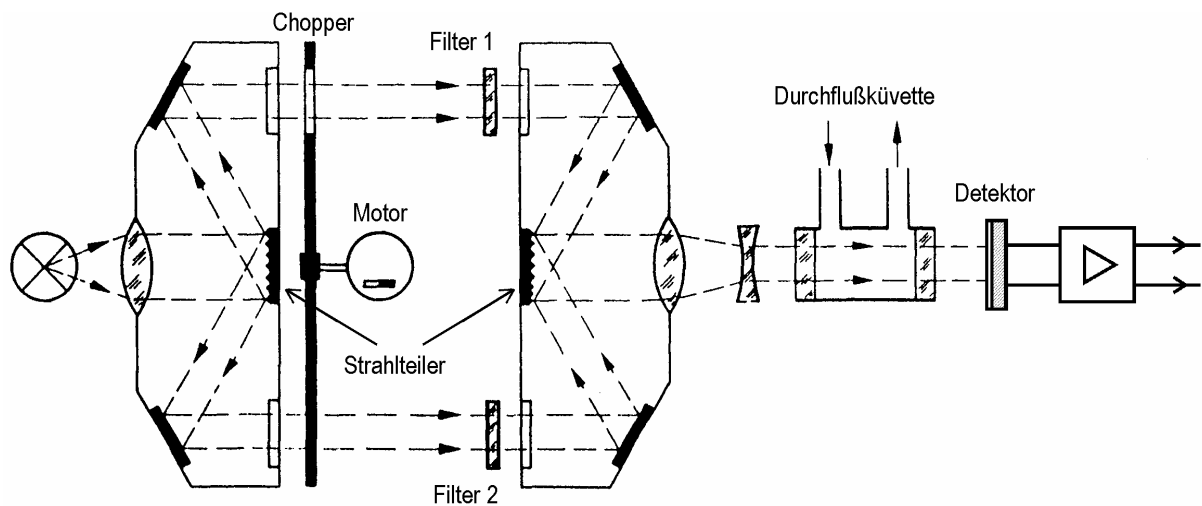
Optisches Schema eines Zweistrahl-Gitterspektrometers für den UV/VIS-Bereich mit zeitlicher Strahlteilung und einem Detektor (üblicherweise Photomultiplier)



Optisches Schema eines Zweistrahl-Gitterspektrometers für den UV/VIS-Bereich mit räumlicher Strahlteilung und zwei Detektoren (üblicherweise Photodioden)



Optisches Schema eines Zweistrahl-Spektrometers mit Doppelmonochromator für den UV/VIS/nIR-Bereich



Schema eines Zwei-Wellenlängen-Filterphotometers