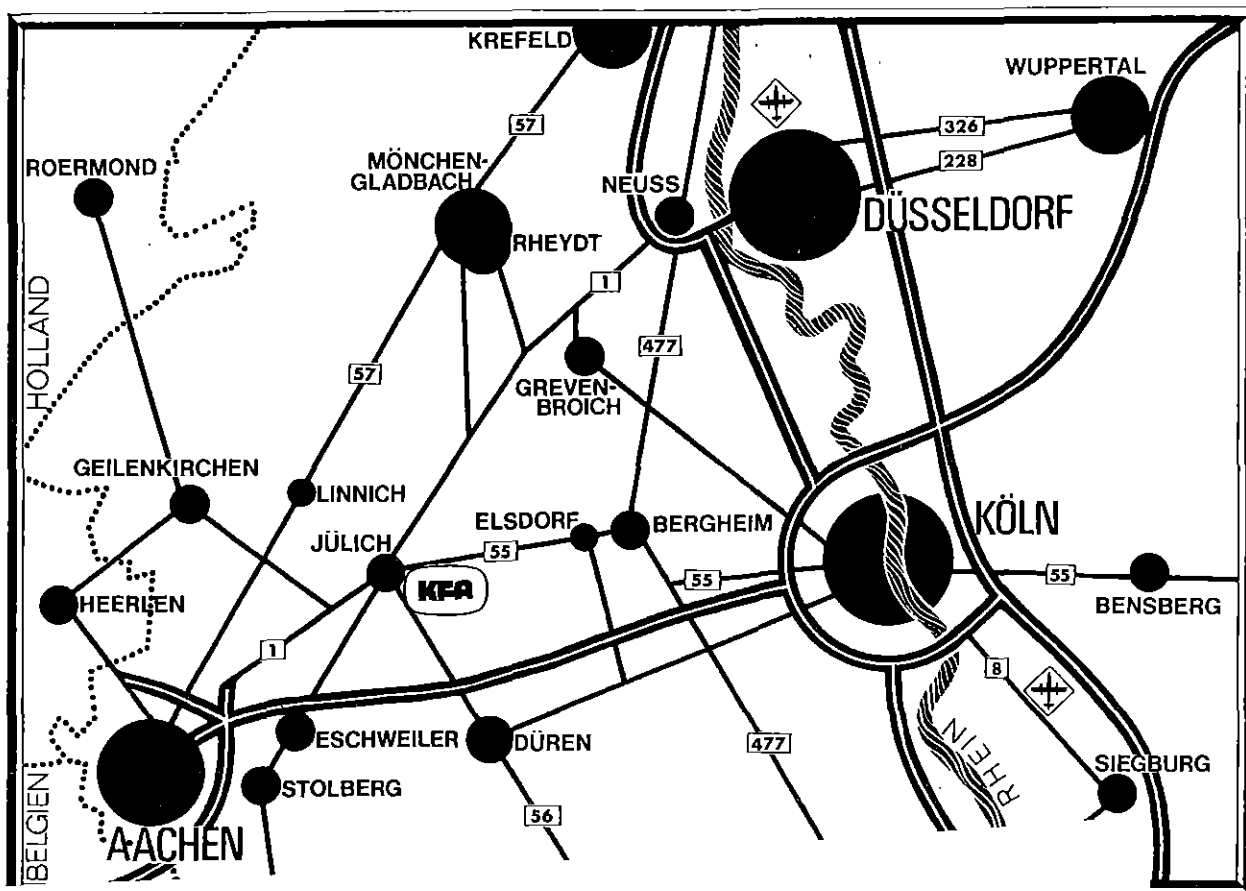


Zur Auswertung von Filmaufnahmen für kinetische Absorptionsspektrometrie

von

M. F. Kamat, E. P. Röth und R. N. Schindler



Berichte der Kernforschungsanlage Jülich - Nr. 957

Institut für Physikalische Chemie Jül - 957 - PC

Dok.: Absorption Spectroscopy - Photographic Measurement
Chemical Reactions - Kinetic Absorption Spectroscopy
Photographic Measurement - Exposure Effect

Im Tausch zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH,
Jülich, Bundesrepublik Deutschland

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung
 2. Meßanordnung
 3. Abhängigkeit der Transmission von der Belichtungszeit
 - 3.1. Reaktionen 1. Ordnung
 - 3.2. Reaktionen 2. Ordnung
 - 3.3. Schlußfolgerung
 4. Abhängigkeit der optischen Dichte von der Schlitzfunktion
 5. Zusammenfassung
- Literaturangaben

1. Einleitung

Das Spektrum einer intermediären Substanz, zu verschiedenen Zeiten nach einem Startimpuls photographiert, läßt aus den unterschiedlichen Schwärzungen des Filmes Aussagen über das kinetische Verhalten der untersuchten Substanz zu. Kennt man die Schwärzungskurve des Filmes, so läßt sich aus dem Absorptionsspektrum die Konzentration der intermediären Teilchen berechnen.

Zwei Voraussetzungen müssen erfüllt sein, damit die Methode der kinetischen Spektroskopie zuverlässige Daten liefert :

- (a) Die Konzentration der zu messenden Teilchen darf sich während der Absorptionsmessung nur in engen Grenzen ändern.
- (b) Das Auflösungsvermögen des Spektrographen muß hinreichend groß sein, damit eine eindeutige Bestimmung der integralen Absorption möglich ist.

In der Praxis werden diese Forderungen häufig nicht hinreichend erfüllt. Korrekturen, die dem mangelnden Auflösungsvermögen des Spektrographen Rechnung tragen, sind in der Literatur ausführlich beschrieben /1-3/. Der vorliegende Beitrag untersucht den Einfluß endlicher Belichtungszeiten auf kinetische Messungen. In Diagrammen wird anschaulich dargestellt, in welchen Bereichen für Reaktionen 1. und 2. Ordnung untolerable Fehler entstehen.

Außerdem wird gezeigt, welchen Einfluß eine begrenzte spektrale Auflösung auf die Bestimmung der Absorption durch Filmaufnahmen besitzt, und es wird auf eine Möglichkeit der Korrektur hingewiesen.

2. Meßanordnung

Der Weg, den das Licht bei absorptions-spektrometrischen Messungen durchläuft, ist in Abb. 1 schematisch dargestellt. Als Lampe dient entweder eine Blitzlampe, oder man benutzt bei kontinuierlich brennenden Lichtquellen eine sich kurzzeitig öffnende Blende.

Das Licht durchläuft die Reaktionszelle, in der sich das absorbierende Medium befindet, gelangt in den Spektrographen und wird photographisch registriert. Das Absorptionsspektrum gibt ein integrales Bild von der Konzentration der Teilchen während der Belichtungszeit wieder.

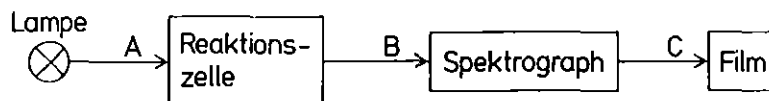


Abbildung 1 : Schematische Darstellung des Lichtweges bei absorptions-spektrometrischen Messungen

Die Intensität des eingestrahnten Lichtes ändert sich während der Belichtungszeit mit einer Zeitfunktion $I_0(t)$. Ändert sich auch die Konzentration während der Belichtungszeit τ , so führt das zu Fehlern in der Bestimmung der Reaktionskinetik.

Weitere Fehler entstehen durch das endliche Auflösungsvermögen des Spektrographen. Die gemessene Linie erscheint verbreitert und die integrale Absorption wird verfälscht.

In den experimentellen Untersuchungen, die zu den folgenden Betrachtungen führten, wurden zur Ermittlung kinetischer Daten nicht die integrale Absorption, sondern die Schwärzung im Maximum eines Signals als Maß für die optische Dichte verwendet.

Dieses Verfahren ist gerechtfertigt, denn es besteht eine Proportionalität zwischen der Schwärzung des Filmes und der Absorption für jeden Teil des Signals ebenso wie für die integrale Absorption, solange sich die Kurvenform nicht ändert. Diese Voraussetzung wurde rechnerisch überprüft.

3. Abhängigkeit der Transmission von der Belichtungszeit

Von der Lampe wird Licht mit der Intensität I_0 ausgestrahlt. Ist I_0 zeitabhängig, so gilt am Punkt A des Lichtweges (siehe Abb. 1) :

$$I = I_0(t) \quad (1)$$

In der Reaktionszelle wird Licht absorbiert. Die optische Dichte OD ist definiert durch den Ausdruck

$$OD = -\ln \frac{I}{I_0} = \epsilon \cdot c(t) \cdot d = X(t) \quad (2)$$

wobei $c(t)$ die sich im Verlauf der Reaktion ändernde Konzentration der absorbierenden Teilchen, ϵ der Extinktionskoeffizient und d der Absorptionsweg ist. Es gilt daher am Punkt B :

$$I = I_0(t) \cdot e^{-X(t)} \quad (3)$$

Hinreichende Auflösung des Spektrographen vorausgesetzt, integriert der Film die Lichtintensität bei der Frequenz ω über die Belichtungsdauer τ vom Belichtungsbeginn an. Damit ergibt sich die Lichtintensität I zur Belichtung des Filmes zu :

$$I = \int_t^{t+\tau} I_0(t') \cdot e^{-X(t')} dt' \quad (4)$$

Für die Integrationsgrenze t ist der Belichtungsbeginn t_B einzusetzen. Bekannt sind in der Gleichung (4) die Integrationsgrenze t , die Belichtungszeit τ und die ursprüngliche Intensität I_0 .

Für die durch den Film gemessene optische Dichte $OD_{gem}(t)$ ergibt sich somit :

$$OD_{gem}(t) = \ln \frac{\int_t^{t+\tau} I_0(t') dt'}{\int_t^{t+\tau} I_0(t') \cdot e^{-X(t')} dt'} \quad (5)$$

Der Einfluß der Belichtungszeit auf die Ermittlung kinetischer Daten wurde nun wie folgt untersucht : Meßwerte der optischen Dichte wurden simuliert, indem Gleichung (5) numerisch gelöst wurde, wobei $\epsilon.c.o.d$ und die Belichtungszeit τ variiert wurden. Für die zeitabhängige Funktion $I_0(t)$ des eingestrahlt Lichtes wurden die in Abbildung 2 gezeigten Funktionen eingesetzt :

$$\begin{aligned} Z_1(t) &= 1 & Z_2(t) &= e^{\frac{3(t-t_0)}{\tau}} \\ Z_3(t) &= e^{\frac{3(t-t_0-\tau)}{\tau}} & Z_4(t) &= e^{\frac{-12(t-t_0-\tau/2)^2}{\tau^2}} \end{aligned}$$

Die erste Funktion $Z_1(t)$ entspricht den Verhältnissen bei einer konstant brennenden Lampe mit einer unendlich schnellen Verschluss-Blende. $Z_2(t)$ beschreibt den Lichtverlauf einer Blitzlampe mit schnellem Anstieg, $Z_4(t)$ den einer Blitzlampe, für die die Anstiegszeit gleich der Abfallszeit ist. $Z_3(t)$ beschreibt die Verhältnisse bei einer Blitzlampe, deren Licht nach der Zeit τ durch einen Verschluss ausgeblendet wird.

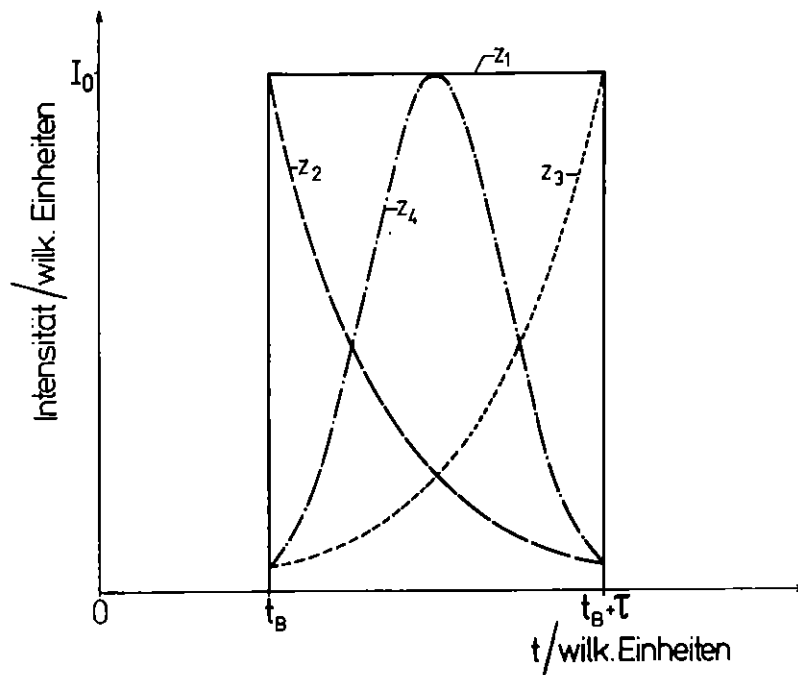


Abbildung 2 : Darstellung des zeitlichen Verlaufes der Lichtintensität für die vier berechneten Fälle Z_1 - Z_4

Um eine endliche Belichtungszeit auch für die Exponentialfunktionen Z_2 - Z_4 angeben zu können, wurden diese nach drei Zeitkonstanten abgebrochen. Diese Einschränkung entspricht etwa dem Verhalten einer typischen Blitzlampe /5/, die nach einer solchen Zeit verlischt.

Als Beispiele für tatsächliche Zeitabhängigkeiten der Konzentration wurden die Konzentrationen $c_I(t)$ bzw. $c_{II}(t)$ für Reaktionen erster bzw. zweiter Ordnung angenommen.

$$c_I(t) = c_I^0 \cdot e^{-kt} \quad (6)$$

$$c_{II}(t) = c_{II}^0 \cdot \frac{1}{1+k''t} \quad (7)$$

c_I^0 und c_{II}^0 sind die Konzentrationen zur Zeit $t=0$, k' die Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung und k'' das Produkt aus c_{II}^0 und der Reaktionskonstanten 2. Ordnung. k'' hat ebenso wie k' die Dimension einer reziproken Zeit.

Die Ergebnisse der numerischen Lösung von Gleichung (5) sind in den Abbildungen 3 und 4 für die Reaktion 1. Ordnung und in den Abbildungen 5 und 6 für die Reaktion 2. Ordnung dargestellt. Die Rechnungen wurden an der Rechenanlage IBM 370/165 des Zentralinstitutes für Angewandte Mathematik der KFA Jülich durchgeführt.

3.1. Reaktionen 1. Ordnung

In Abbildung 3 sind die errechneten optischen Dichten für den Fall Z_2 , d.h. für einen schnellen Anstieg und langsameren Abfall der eingestrahlten Lichtintensität, gegen das Produkt $k'.t$ aufgetragen. Für die drei anderen Formen des Lichtimpulses ergeben sich ähnliche Kurven. Als Zeit t wurde der Belichtungsbeginn gewählt. Die optischen Dichten OD_{gem} wurden auf die wahre optische Dichte $\epsilon.c_0.d$ zur Zeit $t=0$ normiert. Die Auftragung gegen das Produkt $k'.t$ wurde gewählt, da dieses unabhängig ist von den tatsächlichen Ablaufzeiten der Reaktion. Parameter der dargestellten Kurven sind das Produkt $k'.\tau$ und die optische Dichte $\epsilon.c_0.d$ bei $t=0$.

In Abbildung 3 ist zu erkennen, daß mit größer werdenden $k'.\tau$ die optischen Dichten OD_{gem} kleiner werden und die Kurven nach unten verschoben sind, obwohl die tatsächliche optische Dichte unabhängig von $k'.\tau$ ist. Weiterhin werden für ein gegebenes $k'.\tau$ die Abweichungen von der theoretischen Geraden größer, wenn $\epsilon.c_0.d$ größer wird.

Die Abhängigkeit der zur Zeit $t=0$ gemessenen optischen Dichte von der wahren optischen Dichte $\epsilon.c_0.d$ ist in der Abbildung 4 aufgetragen. Parameter dieser Auftragungen ist das Produkt $k'.\tau$. Nur für kleine Werte, d.h. für Reaktionen, bei denen die Reak-

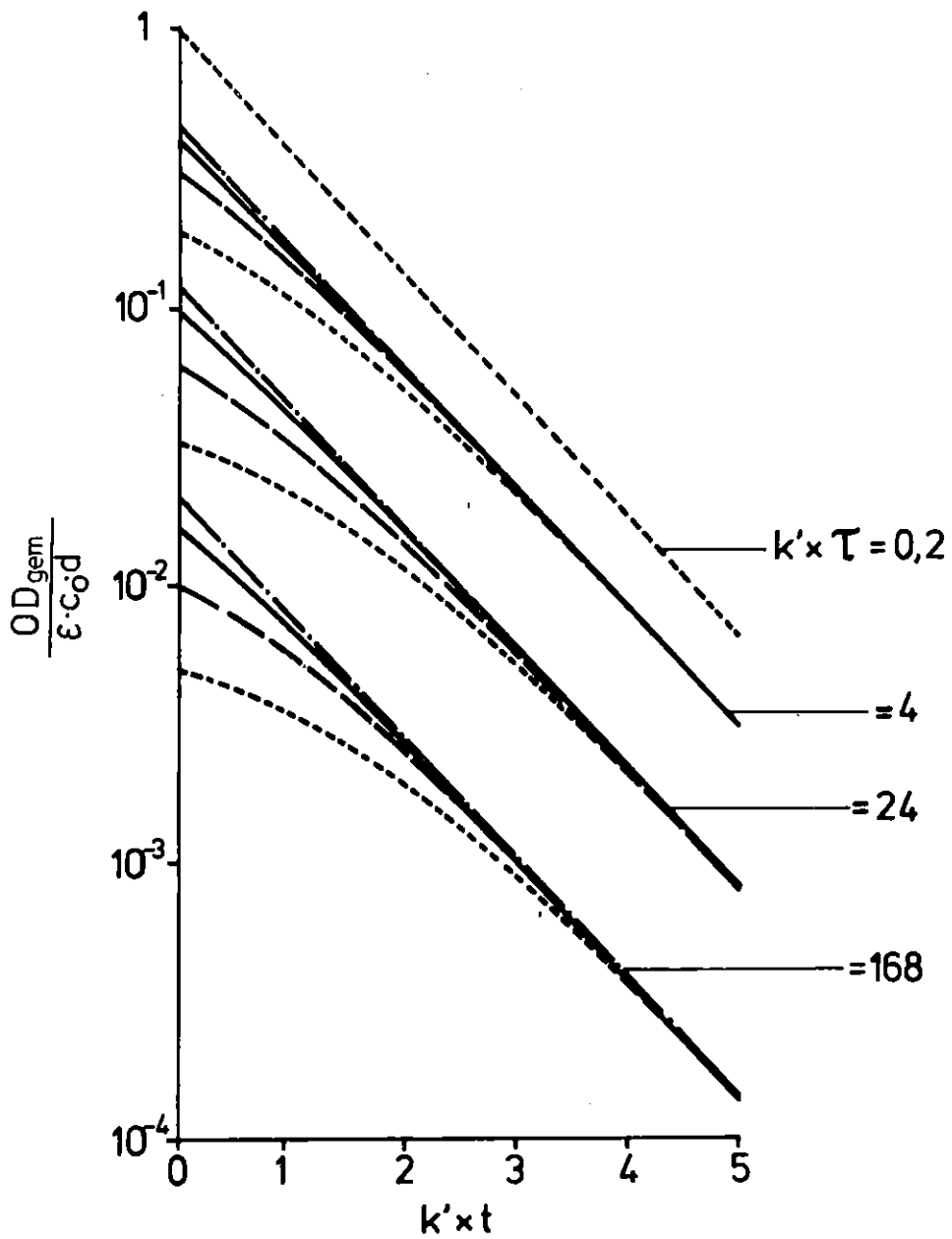


Abbildung 3 : Die berechnete normierte optische Dichte OD_{gem} für eine Reaktion 1. Ordnung in Abhängigkeit vom Produkt aus Reaktionskonstante k' und Zeit t für den Lichtverlauf Z_2 . Parameter sind $k' \cdot \tau$ und $\epsilon \cdot c_0 \cdot d$ (--- = 0,1 ; — = 1,0 ; — — = 4,0 ; = 12,0)

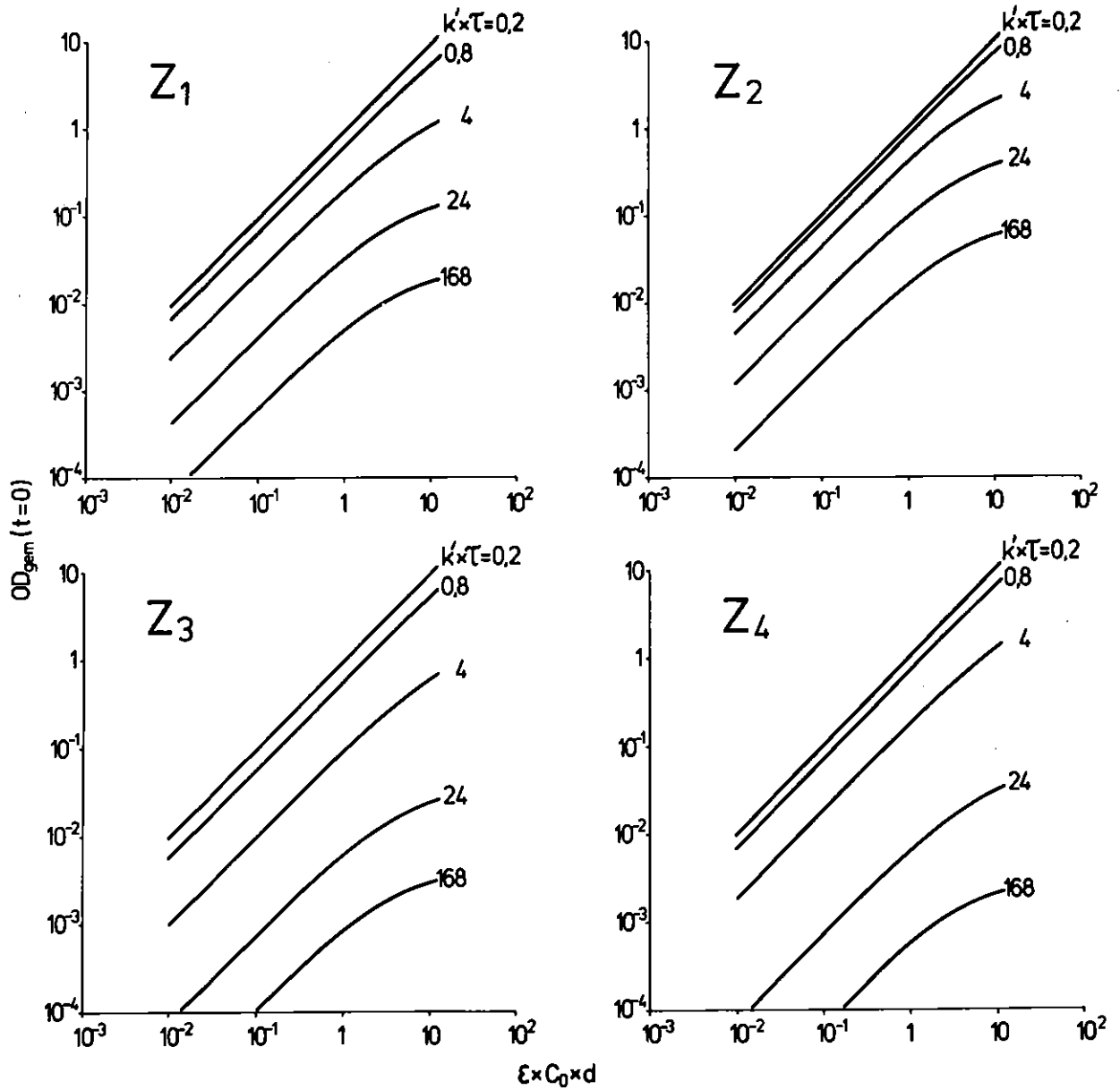


Abbildung 4 : Beziehung zwischen gemessener optischer Dichte OD_{gem} für $t=0$ und wahrer optischer Dichte $\epsilon \cdot c_0 \cdot d$ in Abhängigkeit von $k \cdot \tau$. $Z_1 - Z_4$ kennzeichnen die Form des Lichtimpulses (siehe Abb. 2)

tionszeit groß ist gegenüber der Belichtungszeit, ist die gemessene optische Dichte der wahren optischen Dichte proportional. Die einzelnen Abbildungen entsprechen den vier Formen der Lichtimpulse Z_1 bis Z_4 .

Die Aussagen der Abb. 3 und 4 auf eine Untersuchung der Reaktion von CN-Radikalen angewandt /5/ ergeben : Messungen mit Blitzlampen der Brenndauer um $12 \mu\text{sec}$ entsprechen bei Geschwindigkeiten von $k' = 0,3 \times 10^6 \text{ sec}^{-1}$ den Kurvenzügen mit dem Parameter $k' \cdot \tau = 4$. Der Abszissenwert $1k't$ würde in diesem Fall der Zeiteinheit von $3 \mu\text{sec}$ entsprechen.

Der verwendete Film war nur im Bereich $OD = 0,3 - 1,6$ linear. Wie Abb. 4 zeigt, entspricht die maximale Schwärzung dem Wert $\epsilon \cdot c_0 \cdot d \sim 4$. Damit ergibt sich aus der Steigung des entsprechenden Kurvenzuges in Abb. 3 allein durch die Brenndauer der Lampe für Messungen im Bereich $0 - 3 \mu\text{sec}$ ein Meßfehler von $- 25 \%$. Für den Zeitraum $3 - 6 \mu\text{sec}$ beträgt der Fehler noch $- 9.4\%$. Für längere Zeiten ist er zu vernachlässigen.

3.2. Reaktionen 2. Ordnung

In Abbildung 5 ist die reziproke optische Dichte OD_{gem} gegen das Produkt Reaktionskonstante k'' mal Zeit t aufgetragen, wobei die Parameter analog denen der Abb. 3 sind. Wiederum wurde auf die anfängliche optische Dichte $\epsilon \cdot c_0 \cdot d$ normiert und als Beispiel, wie bei den Reaktionen 1. Ordnung, der Lichtverlauf Z_2 gewählt. Wie die Abbildung zeigt, ist der Einfluß der Belichtungszeit bei Reaktionen zweiter Ordnung über eine längere Zeit deutlicher ausgeprägt als im Fall der Reaktionen 1. Ordnung.

Durch die endliche Belichtungszeit wird die gemessene optische Dichte wie bei Reaktionen 1. Ordnung erniedrigt. Der Zusammenhang zwischen den wahren optischen Dichten $\epsilon \cdot c_0 \cdot d$ zur Zeit $t=0$ und den gemessenen optischen Dichten $OD_{\text{gem}} (t=0)$ ist in Abbildung 6 dargestellt.

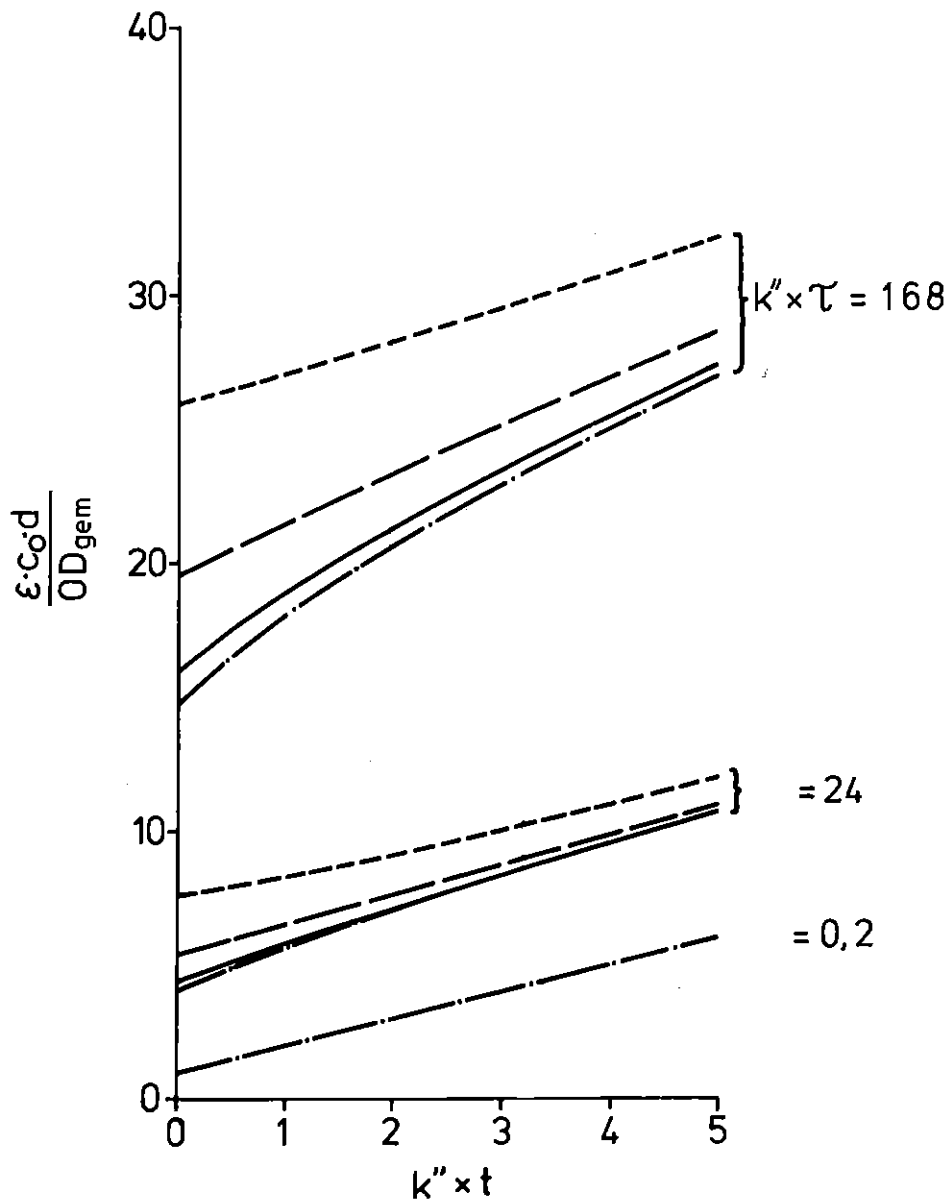


Abbildung 5 : Die reziproke normierte optische Dichte OD_{gem} für eine Reaktion 2. Ordnung in Abhängigkeit vom Produkt aus Reaktionskonstante k'' und Zeit t für den Lichtverlauf Z_2 . Parameter sind $k'' \cdot \tau$ und $\epsilon \cdot c_0 \cdot d$ (— · — = 0,1 ; — = 1,0 ; — — = 4,0 ; = 12,0)

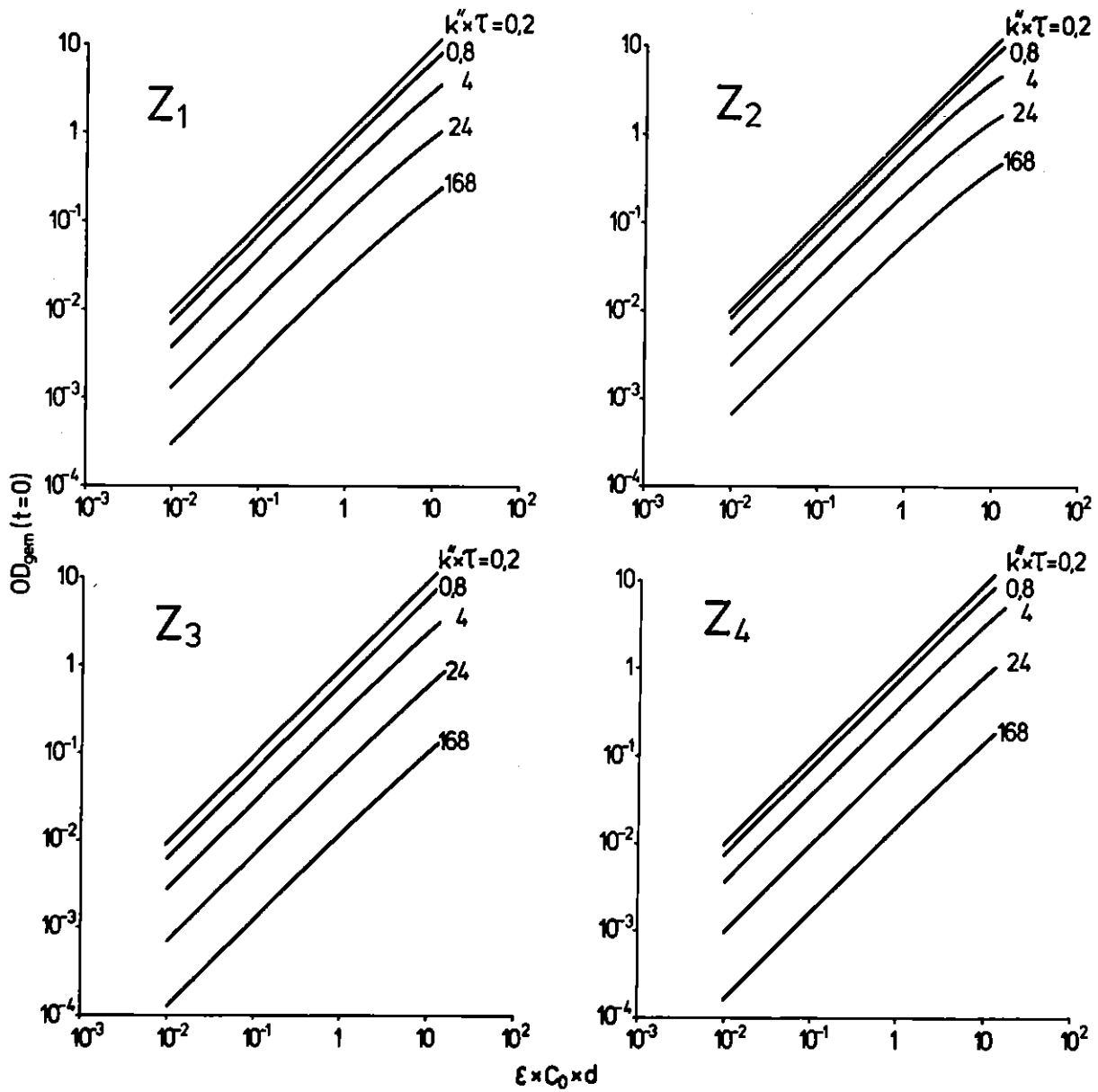


Abbildung 6 : Beziehung zwischen gemessener optischer Dichte OD_{gem} für $t=0$ und wahrer optischer Dichte $\epsilon \cdot c_0 \cdot d$ in Abhängigkeit von $k'' \cdot \tau$. $Z_1 - Z_4$ kennzeichnet die Form des Lichtimpulses (siehe Abb. 2)

3.3. Schlußfolgerung

Die Schwärzung eines Filmes ist nur in einem begrenzten Bereich dem Logarithmus der Lichtintensität proportional. Deshalb kann die optische Dichte auch nur über wenige Halbwertszeiten verfolgt werden. Aus den Abbildungen 4 und 6 ist bei Kenntnis der Belichtungszeit τ , sowie der wahren optischen Dichte $\epsilon \cdot c_0 \cdot d$ und der Größenordnung der Geschwindigkeitskonstanten, abzulesen, wie groß die zu erwartende optische Dichte OD_{gem} ist. Damit kann entschieden werden, ob es überhaupt möglich ist, mit Filmaufnahmen eine Absorption zu erfassen.

Ist eine intermediäre Absorption photographisch erfaßbar, kann aus den Abb. 3 und 4, bzw. 5 und 6 die wahre optische Dichte abgelesen werden, die einem gemessenen OD_{gem} -Wert entspricht. Danach ist zu entscheiden, ob in dem Bereich, in dem die photographisch registrierte optische Dichte liegt, die Kinetik der intermediären Spezies richtig erfaßt wird.

4. Abhängigkeit der optischen Dichte von der Schlitzfunktion

Die im vorangegangenen Abschnitt diskutierte Abhängigkeit der Transmission von der Belichtungszeit ging von der Voraussetzung aus, daß Fehler durch das begrenzte Auflösungsvermögen des Spektrographen vernachlässigbar sind. In einem realen Fall ist diese Voraussetzung jedoch nicht immer erfüllt. Es soll im folgenden Abschnitt geprüft werden, ob das Verhältnis der gemessenen optischen Dichte zur wahren Dichte $X(t)$ in einem größeren Dichtebereich erhalten bleibt, wenn die Absorptionslinien nicht mehr unendlich gut aufgelöst werden.

Der Einfluß, den das begrenzte Auflösungsvermögen des Spektrographen ausübt, kann durch eine Apparatfunktion, die sogenannte "Schlitzfunktion" σ beschrieben werden. Diese Schlitzfunktion wurde nach Kostkowski und Bass /2/ als Gauß-Funktion angenommen und hat die Form :

$$\sigma(|\omega-\omega'|) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{1}{b_{\sigma} \sqrt{\ln 2}} \cdot \exp\left(-\frac{(\omega-\omega')^2}{b_{\sigma}^2}\right) \quad (8)$$

Ihre Halbwertsbreite b_{σ} hängt mit dem Auflösungsvermögen δ des Spektrographen wie folgt zusammen :

$$b_{\sigma} = \sqrt{2} \cdot \delta \cdot \omega_0 \quad (9)$$

wobei ω_0 die Wellenzahl im Maximum der Absorptionslinie ist.

Bei Berücksichtigung eines begrenzten Auflösungsvermögens muß die Struktur der Absorptionslinie berücksichtigt werden. Die Wellenlängenabhängigkeit der Absorptionslinie soll durch den Faktor $P(\omega)$, mit dem $X(t)$ multipliziert wird, berücksichtigt werden.

Für $P(\omega, \omega_0)$ wurden jeweils ein Singulett, ein Dublett und ein Absorptionsspektrum mit neun verschieden großen Maxima gewählt. Als Kurvenform der einzelnen Absorptionslinien wurde eine Lorentzkurve angenommen :

$$P_L(\omega) = \frac{1}{\pi} \frac{b_L}{(\omega - \omega_0)^2 + b_L^2} \quad (10)$$

Hier ist b_L die Halbwertsbreite der Kurve. Diese Kurvenform liegt zum Beispiel bei einer durch Druck verbreiterten Linie vor.

Damit ergibt sich für die Intensität des Lichtes, das auf die Stelle ω des Filmes fällt :

$$I(\omega, t) = \int_t^{t+\tau} \int_{\omega_1}^{\omega_2} \sigma(|\omega - \omega'|) \cdot I_0(\omega', t') \cdot e^{-P(\omega') \cdot X(t')} \, d\omega' \, dt' \quad (11)$$

ω_1 und ω_2 sind dabei die Frequenzen, bei denen der Einfluß auf die Stelle ω verschwindet.

Ist die Halbwertsbreite der Schlitzfunktion b_σ größer als die Halbwertsbreite der Absorptionslinien oder größer als die Linienabstände eines Multipletts, d.h. wird das Multiplett nicht mehr aufgelöst, dann ist besonders bei optischen Dichten größer als 1 der gemessene Wert nicht mehr proportional dem wahren Wert $X(t)$. Dies ist in Abb. 7 für ein Singulett dargestellt. Bei Multipletts erhält man ähnliche Kurven. Die Darstellung zeigt die Abhängigkeit der gemessenen optischen Dichten $OD_{\text{gem}}(t)$ von den wahren optischen Dichten $\epsilon \cdot c(t) \cdot d$. Die Kurven ergeben sich durch Einsetzen von $b_\sigma = 0,1 \text{ cm}^{-1}$ bzw. $b_\sigma = 1,0 \text{ cm}^{-1}$ für die Halbwertsbreiten der Schlitzfunktion in Gleichung (11). Die Linienbreite wurde mit $b_L = 0,1 \text{ cm}^{-1}$ angenommen. Für Gaußverteilungen, die in Nicht-Gleichgewichtssystemen vorherrschen, ergeben sich ähnliche Aussagen.

Ist die Proportionalität der optischen Dichten nicht mehr gegeben, was z.B. durch Verdoppelung des Lichtweges und damit der exakten optischen Dichte festgestellt werden kann, so kann die von Dreyer, Pätz und Perner /4/ für Messungen mit Sekundär-

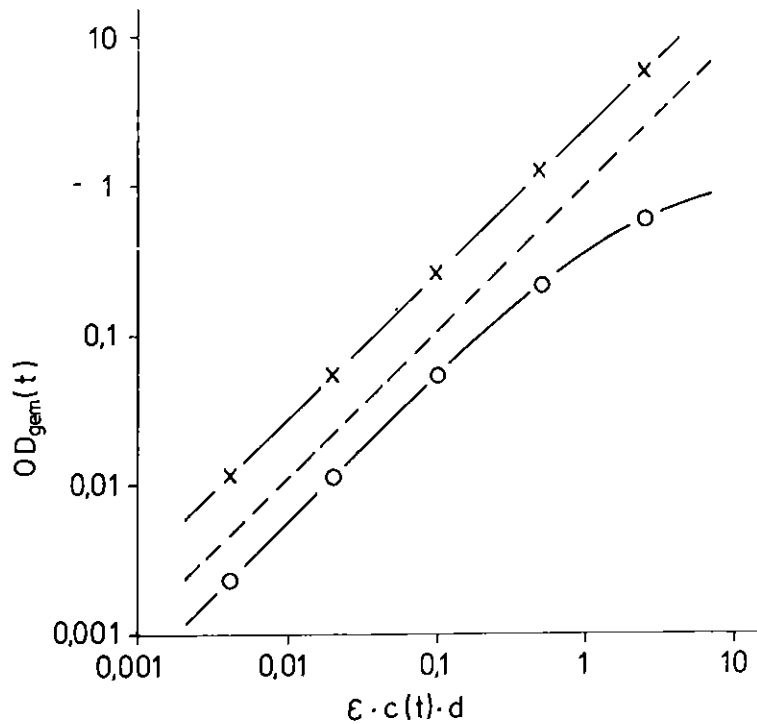


Abbildung 7 : Beziehung zwischen gemessener optischer Dichte $OD_{gem}(t)$ und wahrer optischer Dichte $\epsilon \cdot c(t) \cdot d$ in Abhängigkeit von b_{σ} (x : $0,1 \text{ cm}^{-1}$; o : $1,0 \text{ cm}^{-1}$; — — — : korrigierte Kurve für $1,0 \text{ cm}^{-1}$)

Elektronen-Vervielfachern abgeleitete Korrekturmethode angewandt werden. Kennt man die Werte, die sich bei Verdoppelung der wahren optischen Dichte ergeben, so läßt sich ein Korrekturfaktor K berechnen nach

$$K = \frac{(1 - 2 \cdot (I/I_0)_1 + (I/I_0)_2)}{(1 - (I/I_0)_1)^2} \quad (12)$$

und mit ihm erhält man korrigierte optische Dichten,

$$OD_{korr} = - \ln [K ((I/I_0)_1 - 1) + 1] \quad (13)$$

die den wahren Werten proportional sind.

Die Kurve für $b_{\sigma} = 1.0 \text{ cm}^{-1}$ ist auf diese Weise korrigiert worden und ebenfalls in Abb. 7 dargestellt. Eine andere Möglichkeit der Korrektur für optische Dichten > 5 wurde von Callear und Tyermann /6/ beschrieben.

5. Zusammenfassung

Es wurde der Einfluß der endlichen Belichtungszeit und des begrenzten Auflösungsvermögens auf kinetische Messungen mit Filmaufnahmen untersucht. Sowohl für Reaktionen 1. Ordnung als auch für Reaktionen 2. Ordnung sind bei hohen optischen Dichten und im Verhältnis zur Reaktionsdauer langen Belichtungszeiten die Fehler durch die endliche Belichtungszeit groß. Während jedoch bei Reaktionen 1. Ordnung diese Fehler nach kurzen Zeiten in der Größenordnung der übrigen Meßfehler liegen, treten bei Reaktionen 2. Ordnung nur dann tolerable Fehler auf, wenn die Halbwertszeit der Reaktion groß ist gegen die Belichtungszeit. Für die Korrektur der Fehler aufgrund des begrenzten Auflösungsvermögens wird auf eine Möglichkeit hingewiesen.

Literaturangabe

/1/ S.S. Penner, Quantitative Molecular Spectroscopy and
Gas Emissivities, Addison-Wesley Publ. Com. 1959

/2/ H.J. Kostkowski, A.M. Bass
J. Opt. Soc. Amer., 46, 1060 (1956)

/3/ J.U. White, J. Chem. Phys., 8, 79 (1940)

/4/ J.W. Dreyer, H.W. Pätz, D. Perner
Jül-784-PC

/5/ M.F. Kamat, Dissertation, Universität Bonn (1973)

/6/ A.B. Callear, W.J.R. Tyermann
Trans. Faraday Soc., 62, 371 (1966)

Wir danken Herrn Dr. J.W. Dreyer und Herrn Dr. D. Perner für wertvolle Diskussionen. Ebenfalls sei Herrn J. Zillikens für die Ausführung der Zeichnungen gedankt.

