



Univerzita Palackého
v Olomouci

Úvod do atomové spektrometrie

Atomová spektrometrie ACH/ASX, ACH/AS

(c) David MILDE, 2022



Univerzita Palackého
v Olomouci

Náplň předmětu a doporučená literatura

– Náplň předmětu:

- fyzikální úvod, základy instrumentace,
- atomová spektrometrie valenčních elektronů: AAS, AFS, OES,
- atomová spektrometrie subvalenčních elektronů,
- anorganická hmotnostní spektrometrie,
- úvod do analýzy povrchů.

– LITERATURA:

- Kanický V. a kol.: Analýza anorganických látek. 2THETA Český Těšín, 2021.
- Záruba K. a kol.: Analytická chemie, 2. díl. VŠCHT Praha, 2016.
- Černohorský T., Jandera P.: Atomová spektrometrie. Univerzita Pardubice, 1997.
- Skoog D.A., West D.M., Holler F.J., Crouch S.R.: Analytická chemie. VŠCHT Praha, 2019.



Univerzita Palackého
v Olomouci

Z historie atomové spektrometrie

- I. Newton (1643-1727): rozklad bílého světla hranolem (zřejmě v r. 1672).
- Jan Marek Marci (z Kronlandu): popsal stejný jev již v r. 1648 v tzv. Knize o duze.
- Kirchhoff a Bunsen (1859) zkonstruovali plamenový spektroskop – analýza některých prvků, př. Na.
- Rowland (1890): první konkávní mřížka s 1720 vrypů/mm a první monochromátor.
- 1900-1920: první výzkumy s jinými budícími zdroji než plamen – oblouk a jiskra.
- 1923: první studie AFS v plamenu, 1964: první AFS přístroj.
- 1940: fotoelektrická detekce záření ve spektrální analýze.
- A. Walsh (1955): první AAS přístroj již s fotoelektrickým detektorem (od 1962 komerčně dostupný).
- Grafitová kyveta v AAS – princip L'vov (1959), nová konstrukce Massmann (1967).
- S. Greenfield et al. (1963): první využití ICP v analytické chemii.
- Zeemanova korekce v AAS 1971.
- V. Fassel et al. (1983): první komerční ICP-MS přístroj.



Univerzita Palackého
v Olomouci

Metody atomové spektrometrie valenčních elektronů

– Metody:

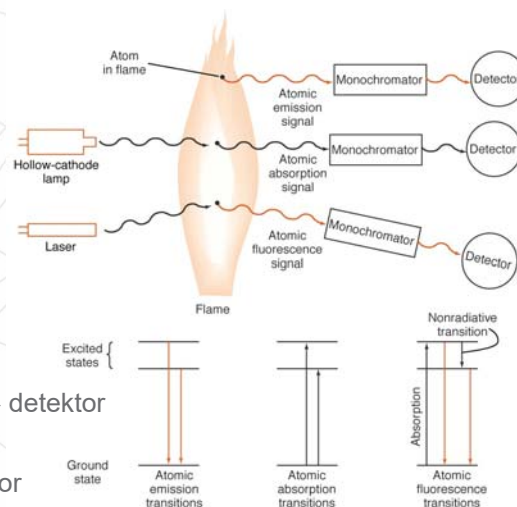
- optická emisní spektrometrie (OES, AES)
 - nezářivá excitace
- atomová absorpční spektrometrie (AAS)
- atomová fluorescenční spektrometrie (AFS)
 - zářivá excitace

– Předpoklad: volné atomy v plynném stavu.

– „Bloková“ schémata spektrometrů:

- OES: atomizátor → mono/polychromátor → detektor
- AAS: zdroj záření → atomizátor → monochromátor → detektor
- AFS: zdroj záření → atomizátor

↓ monochromátor → detektor





Univerzita Palackého
v Olomouci

Výběrová pravidla a dovolené přechody ve spektrech

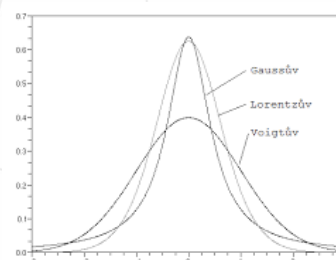
- Atomová spektra mají čárový charakter, dovolené přechody se projevují velmi úzkými, izolovanými liniemi, které se nazývají (spektrální) čáry.
- Elektrony nemohou přecházet mezi libovolnými energetickými hladinami:
 - zakázané přechody – neposkytují při přeskoku elektronů spektrální čáry,
 - dovolené přechody – projeví se ve spektrech čarami, splňují výběrová pravidla.
- Výběrová pravidla (rozdíly mezi kvantovými čísly):
 1. Hlavní kvantové číslo n se může měnit libovolně (př. dovolených přechodů: $1s \rightarrow 2p$, $1s \rightarrow 4p$, ...).
 2. Vedlejší kvantové číslo L se může měnit ± 1 (dovolené $s \rightarrow p$, $d \rightarrow p$; zakázané $d \rightarrow s$, $s \rightarrow s$).
 3. Spin elektronu se při přechodu nesmí měnit (celkové kvantové číslo $\Delta S = 0$).
 4. Vnitřní kvantové číslo J se nemění ($\Delta J = 0$) nebo se mění o 1 ($\Delta J = \pm 1$).



Univerzita Palackého
v Olomouci

Výběrová pravidla a dovolené přechody ve spektrech

- S rostoucím počtem valenčních e^- dochází k jejich vzájemné interakci a k porušení platnosti výběrových pravidel.
- Spektrální čáry dovolených přechodů jsou intenzivnější než u přechodů zakázaných.
- Pro spektrální čáru jsou důležité:
 - šířka čáry
 - intenzita čáry
- Spektrální čára má Voigtův profil a typickou šířku 10^{-3} nm.





Univerzita Palackého
v Olomouci

Vznik atomových (emisních) spekter

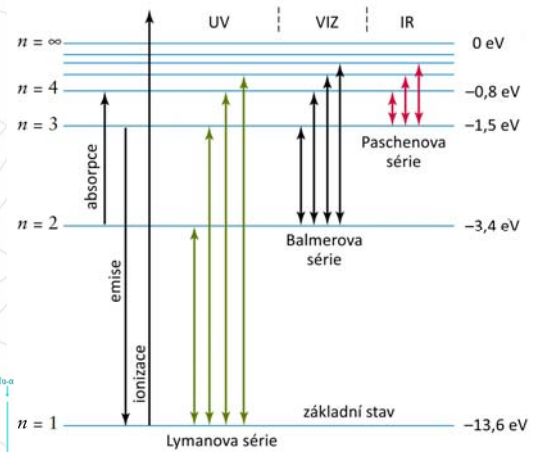
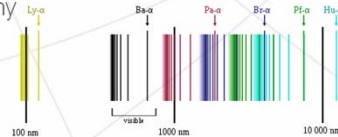
- Atomové spektrum má charakteristickou výstavbu. I pro H je ve spektru mnoho čar, které se řadí do sérií podle jejich objevitelů.
- První byla popsána Balmerova série a z ní odvozena Rydbergova rovnice (pro vodík):

$$\frac{1}{\lambda} = R \cdot \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

R je Rydbergova konstanta ($R = 1,0967 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$)

n_1 hlavní kvantové číslo nižší E hladiny

n_2 hlavní kvantové číslo vyšší hladiny



Spektrální čáry u vodíkového atomu



Univerzita Palackého
v Olomouci

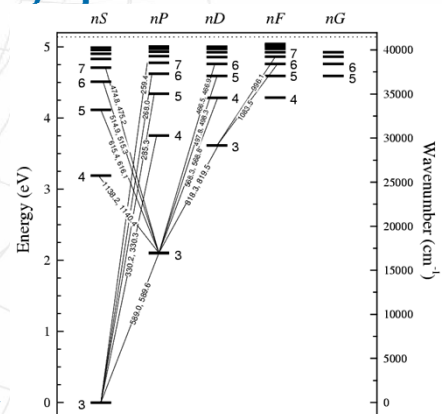
Vznik atomových (emisních) spekter

- Pro víceelektronové atomy má Rydbergova rovnice tvar:

$$\frac{1}{\lambda} = R \cdot Z^2 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

Z je atomové číslo

- Čáry atomů označujeme jako atomové čáry, u iontů pak iontové čáry. Pro stejný prvek jsou atomová a iontová spektra podobná, ale liší se λ .
- Znázornění přechodů mezi E hladinami elektronů v atomu či iontu – Grotrianův diagram.
 - U molekul kvůli podhladinám Jablonského diagram.



Sodium

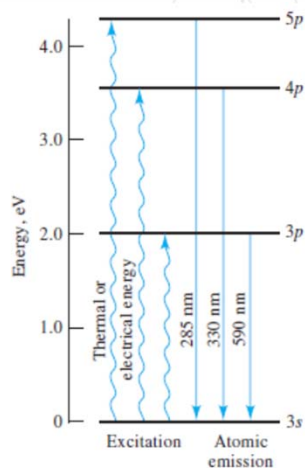
$Z : 11$ Ioniz. Pot. : 5.138 eV
ground state : $1s^2 2s^2 2p^6 3s$

Diagram dovolených přechodů pro Na

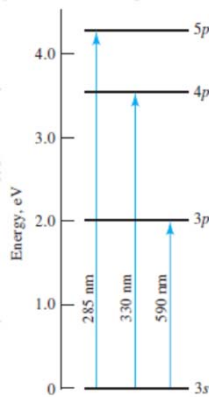


Univerzita Palackého
v Olomouci

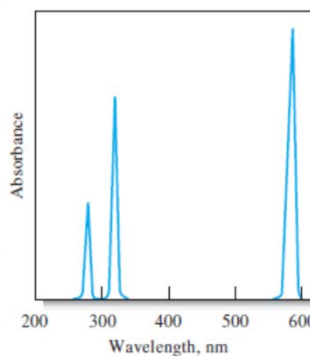
Vznik atomových spekter – příklad Na



Vznik emisních čar u Na



Vznik absorpčních čar u Na



Zjednodušené absorpční spektrum Na



Univerzita Palackého
v Olomouci

Šířka spektrální čáry

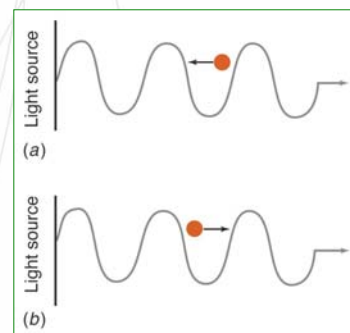
- Přirozená šířka spektrální čáry je určena dobou života excitovaného stavu ($\sim 10^{-8}$ s) a Heisenbergovým principem neurčitosti. Kratší doba excitovaného stavu znamená širší spektrální čáru a naopak.
 - Přirozená šířka absorpční nebo emisní čáry je v řádu 10^{-5} nm.
- Rozšíření spektrální čáry: k celkové šířce spektrální čáry přispívají dva základní typy rozšíření, které jsou závislé na teplotě:
 - Dopplerovo rozšíření (příspěvek na $4 \cdot 10^{-3}$ až $5 \cdot 10^{-3}$ nm)
 - Lorentzovo rozšíření (příspěvek na $3 \cdot 10^{-3}$ nm)
- Atomové emisní čáry prvků v plamenu mají šířku řádově 10^{-3} nm.
- V běžných spektrometrech je pozorovaná šířka čáry určena vlastnostmi spektrometru, nikoli zkoumaným atomovým systémem.



Univerzita Palackého
v Olomouci

Šířka spektrální čáry – rozšíření

- **Dopplerovo rozšíření** – způsobuje rychlý pohyb atomů emitujících či absorbujících záření. Atomy pohybující se směrem k detektoru emitují záření nepatrně kratší λ než atomy pohybující se kolmo. Při pohybu od detektoru dopadá záření delší λ . Vliv rozšíření roste s t , protože se s ní zvyšuje rychlost pohybu částic.
- **Lorentzovo rozšíření** – srážky mezi atomy v plynné fázi způsobují nezářivou relaxaci a zkracují dobu života excitovaného stavu, čímž způsobují rozšíření spektrálních čar. Šířka čáry roste s koncentrací částic v prostoru a s t .



Princip Dopplerova jevu



Univerzita Palackého
v Olomouci

Intenzita spektrální čáry

Závisí na 3 faktorech:

1. Na počtu atomů ve výchozím stavu – popisuje Boltzmannův zákon.

- o Poměr počtu atomů v excitovaném a základním stavu se zvyšuje s rostoucí teplotou a klesá s energetickým rozdílem mezi oběma stavy.
- o Př.: pro $T = 300 \text{ K}$ a $\lambda = 400 \text{ nm}$ je $N_2/N_1 = 10^{-52}$, což je $<$ Avogadrovo číslo \Rightarrow všechny atomy jsou v základním stavu.

2. Na statistické váze stavu, která je dána stupněm degenerace, tj. počtem podhladin tohoto stavu, které mají stejnou energii, např. atomy lišící se magnetickým kvantovým číslem.

3. Na pravděpodobnosti energetického přechodu z výchozího do výsledného stavu, ta závisí na symetrii vlnových funkcí obou stavů a je úměrná velikosti změny dipólového momentu při přechodu (povolené a zakázané přechody).



Vliv teploty na atomová spektra

- Buzení atomových emisních spekter nastává v plynném prostředí, které musí mít dostatečnou t , aby došlo k termické disociaci sloučenin ve vzorku (řádově 10^3 K). S rostoucí t dochází k disociaci molekul na volné atomy, další zvyšování t vede k ionizaci.

- Disociace (t k překonání E_{vaz}): $\text{MX} \leftrightarrow \text{M} + \text{X}$, popisuje disociační konstanta K_D
- Ionizace (další růst t): $\text{M} \leftrightarrow \text{M}^+ + \text{e}^-$, popisuje ionizační konstanta K_I

$$K_D = \frac{[\text{M}] \cdot [\text{X}]}{[\text{MX}]} \quad K_I = \frac{[\text{M}^+] \cdot [\text{e}^-]}{[\text{M}]}$$

- Boltzmannův zákon:

- poměr počtu atomů v excitovaném (N^*) a základním (N) stavu
- g je statistická váha stavu (konstanta),
- $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ J.K⁻¹ tzv. Boltzmannova konstanta

$$\frac{N^*}{N} = \frac{g^*}{g} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right)$$