

ATOMOVÁ SPEKTROMETRIE

doc. Ing. David MILDE, Ph.D.

tel.: 585634443

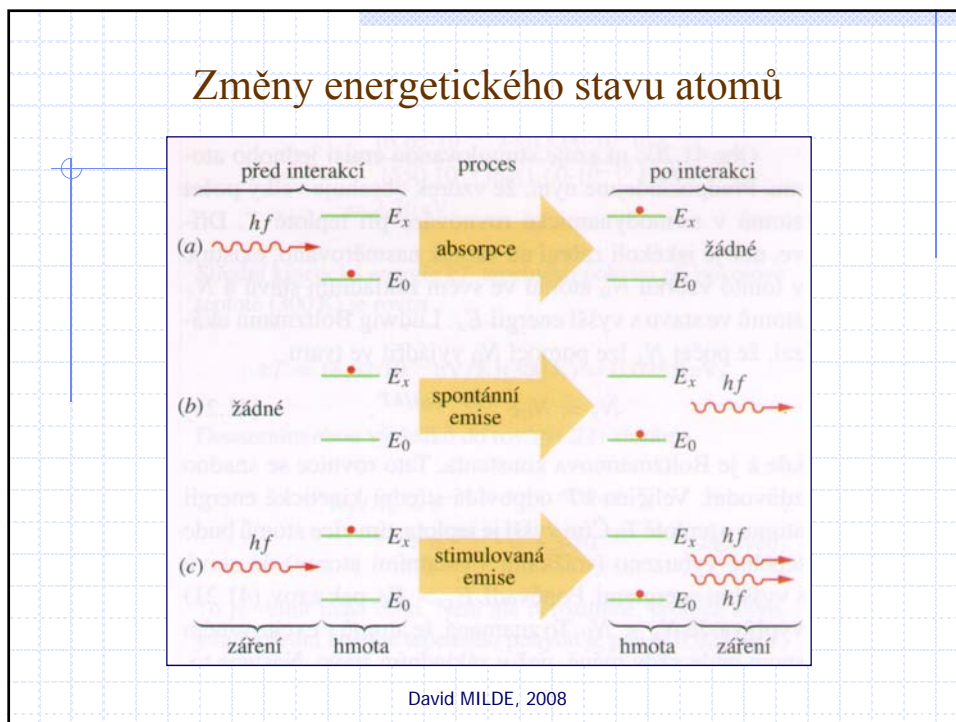
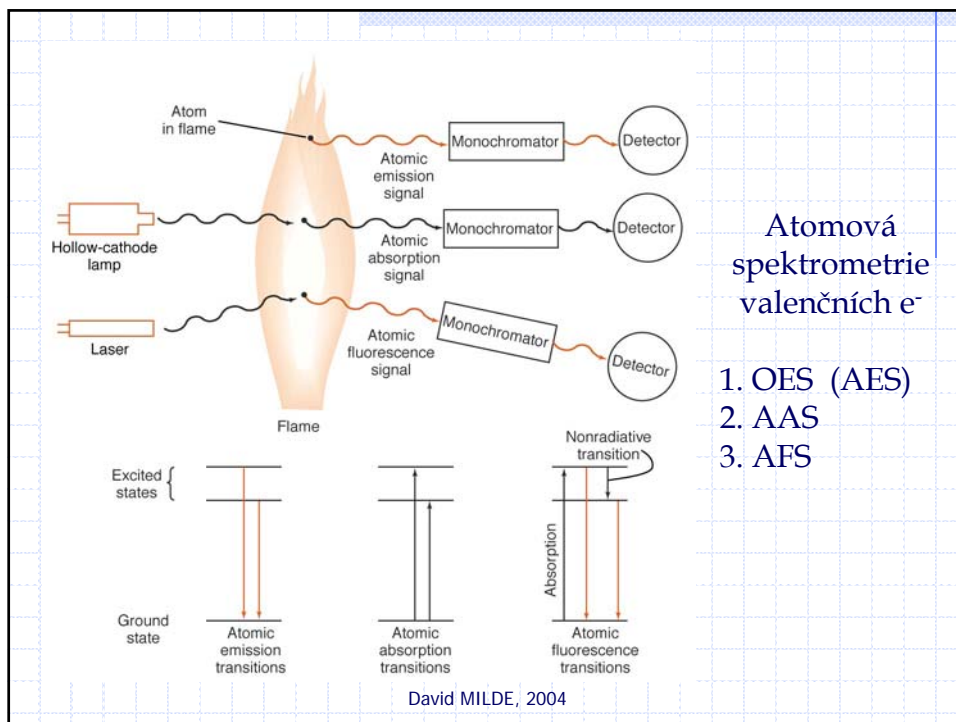
E-mail: david.milde@upol.cz

(c) David MILDE, 2004-2017

Doporučená literatura

- ◆ Černohorský T., Jandera P.: *Atomová spektrometrie*. Univerzita Pardubice 1997.
- ◆ Komárek J.: *Atomová absorpční spektrometrie*. Masarykova univerzita, Brno 2000.
- ◆ Lajunen L.H.J.: *Spectrochemical analysis by atomic absorption and emission*. RSC, Cambridge 1992.
- ◆ Dean J.R.: *Practical Inductively Coupled Plasma Spectroscopy*. John Wiley & Sons Ltd., Chichester 2005.

David MILDE, 2004



Atomová spektra – čárová spektra

- ◆ Tok záření P - množství zářivé energie (Q_E) přenesené od zdroje za jednotku času.
- ◆ Zářivá intenzita (zářivost) I ; $I = P/\omega$ [$W \cdot sr^{-1}$], kde ω je prostorový úhel paprsku.

INTENZITA SPEKTRÁLNÍ ČÁRY

- ◆ Závisí na 3 faktorech:
 - počtu atomů ve výchozím stavu (Boltzmanův zákon),
 - statistické váze stavu – dána stupněm degenerace podhladiny e ,
 - pravděpodobnosti přechodu – závisí na symetrii vlnových funkcí obou stavů.

David MILDE, 2004

Šířka spektrální čáry

- ◆ Spektrální čára není nekonečně úzká, ale vykazuje rozšíření a profil.
- ◆ Minimální pološířka čáry je dána přirozenou šířkou čáry ($\Delta\nu_p = 10^{-5}$ nm) je dána Heisenbergovým principem neurčitosti (není možné zcela přesně určit polohu e^- a jeho rychlost; ekvivalentně pak E a čas).

$$\partial\lambda = \frac{\lambda^2}{c\tau}, \quad \tau = 10^{-8} - 10^{-9} \text{ s}$$

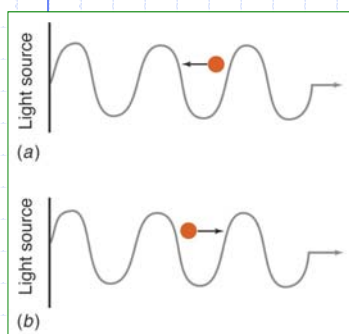
- Pološířka čáry = šířka v polovině výšky.
- Přirozená šířka čáry způsobená rozšířeními $\approx 5 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-3}$ nm.

David MILDE, 2004

Šířka spektrální čáry

◆ Dopplerovo rozšíření (vliv teploty) – chaotický tepelný pohyb
 ⇒ atomy se pohybují různými rychlostmi v různých směrech ke směru šíření záření.

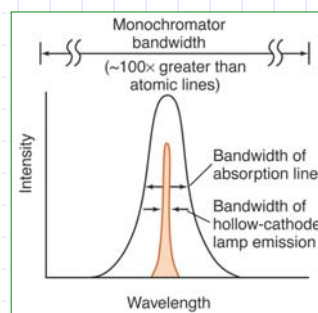
- Dopplerův efekt: hv záření se „zvysuje“ při pohybu atomu ke zdroji a hv záření se „snižuje“ při pohybu atomu od zdroje.



$$\partial\lambda = \frac{2\lambda}{c} \sqrt{\frac{2RT}{Ar}}$$

$$T_2 \sim 2500 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$T_1 \sim 25 \text{ }^\circ\text{C}$$



David MILDE, 2004

Šířka spektrální čáry

◆ Lorentzovo rozšíření (vliv koncentrace) – při srážkách atomů v analyzátoru dochází k deformaci atomových orbitalů a tím ke změnám E příslušných stavů.

- Starkovo rozšíření – interakce analytu s nabitými částicemi v elektrickém poli.
- Van der Walsovo rozšíření – srážky (interakce) analytu s neutrálními částicemi.
- Holtsmarkovo rozšíření – srážky s atomy stejného druhu.

◆ Rozšíření vlivem hyperjemné struktury čar v důsledku jaderného spinu.

David MILDE, 2004

Atomová spektra

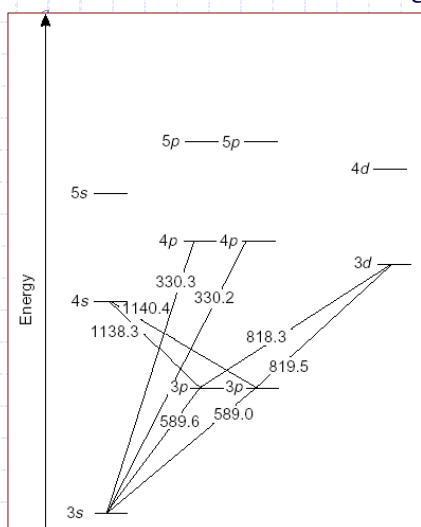
- ◆ Optické spektrum – přechody valenčních e^- jsou dovolené splňují-li tato výběrová pravidla:
 - Hlavní kvantové číslo n se může měnit libovolně.
 - Vedlejší kvantové číslo: $\Delta L = \pm 1$.
 - Vnitřní (magnetické) kvantové číslo: $\Delta J = \pm 1$ nebo 0 .
- ◆ S rostoucím počtem valenčních e^- dochází k jejich vzájemné interakci a k porušení platnosti výběrových pravidel. Spektrální čáry dovolených přechodů jsou intenzivnější než u přechodů zakázaných.
- ◆ Rydbergova rovnice popisuje vznik atomových spekter (vychází z Bohrovy teorie atomu):

$$\Delta E = hc \tilde{\nu} \quad \tilde{\nu} = \frac{\Delta E}{h \cdot c} = R \cdot Z^2 \cdot \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right), \quad \text{kde } n_1 > n_2$$

R ... Rydbergova konstanta
R = 1,097.10⁻⁷ m⁻¹

David MILDE, 2004

Atomová spektra

Na s elektronovou konfigurací [Ne] 3s¹ (1 val. e⁻)

Absorpce fotonu je spojena s excitací e^- do atomového orbitalu s vyšší E.

Povolený přechod (výběrové pravidlo):

$\Delta L = \pm 1$

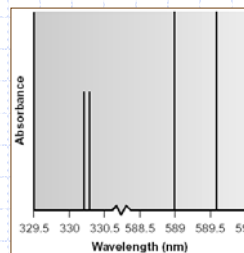
povolené

$s \rightarrow p$

zakázané

$s \rightarrow d$

Rozštěpením hladin vzniká násobná struktura (multiplacita): dublety, triplety, ...



Absorpční spektrum Na

David MILDE, 2004

Atomová spektra

- ◆ K popisu E hladin atomu se používají spektroskopické termy:

$$n^{2S+1}L_J$$

- n – hlavní kvantové číslo
- L – vedlejší kvantové číslo (S pro L=0; P pro L=1, D pro L=2, ...)
- J – celkové vnitřní kvantové číslo, vypočte se $J = L + S$
- S – spinové kvantové číslo

- ◆ Term Na v základním stavu: $3^2S_{1/2}$.

$$n = 3; J = 0 + 1/2 = 1/2; S = 2 \cdot 1/2 + 1 = 2$$

- ◆ V absorpčním spektru Na jsou čáry z termu $3^2S_{1/2}$ na P termy:

$$3^2S_{1/2} \rightarrow 3^2P_{1/2} \text{ a } 3^2P_{3/2} \text{ (589,6 a 589,0 nm)}$$

$$3^2S_{1/2} \rightarrow 4^2P_{1/2} \text{ a } 4^2P_{3/2} \text{ (330,3 a 330,2 nm)}$$

David MILDE, 2008

Atomová spektra – vliv teploty

- ◆ Intenzita spektrální čáry závisí na tom, zda je přechod povolený či zakázaný.
- ◆ Dále ovlivňuje intenzitu teplota: každý typ zdroje (v OES) má určitou průměrnou t , která je vhodná pro excitaci určitých prvků.

- ◆ Boltzmannův zákon:

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

kde g je statistická váha stavu (odpovídá degeneraci energ. stavu)

$k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ tzv. Boltzmannova konstanta

- ◆ S rostoucí teplotou dochází k disociaci molekul na volné atomy, další zvyšování teploty vede k ionizaci.

David MILDE, 2004

Termická rovnováha

- ◆ **DISOCIACE** – potřeba E k překonání E_{vaz}



$$K_D = \frac{[\text{M}] \cdot [\text{X}]}{[\text{MX}]} \quad \text{stupeň disociace} \quad \alpha_D = \frac{[\text{M}]}{[\text{M}] + [\text{MX}]} \quad \text{pak} \quad K_D = \frac{\alpha_D^2 \cdot c}{1 - \alpha_D}$$

- Ovlivnění stupně disociace: roste s teplotou, závisí na koncentraci, mění se podle typu sloučeniny kovu, je ovlivňován produkty hoření.

- ◆ **IONIZACE** – růst teploty způsobuje ionizaci



$$K_I = \frac{[\text{M}^+] \cdot [\text{e}^-]}{[\text{M}]} = \frac{\alpha_1^2 \cdot c_M}{1 - \alpha_1}$$

- Ovlivnění stupně ionizace: roste s teplotou a snižující se E_{ion} , roste se snižující se koncentrací analytu, lze jej snížit dalšími zdroji e^- .

David MILDE, 2004

Měření absorpce

- ◆ Atomy absorbují záření ve velmi úzkém spektrálním intervalu (0,0005 – 0,005 nm) \Rightarrow zdroj záření musí emitovat vysokou zářivou E.

- ◆ Lambertův-Beerův zákon:

$$A = \varepsilon \cdot b \cdot c \quad \varepsilon \text{ je molární absorpční koeficient [l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}]$$

- ◆ V praxi se používá pro stanovení metoda kalibrační křivky nebo standardních přídavek. Zakřivení kalibrační křivky bývá způsobeno:

- hyperjemnou strukturou některých prvků,
- zářivým pozadím zdroje záření,
- větší šířkou emisní čáry – vliv samoabsorpce.

David MILDE, 2010