

**Ćwiczenie:**

**Wyznaczenie stałych atomowych metodą spektroskopii emisyjnej.**

*Celem ćwiczenia jest wyznaczenie prawdopodobieństw przejść dla emisyjnych linii atomowych Mn I*

**1. Wstęp**

**Stale atomowe**, takie jak prawdopodobieństwo przejścia  $A_{ki}$  dla linii emisyjnej (nazywane również współczynnikiem Einsteina emisji spontanicznej) i moc oscylatora linii absorpcyjnej ( $f_{ik}$ ) są fundamentalnymi stałymi spektroskopowymi (zwanymi niekiedy stałymi struktury atomowej) używanymi w opisie ilościowym spontanicznej emisji i absorpcji promieniowania przez atomy (jony). Pomiedzy tymi stałymi istnieją ściśle liczbowe związki, mianowicie:

$$f_{ik} = 1,499 \cdot 10^{-14} \lambda_{ki}^2 \frac{g_k}{g_i} A_{ki} \quad (1)$$

gdzie  $A_{ki}$  podane jest w  $s^{-1}$ ,  $\lambda$  - długość fali promieniowania (linii) w nm,  $g$  - to waga statystyczna poziomu, indeksy  $k$  oraz  $i$  odnoszą się do wyższego i niższego stanu elektronowego.

Emisja spontaniczna (samorzutna) polega na przejściu atomu ze stanu  $k$  (o wyższej energii) do stanu  $i$  (o niższej energii) z jednoczesnym wypromieniowaniem kwantu energii równego  $E_k - E_i = hc/\lambda_{ki}$ , niezależnie od działania nań czynników zewnętrznych (w odróżnieniu od emisji wymuszonej). Liczba przejść promienistych z poziomu  $k$  na poziom  $i$  ( $Z_{ki}$ ) związana z tą emisją jest proporcjonalna do liczby atomów w danym stanie wzbudzonym  $N_k$  i wynosi w jednostce czasu

$$Z_{ki} = A_{ki}N_k, \quad (2)$$

zatem prawdopodobieństwo przejścia  $A_{ki}$  jest to ilość fotonów o określonej częstotliwości emitowanych w jednostce czasu przez jeden atom (cząstkę).

Liczba atomów będących w danym stanie wzbudzonym maleje wykładniczo z upływem czasu. Średni czas życia pewnego atomu w stanie wzbudzonym, czyli czas po którym początkowa liczba atomów w tym stanie zmaleje do  $1/e$  wynosi

$$\tau = 1/A_{ki} \quad (3)$$

Prawdopodobieństwa przejść  $A_{ki}$  dla linii emisyjnych atomów i jonów można wyznaczyć różnymi metodami eksperymentalnymi i teoretycznymi. Stosunkowo często stosowana jest metoda spektrometrii emisyjnej, zwana również metodą natężeniową, gdyż wielkością bezpośrednio mierzoną jest natężenie linii widmowej w promieniowaniu plazmy o odpowiedniej charakterystyce termodynamicznej.

**1.1. Podstawowe zależności metody natężeniowej**

Metodę natężeniową można stosować pod warunkiem, że plazma, której promieniowanie wykorzystujemy jest w stanie lokalnej równowagi termodynamicznej (LRT) lub przynajmniej częściowej lokalnej równowagi termodynamicznej (pLRT).

W przypadku plazm generowanych pod ciśnieniem atmosferycznym, takich jak argonowa plazma indukcyjnie sprzężona, założenie częściowej lokalnej równowagi termodynamicznej jest zazwyczaj

spełnione (patrz: [http://www.zcha.pwr.wroc.pl/chc01741/cwiczenie\\_5.pdf](http://www.zcha.pwr.wroc.pl/chc01741/cwiczenie_5.pdf)). Z prawa Boltzmann'a wynika, że wówczas wyrażenie na intensywność linii  $I_{ki}$  o długości fali  $\lambda_{ki}$  można zapisać w postaci :

$$I_{ki} = const \cdot N \frac{h c g_k A_{ki}}{\lambda_{ki} Q(T)} \exp\left(-\frac{E_k}{kT_{wzb}}\right) \quad (4)$$

gdzie :  $const$  – stała uwzględniają geometrię strumienia kwantów i źródła promieniowania,  $N$  – całkowita liczba atomów pierwiastka dla danego stopnia jonizacji,  $E_k$  – energia wzbudzenia,  $T_{wzb}$  – temperatura wzbudzenia,  $Q(T)$  – suma stanów energii elektronowej,  $h$ ,  $c$ ,  $k$  – stałe uniwersalne.

Temperatura w równaniu (4) jest temperaturą wzbudzenia, którą można wyznaczyć w oparciu o emisyjne linie atomowe lub jonowe emitujących pierwiastków.

Zgodnie z równaniem (4), stosunek intensywności dwóch linii emisyjnych danego pierwiastka jest w warunkach LTE (pLTE) równy :

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{g_1 \lambda_2 A_1}{g_2 \lambda_1 A_2} \exp\left(-\frac{E_1 - E_2}{kT_{wzb}}\right) \quad (5)$$

gdzie  $I_1$ ,  $I_2$  – intensywności linii pierwiastka w tym samym stanie jonizacji,  $g_1$ ,  $g_2$  oraz  $E_1$ ,  $E_2$  – wagi statystyczne i energie wzbudzenia wyższych stanów elektronowych analizowanych linii.

Stąd stosunek prawdopodobieństw przejścia dla dwóch przejść emisyjnych, lub inaczej mówiąc względne prawdopodobieństwo przejścia dwóch linii, z których jedną możemy przyjąć jako linię odniesienia (  $R$  - referencyjną) jest równy :

$$\frac{A_X}{A_R} = \frac{I_X g_R \lambda_X}{I_R g_X \lambda_R} \exp\left(-\frac{E_R - E_X}{kT_{wzb}}\right) \quad (6)$$

W tablicach spektroskopowych często podaje się wartości  $g_k A_{ki}$  dla emisji i  $g_i f_{ik}$  dla absorpcji, z uwagi na to że iloczyny te, a nie stałe  $A_{ki}$  lub  $f_{ik}$ , są z reguły wykorzystywane w spektrometrii. Zamiast równania (6) wprowadza się zatem zależność :

$$\frac{g_X A_X}{g_R A_R} = \frac{I_X \lambda_X}{I_R \lambda_R} \exp\left(-\frac{E_R - E_X}{kT_{wzb}}\right) \quad (6a)$$

gdzie indeks  $R$  oznacza linię referencyjną , zaś indeks  $X$  dotyczy kolejnej linii, której względne prawdopodobieństwo przejścia wyznaczamy.

**Wartość  $A_X$  może być unormowana do skali absolutnej, jeżeli  $A_R$  jest wielkością absolutną, wziętą z wiarygodnych danych literaturowych.**

Wykorzystanie metody natężeniowej wymaga znajomości temperatury wzbudzenia atomów (jonów) w plazmie, której promieniowanie wykorzystujemy. Wielkość tą można wyznaczyć z pomiarów intensywności linii spektralnych innych pierwiastków, dla których odpowiednie wartości  $A_{ki}$  zostały z dobrą dokładnością wcześniej poznane. Najczęściej stosuje się wówczas tzw. metodę grafiku Boltzmann'a, tj na podstawie równania

$$\ln\left(\frac{I_{ki} \lambda_{ki}}{g_k A_{ki}}\right) = const - \frac{E_k}{kT_{wzb}} \quad (7)$$

dopasowując dane metodą regresji liniowej, ze współczynnika nachylenia wyznacza się wartość  $T_{wzb}$ . (patrz [http://www.zcha.pwr.wroc.pl/chc01741/cwiczenie\\_5.pdf](http://www.zcha.pwr.wroc.pl/chc01741/cwiczenie_5.pdf) ). Precyzja pomiaru temperatury jest tym większa, im więcej wykorzystano linii o znanym  $A_{ki}$  i im większa jest różnica w energii kolejnych poziomów energetycznych  $E_k$ . Należy podkreślić, że w tym celu wystarczą względne wielkości  $I_{ki}$  i  $A_{ki}$ .

W dość zgodnej opinii specjalistów z obszaru spektroskopii plazmy dobrze do tego celu nadają się linie żelaza Fe I (atomów) lub Fe II (jonów jednokrotnie zjonizowanych).

Na maksymalną względną niepewność pomiaru prawdopodobieństw przejść metodą bazującą na równaniu (6) składają się cztery wyrazy:

$$\frac{\Delta A_X}{A_X} = \left| \frac{\Delta A_R}{A_R} \right| + \left| \frac{\Delta I_X}{I_X} \right| + \left| \frac{\Delta I_R}{I_R} \right| + \left| \left( \frac{E_X - E_R}{kT} \right) \frac{\Delta T}{T} \right| \quad (8)$$

czyli względną niepewność pomiaru wielkości normującej  $A_R$ , niepewność pomiaru natężenia wybranej linii  $I_X$  i linii normującej  $I_R$ , oraz niepewność pomiaru temperatury. Jeśli jednak różnica  $E_X - E_R$  stanowi mały ułamek eV, to ostatni składnik formuły (6) jest zanedbywany, czyli najbardziej znaczący wpływ na precyzję pomiaru  $A_X$  mają niepewności pomiaru linii wybranej i referencyjnej.

Opisany wyżej sposób pomiaru prawdopodobieństw przejść jest najczęściej stosowany w praktyce spektroskopowej.

## **2. Wykonanie doświadczenia**

*Sprzęt* : Spektrometr emisyjny ICP, pompki perystaltyczne, wysokociśnieniowa butla z odpowiednim reduktorem umożliwiającym kontrolowany i regulowany wypływ gazu (12 – 15 L/min) pod ciśnieniem 5-10 Ba, napełniona argonem.

*Odczynniki* : Roztwory soli żelaza(III) i manganu(II) o stężeniu w zakresie 20 – 100  $\mu\text{g/mL}$  w 3% roztworze kwasu azotowego(V).

### **2.1.Przebieg eksperymentu**

Wzbudzone argonową plazmę indukcyjnie sprzężoną i sprawdzono krótkookresową stabilność wyładowania (ang. short time stability) monitorując sygnały linii argonu oraz stosunek natężenia sygnału do tła. Do płomienia plazmy wprowadzono roztwory badanych soli stosując nebulizację pneumatyczną.

Przetestowano kalibrację spektrometru ze względu na pomiar długości fali w oparciu o linie argonu. Zarejestrowano linie spektralne żelaza i manganu w zakresie 250 – 440 nm

i ponownie dokonano kalibrowania spektrometru ze względu na długość fali. Wybrano do pomiaru wolne od interferencji spektralnych linie Fe I oraz Mn I biorąc pod uwagę ich intensywność, kształt i stosunek sygnału do tła. Przeprowadzono optymalizację systemu detekcji, a przede wszystkim napięcia na fotopowielaczu (jednakowe dla wszystkich linii pierwiastka) tak, aby intensywności wszystkich wybranych linii można było zmierzyć z dobrą dokładnością. Porównano widmo pierwiastków zarejestrowane dla stężeń 20, 40, 60, 80 i 100  $\mu\text{g/mL}$  i wybrano do finalnych pomiarów roztwory o stężeniu 60  $\mu\text{g/mL}$ . Zarejestrowano intensywności linii Fe I oraz Mn I.

### 3. Opracowanie wyników - zadanie dla studentów.

Korzystając z zarejestrowanych widm emisyjnych wyznaczyć względne prawdopodobieństwa przejść dla emisyjnych linii atomowych Mn I.

Etap 1.

W oparciu o zależność (8) wyznaczyć temperaturę wzbudzenia na podstawie intensywności linii Fe I, których stałe spektroskopowe zestawiono w Tabeli 1.

Bezwzględny błąd wyznaczenia temperatury wzbudzenia cytowaną metodą można obliczyć prostą formułą:  $\pm \Delta T_{wzb} = \left| \Delta a/a \right| T_{wzb}$ . Wartość stałej Boltzmanna wynosi  $k=8,617 \times 10^{-5}$  eV/K.

Tabela 1

Dane do wyznaczenia temperatury wzbudzenia z widma emisyjnego atomów żelaza

$\lambda_{ki}$ , nm	$E_k$ , eV	$g_k A_{ki}$ , $10^8$ s <sup>-1</sup>	$\lambda_{ki}$ , nm	$E_k$ , eV	$g_k A_{ki}$ , $10^8$ s <sup>-1</sup>
356,538	4,43	3,42	374,948	4,22	6,876
357,010	4,39	7,447	381,584	4,73	9,1
358,120	4,32	13,26	382,042	4,10	6,012
360,886	4,45	4,07	382,588	4,15	4,186
361,877	4,42	5,11	382,782	4,80	5,25
371,994	3,33	1,782	385,991	3,21	0,873
373,486	4,18	9,922	388,628	3,24	0,371

Etap 2.

Korzystając z zarejestrowanego widma atomów manganu, obliczyć w oparciu o równanie (6a) wartości względnych prawdopodobieństw przejścia dla linii Mn I, a dokładnie: ( $g_X A_X / g_R A_R$ ). Niezbędne dane spektroskopowe zamieszczono w Tabeli 3. Jako linię referencyjną (R), przyjąć linię Mn I 279,482 nm, ponieważ jest intensywna, o niewielkich potencjalnych interferencjach, niskiej energii wzbudzenia i dobrze znanej wartości prawdopodobieństwa przejścia. Przyjąć, opierając się na założeniu LTE, taką samą wartość temperatury dla atomów Mn jaką otrzymano dla Fe I.

Wyniki wpisać w kolumnie (4) Tabeli 2. W kolumnie (5) tej tabeli wpisać odpowiednie wartości  $g_X A_X$  względnych prawdopodobieństw przejść wymnożonych przez  $g_X$ , obliczone po podstawieniu za  $g_R A_R$  odpowiedniej wartości tego wyrażenia dla linii referencyjnej, która wynika z danych rekomendowanych przez NIST (National Institute of Standards and Technology). Dane te zawarto w Tabeli 3.

Na koniec, porównać wartości otrzymane w tym eksperymencie z tymi podanymi w bazie NIST, tzn obliczyć wartości stosunków  $g_X A_X / g_N A_N$ , gdzie  $g_N A_N$  to wartości literaturowe z bazy.

### Otrzymane rezultaty

Tabela 2. Względne wartości  $gA$  dla linii Mn I ( $g_X A_X$  – wyznaczone tutaj;  $g_N A_N$  – dane NIST-u)

$\lambda$ /nm	$I_X$ /j.u.	$E$ /eV	$g_X A_X / g_R A_R$	$g_X A_X$	$g_X A_X / g_N A_N$	Klasa linii
1	2	3	4	5	6	7
279,482		4,435	1,000	-	1,00	-
279,827		4,430				
280,106		4,425				
321,288		5,972				
323,072		5,980				
324,378		5,985				
325,614		5,985				

325,841	5,991
326,023	5,989
326,471	5,940
357,788	5,579
360,754	5,579
360,849	5,599
361,03	5,612
370,608	7,592
379,022	5,385
380,672	5,371
380,959	5,397
382,351	5,385
382,389	5,406
383,386	5,412
383,436	5,397
383,978	5,415
384,108	5,406
384,398	5,412

Tabela 3. Stałe spektroskopowe linii Mn I w zakresie 279 – 380 nm wg. bazy danych NIST

Observed Wavelength Air (nm)	Rel. Int. (?)	$A_{ki}$ ( $s^{-1}$ )	Acc.	$E_i$ (eV)	$E_k$ (eV)	$g_i$	-	$g_k$
279.482	6200	3.7e+08	C	0.0	- 4.434911	6	-	8
279.827	5100	3.6e+08	C	0.0	- 4.429441	6	-	6
280.106	3700	3.7e+08	C	0.0	- 4.424993	6	-	4
300.766	40	1.8e+07	E	3.134449	- 7.255542	6	-	8
301.116	40	1.1e+07	E	3.134994	- 7.251280	10	-	10
301.138	40	3.1e+07	E	3.135280	- 7.251280	8	-	10
301.645	60	2.9e+07	E	3.134994	- 7.244061	10	-	12
304.336	85	5.9e+07	E	3.135280	- 7.208030	8	-	8
304.457	330	5.7e+07	E	2.114214	- 6.185325	10	-	8
304.559	120	6.7e+07	E	3.134994	- 7.204751	10	-	10
304.704	200	6.1e+07	D	3.132552	- 7.200389	12	-	12
304.886	40	9.1e+06	E	3.134994	- 7.200389	10	-	12
305.436	250	4.6e+07	E	2.142695	- 6.200759	8	-	6
306.212	140	1.3e+07	E	2.163713	- 6.211488	6	-	4
306.602	170	1.6e+07	E	2.142695	- 6.185325	8	-	8
307.027	170	1.9e+07	E	2.163713	- 6.200759	6	-	6
307.313	160	3.7e+07	E	2.178214	- 6.211488	4	-	4
307.963	90	1.6e+07	E	2.186728	- 6.211488	2	-	4
308.133	50	3.0e+06	E	2.178214	- 6.200759	4	-	6
311.068	40	2.7e+07	E	3.372561	- 7.357159	6	-	8
314.818	60 <sub>w</sub>	8.8e+06	E	2.281614	- 6.218753	6	-	8
316.104	90 <sub>w</sub>	4.8e+06	E	2.297630	- 6.218753	8	-	8
317.850	140 <sub>w</sub>	3.7e+06	E	2.319170	- 6.218753	10	-	8
321.288	220	1.6e+07	E	2.114214	- 5.972072	10	-	10

321.695	65	2.45e+05	C+	0.0	-	3.852985	6	-	4
322.809	1000	6.4e+07	D	2.114214	-	5.953898	10	-	12
323.072	300	3.5e+07	E	2.142695	-	5.979260	8	-	8
324.378	330	5.3e+07	E	2.163713	-	5.984830	6	-	6
325.114	100	2.3e+07	E	2.178214	-	5.990683	4	-	2
325.295	310	1.8e+07	E	2.178214	-	5.988558	4	-	4
325.404	65	1.7e+06	E	2.114214	-	5.923285	10	-	8
325.614	310	5.0e+07	E	2.178214	-	5.984830	4	-	6
325.841	220	9.7e+07	E	2.186728	-	5.990683	2	-	2
326.023	180	3.8e+07	E	2.186728	-	5.988558	2	-	4
326.471	180	1.4e+07	E	2.142695	-	5.939314	8	-	10
329.688	65	1.5e+06	E	2.163713	-	5.923285	6	-	8
329.822	65	2.8e+07	E	3.372561	-	7.130589	6	-	4
333.067	70	7.4e+06	E	2.163713	-	5.885115	6	-	4
357.788	1400	9.4e+07	D	2.114214	-	5.578535	10	-	8
359.512	290	1.8e+07	E	2.163713	-	5.611422	6	-	4
360.754	420	2.3e+07	E	2.142695	-	5.578535	8	-	8
360.849	420	3.6e+07	E	2.163713	-	5.598644	6	-	6
361.030	360	4.2e+07	E	2.178214	-	5.611422	4	-	4
362.379	220	9.7e+06	E	2.178214	-	5.598644	4	-	6
362.974	140	2.8e+06	E	2.163713	-	5.578535	6	-	8
366.040	100	9.1e+07	D	4.639518	-	8.025730	12	-	14
367.052	70	5.9e+05	C	2.114214	-	5.491106	10	-	10
367.696	70	7.3e+07	D	4.665602	-	8.036597	10	-	12
368.209	50	7.6e+07	D	4.678819	-	8.045086	8	-	10
369.657	180	7.86e+06	C+	2.888419	-	6.241525	8	-	10
370.173	70	8.6e+05	C	2.142695	-	5.491106	8	-	10
370.608	210	1.4e+08	D	4.246523	-	7.591000	12	-	14
371.893	130	9.6e+07	D	4.258101	-	7.591028	10	-	12
372.889	55	5.78e+06	C+	2.919729	-	6.243755	6	-	8
373.193	130	1.0e+08	D	4.267941	-	7.589250	8	-	10
379.022	260	5.65e+06	B	2.114214	-	5.384457	10	-	10
379.926	55	1.35e+06	B	2.142695	-	5.405153	8	-	6
380.055	110	2.7e+07	E	3.843652	-	7.104991	6	-	8
380.191	55	6.4e+06	E	3.132552	-	6.392740	12	-	12
380.672	3200	5.9e+07	B	2.114214	-	5.370280	10	-	12
380.959	700	1.43e+07	B	2.142695	-	5.396298	8	-	8
381.069	55	5.3e+06	E	3.134449	-	6.387124	6	-	6
381.675	90	4.19e+06	B	2.163713	-	5.411222	6	-	4
382.351	2100	5.21e+07	B	2.142695	-	5.384457	8	-	10
382.389	390	2.31e+07	B	2.163713	-	5.405153	6	-	6
382.968	200	1.03e+07	B	2.178214	-	5.414719	4	-	2
383.386	480	3.14e+07	B	2.178214	-	5.411222	4	-	4
383.436	1300	4.29e+07	B	2.163713	-	5.396298	6	-	8

383.978	350	4.64e+07	B	2.186728	-	5.414719	2	-	2
384.108	670	3.3e+07	C	2.178214	-	5.405153	4	-	6
384.398	350	2.11e+07	B	2.186728	-	5.411222	2	-	4

Klasy B, C, D i E wiążą się to z następującymi wartościami błędów oznaczenia prawdopodobieństw przejść :

B :  $\leq 10\%$ , klasa C :  $\leq 25\%$ , klasa D :  $\leq 50\%$ , klasa E  $\geq 50\%$ .

**Material, którego znajomość jest wymagana przed przystąpieniem do realizacji zadania:**

1. Teoretyczne podstawy spektroskopii atomowej (absorpcja i emisja promieniowania)
2. Materiał zawarty we wstępie do instrukcji, w tym opanowanie ze zrozumieniem metody natężeniowej wyznaczania prawdopodobieństw przejść.
3. Metoda wyznaczania temperatury wzbudzenia z wykorzystaniem grafiku Boltzmann.

Literatura:

1. K. Pigoń, Z. Ruziewicz, Chemia fizyczna, tom 2, PWN 2007, str 72-75
2. Instrukcja ze strony [http://www.zcha.pwr.wroc.pl/chc01741/cwiczenie\\_5.pdf](http://www.zcha.pwr.wroc.pl/chc01741/cwiczenie_5.pdf)