



ĆWICZENIE
72

ANALIZA SPEKTRALNA
I POMIARY SPEKTROFOTOMETRYCZNE

Cel ćwiczenia: Zapoznanie z budową i zasadą działania spektralnych przyrządów optycznych: pryzmatycznych i dyfrakcyjnych; wyznaczenie optycznych widm emisyjnych i absorpcyjnych, identyfikacja pierwiastka na podstawie znalezionych doświadczalnie długości fal linii widmowych tego pierwiastka.

Zagadnienia: Poziomy energetyczne atomów i cząsteczek, energia wzbudzenia, widma (emisyjne, absorpcyjne, atomowe, cząsteczkowe), spektroskop, monochromator.

1 Wprowadzenie

Zależność natężenia promieniowania elektromagnetycznego od częstości lub długości fali nazywamy widmem tego promieniowania. Widmo promieniowania, obejmujące zakres długości fal od ultrafioletu poprzez przedział widzialny do podczerwieni, nazywane jest widmem optycznym i ono będzie przedmiotem dalszych rozważań.

Widma optyczne dzieli się na widma emisyjne (widmo światła wysyłanego przez daną substancję) i widma absorpcyjne (widmo światła pochłanianego przez daną substancję). Widma emisyjne, jak i absorpcyjne dzieli się na widma liniowe, pasmowe i ciągłe. Oświetlając badanym światłem szczelinę wejściową spektroskopu lub spektrografu (przyrządy te omówiono w dalszej części opisu) otrzymuje się zbiór obrazów szczeliny, odpowiadających różnym długościom fal. Zależnie od rodzaju substancji emitującej światło obrazy szczeliny:

- są rozdzielone i mają postać wąskich, ostrych, barwnych prążków, tzw. linii widmowych (emisyjne widmo liniowe),
- wskutek ich zagęszczenia w pewnych obszarach, tworzą barwne pasma (emisyjne widmo pasmowe),
- częściowo nakładają się na siebie tworząc zbiór barw przechodzących, w sposób ciągły, jedna w drugą (emisyjne widmo ciągłe).

Jeżeli między źródłem promieniowania o widmie ciągłym a szczeliną wejściową przyrządu spektralnego umieścimy ciało, które pochłania światło o określonych długościach fal (warstwa gazu, cieczy lub ciała stałego), to na barwnym tle pochodzącym od źródła promieniowania ciągłego obserwuje się wąskie, ciemne prążki (liniowe widmo absorpcyjne) lub ciemne pasma (pasmowe widmo absorpcyjne) lub ciągłe, ciemne przedziały widma (absorpcyjne widmo ciągłe). Promieniowanie o widmie ciągłym emitowane jest przez ogrzane do wysokiej temperatury ciała stałe i ciecze (np. stopione metale), a także gazy pod dużym ciśnieniem. Widma pasmowe są związane z cząsteczkami. Widma liniowe emitowane są przez pojedyncze, nie oddziałujące ze sobą, atomy danego pierwiastka, znajdującego się w stanie gazowym. Długości emitowanych fal (identyczne z długościami fal absorbowanych) są typowe dla atomów danego rodzaju i można je uporządkować w charakterystyczne dla tych atomów serie.

Każdy atom jest zbudowany z dodatnio naładowanego jądra oraz elektronów, z których każdy znajduje się w ściśle określonym stanie energetycznym. Energia elektronów w atomie jest skwantowana, tzn. zbiór dozwolonych wartości energii elektronów jest zbiorem dyskretnym. Atom znajduje się w stanie stacjonarnym wtedy, gdy nie wypromieniowuje energii. Stan stacjonarny o najniższej, dopuszczalnej dla danego atomu, energii nazywa się stanem podstawowym. Aby elektron mógł przejść do któregoś stanu o wyższej energii (stanu wzbudzonego), atom musi pochłonąć określoną porcję energii dokładnie równą różnicy jej

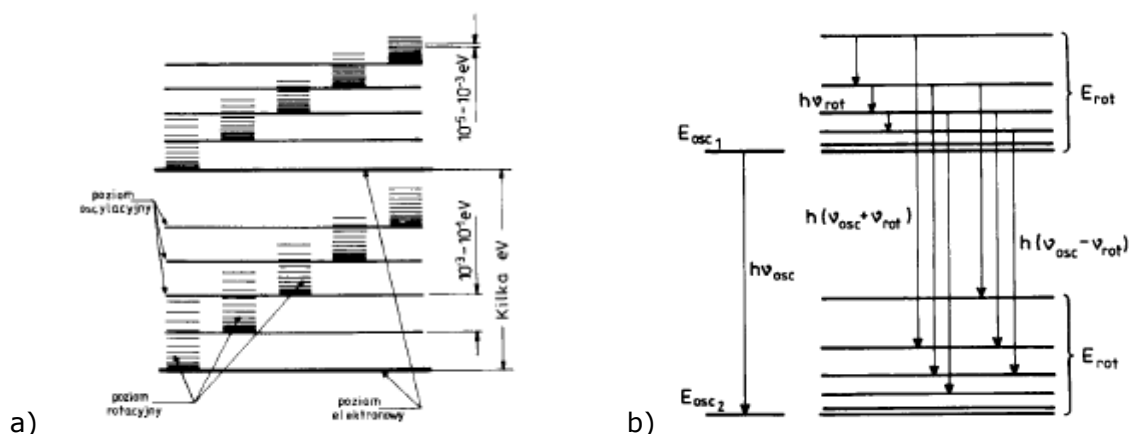
wartości w stanach końcowym i początkowym. Tę energię atom może pobrać od promieniowania o odpowiedniej częstotliwości lub wzbudzenie może nastąpić na skutek oddziaływań termicznych i elektrycznych. Elektron jest w stanie wzbudzonym bardzo krótko, po czym wraca do stanu o mniejszej energii wypromieniowując jej nadmiar w postaci fali świetlnej o długości mieszczącej się w zakresie od ultrafioletu do bliskiej podczerwieni. Przejście do stanu podstawowego może następować bezpośrednio lub poprzez stany pośrednie. Częstota drgań ν emitowanego promieniowania związana jest z różnicą energii stanów, między którymi następuje przejście promieniste wzorem:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu = h \frac{c}{\lambda}, \quad (1)$$

w którym h oznacza stałą Plancka, c – prędkość światła w próżni, λ – długość fali emitowanego promieniowania. Ponieważ zbiór dozwolonych wartości energii (poziomów energetycznych) elektronu w atomie jest charakterystyczny dla atomów danego pierwiastka, więc charakterystyczny dla niego jest też zbiór długości fal emitowanych (a także absorbowanych), czyli widmo atomowe. Widmo światła emitowanego lub absorbowanego przez cząsteczki ma bardziej skomplikowaną strukturę. Energia układu związanych ze sobą atomów, jakim jest cząsteczka, to nie tylko energia elektronów E_{el} , ale także energia drgań atomów wewnątrz cząsteczki – zwana energią oscylacji E_{osc} – i energia rotacji cząsteczki E_{rot} jako całości. Energię całkowitą cząsteczki można opisać następującym wzorem:

$$E = E_{el} + E_{osc} + E_{rot}. \quad (2)$$

Każdy z tych trzech rodzajów energii jest skwantowany. Układ poziomów energetycznych cząsteczki można przedstawić jako zespół poziomów elektronowych (różne wartości E_{el} , $E_{osc} = E_{rot} = 0$), każdemu z nich odpowiada grupa poziomów oscylacyjnych (różne wartości E_{osc} , $E_{rot} = 0$), a każdemu poziomowi oscylacyjnemu odpowiadają różne poziomy rotacyjne (różne wartości E_{rot}). Schemat układu poziomów energetycznych molekuly dwuatomowej przedstawiono na rys. 1(a) – nie zachowując skali odległości między poziomami. Zazwyczaj różnice poziomów elektronowych wynoszą kilka elektronowoltów: dla poziomów oscylacyjnych $10^{-1} - 10^{-3}$ eV, dla poziomów rotacyjnych $10^{-3} - 10^{-5}$ eV. Elektronowolt jest miarą energii kinetycznej jaką zyska bądź straci elektron po przebyciu drogi między dwoma punktami, gdy różnica potencjałów między tymi punktami jest równa 1 V: $1 \text{ eV} = 1 \text{ e} \cdot 1 \text{ V} = 1,602 \ 176 \ 6208 \cdot 10^{-19} \text{ J}$.



Rys. 1. Schemat poziomów energetycznych molekuly dwuatomowej (a). Przejścia energetyczne odpowiedzialne za powstawanie widm rotacyjnych i rotacyjno-oscylacyjnych (b).

Podczas przechodzenia ze stanu o energii początkowej E_1 do stanu o energii końcowej E_2 cząsteczka emituje bądź absorbuje promieniowanie o częstotliwości ν spełniającej relację:

$$h\nu = E_2 - E_1 = (E_{2el} - E_{1el}) + (E_{2osc} - E_{1osc}) + (E_{2rot} - E_{1rot}). \quad (3)$$

Jeżeli poziom energetyczny elektronów w cząsteczce nie zmienia się ($E_{2el} = E_{1el}$) i bez zmian pozostaje poziom oscylacji ($E_{2osc} = E_{1osc}$), to równanie (3) przybiera postać:

$$h\nu_{rot} = E_{2rot} - E_{1rot}. \quad (4)$$

Obrazem są linie widma rotacyjnego w dalekiej podczerwieni lub w zakresie mikrofalowym. Gdy zmienia się jednocześnie energia oscylacji i rotacji, powstaje widmo złożone z poszczególnych pasm, przy czym każde pasmo składa się z oddzielnych linii widmowych (rys. 1(b)).

Dla przejść oscylacyjno-rotacyjnych wzór (3) przybiera postać:

$$h(\nu_{osc\ rot}) = (E_{2osc} - E_{1osc}) + (E_{2rot} - E_{1rot}). \quad (5)$$

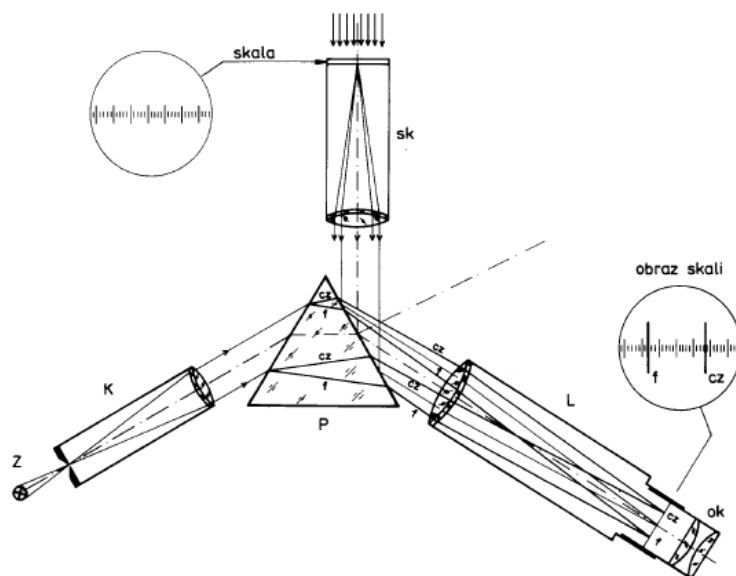
W tym przypadku do częstości oscylacyjnej dodaje się częstość rotacyjna i widmo obserwuje się w bliskiej podczerwieni. W przypadku zmian energii w wyniku jednoczesnego przejścia elektronowego, oscylacyjnego i rotacyjnego otrzymuje się pełne widmo pasmowe obserwowane w zakresie widzialnym.

Obserwacja widm atomowych lub cząsteczkowych pozwala na analizę:

- jakościową, umożliwiającą określenie składu badanej substancji, opartą na doświadczeniu, że dany atom lub cząsteczka emitują albo absorbują ściśle określone i charakterystyczne dla nich długości fal,
- ilościową, tzn. określenie ilości emitera lub absorbenta,
- struktury elektronowej,
- uporządkowania przestrzennego, czyli analizę strukturalną.

2 Zasada pomiaru i układ pomiarowy

Obserwacja i rejestracja widm jest możliwa przy użyciu przyrządów spektralnych takich, jak np. spektroskop. Na rys. 2 przedstawiono spektroskop przyzmatyczny (Kirchhoffa i Bunsena).



Rys. 2. Schemat spektroskopu Kirchhoffa i Bunsena: Z – źródło światła, K – kolimator, S – szczelina kolimatora, P – pryzmat, L – luneta, Ok – okular, sk – kolimator ze skalą.

Badane źródło światła Z umieszczamy przed regulowaną szczeliną kolimatora K, znajdującą się w płaszczyźnie ogniskowej obiektywu. Wiązka światła po przejściu przez obiektyw kolimatora staje się równoległą, a przechodząc przez pryzmat P rozszczepia się. Następnie trafia do lunety,

która skupia każdą wiązkę o określonej długości fali w odpowiednim punkcie swojej płaszczyzny ogniskowej. W płaszczyźnie ogniskowej obiektywu lunety powstaje widmo, które obserwujemy przez okular *Ok* lunety. Skala naniesiona na przezroczystej płytce znajduje się w płaszczyźnie ogniskowej obiektywu kolimatora *sk*. Kolimator *sk* jest tak umieszczony, że wiązka światła odbija się od powierzchni pryzmatu i wchodzi do lunety. Obserwator widzi w lunecie linie widmowe na tle obrazu skali i może odczytać położenie każdej linii.

3 Zadania do wykonania

A) Pomiary:

Wykorzystując jako wzorcowe źródło lampę helową, wyskalować podziałkę lunety obserwacyjnej, przypisując jednostkom jej skali odpowiednie wartości długości fal świetlnych charakterystycznych linii widmowych. Korzystając z otrzymanej skali, wyznaczyć długości fal obserwowanych linii widmowych innych lamp spektralnych.

B) Opracowanie wyników:

Wykreślić krzywą skalowania spektroskopu. Korzystając z krzywej skalowania przypisać długości fal poszczególnym prążkom widm liniowych innych pierwiastków i zidentyfikować te pierwiastki.

4 Pytania

- A) Zdefiniować widmo optyczne. Dokonać podziału widm i wskazać źródło ich powstawania.
- B) Jakich informacji dostarcza analiza widm?
- C) Przedstawić bieg promieni świetlnych w pryzmacie dla światła mono- i polichromatycznego. Jakie występują zjawiska optyczne?
- D) Omówić budowę i działanie spektroskopu.
- E) Wyjaśnić na czym polega skalowanie spektroskopu.
- F) Omówić budowę i zasadę działania spektrofotometru SPEKOL.

opracowała A.Anuszkiewicz