# Normalizacja i Fizyka środowiska

# Moduł 7. Podstawy spektroskopii środowiska

Instytut Fizyki PŁ 2022

Fotografia z http://www.fuw.edu.pl/~zopt/lidar/obrazki/macron\_1.JPG

WIA 9933

WARSAW UNIVERSITY

## 7.1. Przegląd spektroskopii

## Motywacja:

Analiza ilościowa składników środowiska jest kluczowa do oceny jakości środowiska i przedsięwzięć mających na celu redukcję zanieczyszczeń.

Wiele metod analizy stanu środowiska jest opartych na spektroskopii:

- ➤ monitorowanie atmosfery,
- ➤ analiza wody,
- ➤ analiza gleby.

## Energia cząsteczki:

W spektroskopii bada się oddziaływania promieniowania z cząsteczkami. W atomach występują tylko przejścia pomiędzy stanami elektronowymi. Energię cząsteczki można zapisać jako sumę:

$$E_{\rm cz} = E_{\rm el} + E_{\rm osc} + E_{\rm rot},\tag{1}$$

gdzie:

$$E_{\rm el}$$
 – energia ruchu elektronów (oddzielona od ruchu jąder – przybliżenie Borna-Oppenheimera),

- $E_{\rm osc}$  energia ruchu oscylacyjnego cząsteczki (jąder),
- $E_{\rm rot}$  energia ruchu rotacyjnego cząsteczki.

## Warunki przejścia w polu elektromagnetycznym

**1**). Atom lub cząsteczka może absorbować promieniowanie o częstości  $\omega$  spełniającej warunek

$$E_k - E_p = \hbar \omega, \tag{2}$$

gdzie  $E_k$  i  $E_p$  są poziomami energii atomu lub cząstki.

Widma emisyjne i absorpcyjne w danym paśmie zazwyczaj związane są z tymi samymi poziomami energetycznymi, tak więc oba typy widm dostarczają tych samych danych. Możliwe są jednak różnice widm związane z niedostępnością pewnych stanów.

2). Prawdopodobieństwo przejścia  $k \rightarrow p$  indukowanego polem elektrycznym jest związane z momentem przejścia  $\mu_{pk}$ 

$$P \sim |\mu_{pk}|^2 = \left| \left\langle \Psi_p \mid \mu \mid \Psi_k \right\rangle \right|^2 = \left| \int \Psi_p^*(\mathbf{r}) \mu \Psi_k(\mathbf{r}) \, \mathrm{d}V \right|^2 \tag{3}$$

gdzie dla większości przejść  $\mu = \Sigma_i q_i \mathbf{r}_i$  jest operatorem dipolowego momentu elektrycznego.

<u>Przykład 7.1</u> W atomie wodoru  $\mu_{pk} = 0$  dla przejścia  $|1s\rangle \rightarrow |2s\rangle$ , natomiast możliwe jest przejście  $|1s\rangle \rightarrow |2p\rangle$ . Jest to konsekwencją zasady zachowania pędu dla układu cząsteczka+foton, gdzie moment pędu (spin) fotonu s = 1.

<u>Przykład 7.2</u> Jeżeli cząsteczka nie ma trwałego momentu dipolowego  $\mu = \sum_{i} q_{i} \mathbf{r}_{i}$ , to dla wszystkich przejść rotacyjnych  $\mu_{pk} = 0$ . Stąd cząsteczki symetryczne N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> i CH<sub>4</sub> nie mają widma rotacyjnego, natomiast cząsteczki H<sub>2</sub>O mają widmo rotacyjne.

## Szerokość linii widmowych

Linie widmowe nie są nieskończenie wąskie. Przyczyny poszerzenia linii widmowych cząstek izolowanych lub w gazie o niskim ciśnieniu były omówione w module 1:

- naturalna szerokość linii wynikająca z ograniczonego czasu trwania stanu wzbudzonego i zasady nieokreśloności Heisenberga,
- > poszerzenie dopplerowskie (związane z losowym ruchem cząsteczek),
- ➢ poszerzenie ciśnieniowe (kolizyjne).

Więcej o tych poszerzeniach w "Moduł 1. Promieniowanie słoneczne i atmosfera Ziemi"

W przypadku cząstek osadzonych w matrycy innych cząstek istnieje więcej przyczyn poszerzenia linii. Ograniczenie wpływu matrycy ma zasadnicze znaczenie dla jakości otrzymanych danych spektroskopowych.

Matryca wpływa na widma osadzonych cząstek na 3 sposoby:

#### 1). Jednorodne poszerzenie linii zerofononowych

Fluktuujące pole elektryczne, generowane przez kolektywny ruch atomów matrycy, oddziałuje ze stanami elektronowymi cząsteczek gości. Zjawisko to nasila się ze wzrostem temperatury i prowadzi do jednorodnego rozszerzenia wszystkich poziomów energetycznych.

# 2). Skrzydło fononowe lub fononowe pasmo boczne

Gdy przejściu między dwoma stanami elektronowymi cząsteczki gościa towarzyszy kreacja lub anihilacja jednego lub więcej fononów matrycy, w niskotemperaturowym widmie powstają dodatkowe pasma. W widmie absorpcyjnym pasmo fononowe leży po stronie wysokich energii względem linii zero fononowej, a w widmie emisyjnym po stronie niskich energii.



**Rys. 7.1.** Linia zerofononowa i pasma boczne dla dużej liczby fononów. (źródło: *E. Boeker, R. Grondelle, Fizyka środowiska, PWN, Warszawa 2002, Rys. 7.23*).

#### 3). Poszerzenie niejednorodne

Cząsteczki goście doznają zróżnicowanych oddziaływań z matrycą, wynikających ze strukturalnego nieuporządkowana matrycy. Dobór odpowiedniej matrycy o strukturze krystalicznej ma zasadnicze znaczenie dla redukcji poszerzenia niejednorodnego (np. w spektroskopii Szpolskiego).

## Kryteria podziału spektroskopii

#### 1. Ze względu na rodzaj wzbudzeń (przejść) wyróżniamy:

- ➢ spektroskopię elektronową,
- ➢ spektroskopię oscylacyjną,
- ➢ spektroskopię rotacyjną,
- spektroskopię magnetycznego rezonansu jądrowego (jądrowe poziomy zeemanowskie),

▶ inne.

#### 2. Ze względu na sposób oddziaływania promieniowania z próbką wyróżniamy:

- ➢ spektroskopię absorpcyjną,
- ➢ spektroskopię emisyjną,
- > spektroskopię rozproszeniową.

#### 3. Ze względu na energię oddziaływania wyróżniamy:

- radiospektroskopia (fale radiowe),
- > spektroskopia mikrofalowa,
- ➤ spektroskopia w podczerwieni,
- ➢ spektroskopia obszaru widzialnego i UV,
- ➢ spektroskopia promieni X i dalekiego ultrafioletu.

## Podział spektroskopii ze względu na energię oddziaływania

Metody spektroskopowe można uporządkować według rosnącej częstotliwości i energii fotonów.



**Rys. 7.2.** Zakresy promieniowania elektromagnetycznego.

(źródło: E. Boeker, R. Grondelle, Fizyka środowiska, PWN, Warszawa 2002, rys 7.1)

#### 1. Spektroskopia jądrowego rezonansu magnetycznego

(ang. NMR – nuclear magnetic resonance).

Częstotliwości od kilku kHz do około 700 MHz. Rejestruje się przejścia miedzy stanami o różnych ustawieniach spinu jądra w zewnętrznym polu magnetycznym. Otrzymane widma są czułe na strukturę molekularną.

#### 2. Spektroskopia elektronowego rezonansu spinowego

#### (ang. ESR – electron spin resonance).

Częstotliwości przejść 1...100 GHz (obszar mikrofal i dalekiej podczerwieni). Rejestruje się przejścia pomiędzy spinowymi stanami elektronowymi w próbkach zawierających atomy lub cząsteczki o niesparowanych elektronach.

#### 3. Spektroskopia rotacyjna

Obserwowane są przejścia pomiędzy stanami rotacyjnymi cząsteczki zachodzące głównie w obszarze mikrofalowym, a w przypadku lekkich cząstek w obszarze dalekiej podczerwieni. Widma rotacyjne mają tylko cząsteczki polarne ( $\mu \neq 0$ ), np. H<sub>2</sub>O. W atmosferze Ziemi przykładem cząstek niepolarnych są N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, i CH<sub>4</sub>.

#### 4. Spektroskopia oscylacyjna

- przejścia w podczerwonym obszarze widma, typowy zakres długości fal 2,5...50  $\mu$ m. W cząsteczce złożonej z *N* atomów występuje 3*N* – 6 modów niezależnych drgań, gdzie 6 oznacza 3 stopnie swobody związane z ruchem postępowym + 3 związane z ruchem obrotowym. W przypadku cząstki liniowej (np. CO<sub>2</sub>) liczba modów wynosi 3*N* – 5. M7-7

#### 7. Spektroskopia rozproszeniowa w świetle widzialnym lub UV obejmująca:

<u>7.1. Rozproszenie bez zmiany częstotliwości</u> - umożliwia detekcję np. aerozoli i pyłów w atmosferze bez analizy składu chemicznego. Rozróżnia się:

rozpraszanie Rayleigha - dla małych cząstek,

➢ rozpraszanie Mie - dla cząstek dużych w porównaniu do długości fali światła.

(patrz także: Moduł 1, temat "Rozpraszanie światła słonecznego").

<u>7.2. Spektroskopia Ramana</u> – analizując światło rozproszone przez cząsteczki, bada się ich stany oscylacyjne i rotacyjne.

➤ stokesowskie rozpraszanie Ramana. Gdy cząsteczka podczas rozpraszania światła przechodzi na wyższy stan energii, światło rozproszone ma mniejsza częstotliwość od światła padającego.

➤ antystokesowskie rozpraszanie Ramana. Jeśli cząsteczki są we wzbudzonych stanach oscylacyjnych lub rotacyjnych, w świetle rozproszonym obserwuje się składowe o podwyższonej częstotliwości.

Stany wzbudzone mogą powstawać na skutek wzbudzeń termicznych. W temperaturze pokojowej wiele poziomów rotacyjnych jest obsadzonych i obserwuje się obie gałęzie widma. Zjawisko Ramana jest bardzo słabe, tzn. natężenie linii widmowych ramanowskich jest rzędu 10<sup>-3</sup>...10<sup>-6</sup> promieniowania rozproszonego bez zmiany częstotliwości.

7.2. Spektroskopia Ramana, c.d



4B – odstępy stanów rotacyjnych;

Q, S i O – trzy gałęzie widm oscylacyjno-rotacyjnych.

**Rys. 7.4.** Schemat układu do obserwacji zjawiska Ramana.

detektor

(źródło: H. Haken, H.Ch. Wolf, Fizyka molekularna z elementami chemii kwantowej, PWN, Warszawa 1998, Rys. 12.1 i 12.2).

#### 6. Spektroskopia przejść elektronów walencyjnych w atomach i cząsteczkach

– obejmuje bliską podczerwień, obszar widzialny i nadfiolet. Ponieważ w procesie emisji i absorpcji zazwyczaj są zaangażowane te same poziomy energetyczne, spektroskopia elektronowa absorpcyjna i emisyjna dostarcza zbliżonych danych.

Wzbudzeniu elektronu do wyższego stanu w cząsteczce towarzyszy jednoczesne wzbudzenie przejścia oscylacyjnego lub rotacyjnego. Jest to tzw. przejście *wibroniczne* lub przejście *elektronowo-oscylacyjno-rotacyjne*. Z tego powodu w widmie obserwuje się serię linii oscylacyjnych lub ciągłe pasma (jeśli struktura oscylacyjna jest niemożliwa do rozdzielenia), które nie występują w widmach atomowych.

W przypadku większości cząsteczek przejść optycznych nie można przypisać do tworzących je atomów, gdyż elektronowe funkcje falowe w cząsteczkach są liniowymi kombinacjami orbitali atomowych. Rozróżnia się trzy przypadki graniczne wzbudzeń w cząsteczce:

➢ absorpcja przez elektrony niewiążące, które należą do *zlokalizowanych* grup w cząsteczce zwanych chromoforami. Przykładowo grupa karbonylowa C=0 ma charakterystyczną absorpcję przy ok. 290 nm, która jest prawie niezależna od miejsca w większych układach.

➤ absorpcja przez elektrony wiążące, która może prowadzić do dysocjacji cząsteczki,

➢ absorpcja przez elektrony niewiążące zdelokalizowane, które należą do całej cząsteczki.

Przykład 7.3. - absorpcja przez elektrony niewiążące *zdelokalizowane*.

W cząsteczce benzenu C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> występuje elektronów zdelokalizowanych 6 W całej czasteczki. pierścieniu Widmo absorpcyine benzenu ma zatem charakterystyczną strukturę, która nie zmienia się w fazie ciekłej, stałej, czy gazowej.

Ze wzrostem liczby pierścieni w cząsteczkach aromatycznych (2 pierścienie – naftalen, 3 pierścienie – antracen, …) widmo absorpcyjne przesuwa się w stronę dłuższych fal.



**Rys. 7.5.** Widmo absorpcyjne cząsteczki benzenu. Dolna skala częstotliwości w liczbach falowych.

(źródło: H. Haken, H.Ch. Wolf, Fizyka molekularna z elementami chemii kwantowej, PWN, Warszawa 1998, Rys. 14.18).

**7. Spektroskopia promieni X i dalekiego UV** – wykorzystywana do badania stanów silnie związanych elektronów wewnętrznych.

<u>7.1</u>). Emisja promieni X – na skutek bombardowania próbki elektronami o energii rzędu keV elektrony z wewnętrznych powłok otrzymują energię większą od energii jonizacji. Puste miejsce po wyrzuconym elektronie jest zapełniane przez elektron z zewnętrznej powłoki czemu towarzyszy emisja fotonu o energii rzędu kilku keV. Obserwuje się:
> widmo ciągłe promieniowania hamowania oraz

 $\succ$  strukturę subtelną, wynikającą z przejść między stanami dyskretnymi elektronu w atomie, która jest wyraźnie związana z ładunkiem jądra *Z*.



**Rys. 7.6.** Emisyjne widmo rentgenowskie mieszaniny Rh (rod) i Ru (ruten) dla różnych wartości napięcia przyspieszającego. Wg. prawa Bragga  $n\lambda = 2d \sin \theta$ , gdzie  $\theta$  – kąt padania promieni wzgl. powierzchni.



**Rys. 7.7.** Powłoki *K*, *L*, *M*, *N* i pochodzenie serii emisyjnych  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  w widmie promieni X.

(źródło: E. Boeker, R. Grondelle, Fizyka środowiska, PWN, Warszawa 2002, Rys. 7.9 i 7.10)

#### 7. Spektroskopia promieni X i dalekiego UV, c.d.

#### 7.2). Absorpcja promieni X

Ponieważ wszystkie powłoki są zajęte w absorpcyjnym widmie rentgenowskim obserwuje się tylko przejścia jonizacyjne. Widmo absorpcyjne promieni X składa się z szeregu stromo rosnących "progów absorpcji" odpowiadających granicom serii K,  $L_{\rm I}$ ,  $L_{\rm II}$ ,  $L_{\rm III}$ ..., które nałożone są na ciągły spadek współczynnika absorpcji proporcjonalny do  $v^{-3}$ . Obserwuje się jeden próg K, trzy progi L, pięć progów M, itd.



(źródło: E. Boeker, R. Grondelle, Fizyka środowiska, PWN, Warszawa 2002, Rys. 7.12)

#### 7. Spektroskopia promieni X i dalekiego UV, c.d.

#### 7.3). Spektroskopia fotoelektronów

Atomy lub cząstki absorbujące fotony X lub UV o dostatecznie dużej energii emitują fotoelektrony. Pomiar energii kinetycznej  $E_{\rm kin}$  fotoelektronu umożliwia precyzyjne określenie energii wiązania  $E_{\rm B}$  elektronu w atomie lub cząsteczce

$$E_{\rm kin} = h\nu - E_{\rm B}$$

Ponieważ elektrony wybite w głębi materiału nie mogą z niego uciec, tą metodą bada się właściwości samej powierzchni.



Rys. 7.9. Zasada spektroskopii fotoelektronów.

#### 7.4). Spektroskopia Augera

1) foton lub elektron wybija elektron z wewnętrznej powłoki poza atom,

2) elektron z zewnętrznej powłoki przechodzi na wolne miejsce, a uwolniona energia powoduje emisję X albo emisję elektronu Augera z zewnętrznej powłoki,

3) energia wiązana elektronu Augera  $E_{\rm B}$  może być wyznaczona ze wzoru

$$E_{\rm kin} = E_{\rm X} - E_{\rm B}$$

gdzie  $E_{kin}$  – zmierzona energia kinetyczna elektronu Augera,  $E_X$  – energia kwantu promieniowania X, które byłoby emitowane zamiast elektronu Augera.





(źródło: E. Boeker, R. Grondelle, Fizyka środowiska, PWN, Warszawa 2002, Rys. 7.13 i 4.14)

## 7.2. Przykłady spektroskopowej analizy środowiska

#### 7.2.1. Satelitarne monitorowanie górnej warstwy atmosfery

#### Przykład 7.4. Satelita UARS

Satelita UARS (*ang. Upper Atmosphere Research Satellite*) został wprowadzony przez NASA na orbitę w 1991 roku i działał do roku 2005. Został wyposażony w 10 przyrządów do badań atmosfery. Jeden z nich prowadził eksperyment HALOE (*ang. halogen occultation experiment*). Doświadczenie wykorzystuje przejście światła słonecznego przez atmosferę Ziemi do pomiarów absorpcji w podczerwieni związanej ze stanami oscylacyjnymi w cząsteczkach: O<sub>3</sub>, HCl, HF, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O, NO, NO<sub>2</sub> i CO<sub>2</sub>. Ponieważ satelita porusza się po orbicie, możliwe jest zebranie danych o globalnym rozkładzie określonego związku.



Rys. 7.11. Geometria okultacji słonecznej (źródło: http://haloe.gats-inc.com/about/index.php).

## Satelita UARS, eksperyment HALOE, c.d.

Wykrycie śladowych ilości gazów takich jak HCl czy HF jest trudne na tle silnej absorpcji w gazach występujących w większym stężeniu (np.  $CH_4$ ). W tym celu oprócz obserwacji szerokopasmowych (rys. 7.12) stosuje się metodę różnicową wykorzystującą komórkę wypełnioną badanym gazem (rys. 7.12 i 7.14).



**Rys. 7.13.** Widmo absorpcji na wysokości 30 km w eksperymencie HALOE. Znaczniki na górze wskazują linie HCl.



**Rys. 7.12.** Zasada działania radiometru z filtrem gazowym, stosowanego w HALOE.



**Rys. 7.14.** Selektywna detekcja HCl za pomocą radiometru z rys. 7.12.

(źródło: E. Boeker, R. Grondelle, Fizyka środowiska, PWN, Warszawa 2002, Rys. 7.17-7.19) M7-16

## Satelita UARS, eksperyment HALOE, c.d.

Do interpretacji wyników wykorzystuje się zbiory widm uzyskanych w warunkach laboratoryjnych. Wyniki opracowanych pomiarów są publicznie dostępne na stronie http://haloe.gats-inc.com/browse/index.php.



**Rys. 7.15.** Wykresy udziału O<sub>3</sub> [ppmv – części na milion] oraz HF [ppbv – części na miliard (*ang. bilion*)] w funkcji ciśnienia atmosferycznego (związanego z wysokością) wyrażonego w milibarach.

## Satelita UARS, eksperyment HALOE, c.d.

Wcześniej pomiary składu atmosfery były prowadzone przez satelitę ATMOS. Dzięki porównaniu danych z różnych lat stwierdzono np. przyrost HF o 5-6% rocznie, podczas gdy udział innych gazów odpowiedzialnych za niszczenie  $O_3$  nie zwiększał się tak szybko.



Rys. 7.16. Porównanie profili udziału wybranych gazów według danych z 1985 roku z satelity ATMOS oraz danych z 1991-1992 uzyskanych z satelity UARS.
 (źródło: *E. Boeker, R. Grondelle, Fizyka środowiska, PWN, Warszawa 2002, Rys. 7.20*)

Obecnie większość pomiarów składu atmosfery zainicjowanych przez UARS jest wykonywanych przez wielonarodowego satelitę Aura, który został wyniesiony na orbitę przez NASA w 2004. Strona projektu: https://aura.gsfc.nasa.gov/

#### 7.2.2. LIDAR - metoda pomiaru zanieczyszczenia atmosfery

LIDAR (*ang. light detection and ranging*) jest urządzeniem wykorzystującym rozproszenie światła do pomiaru właściwości atmosfery w odległościach typowo do kilku kilometrów od miejsca na Ziemi. Stosuje się go do pomiaru profilu rozkładu stężenia np. NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, benzenu, toluenu, aerozoli oraz temperatury atmosfery jako funkcji wysokości.

Istnieją różne odmiany metod lidarowych:

≫ W metodzie różnicowej DIAL (ang. Differential Absorption Lidar) stosuje się dwie wiązki laserowe, różniące się nieznacznie długością fali. Wiązka "on" dostrojona jest do silnej linii absorpcyjnej badanego składnika atmosfery, podczas gdy druga "off" stanowi wiązkę odniesienia. Sygnały echa na obu długościach fali mierzone są równocześnie w funkcji odległości. Jeśli poszukiwany gaz znajduje się w obszarze penetrowanym przez wiązkę, pojawia się różnica natężeń obu sygnałów, ponieważ wiązka światła o długości fali  $\lambda_{on}$  jest silniej absorbowana. Różnica ta zależy od stężenia gazu i pozwala na określenie rozkładu jego koncentracji w funkcji odległości.

➢ W przypadku pomiarów aerozoli lub pyłów mierzone jest całkowite światło rozproszone i porównanie wiązek "on" i "off" nie jest potrzebne.

## LIDAR, c.d.

<u>Przykład 7.5. Pomiary stężenia aerozolu w</u> <u>Karkonoszach</u> Źródło: http://labfiz.uwb.edu.pl/ptf/zjazd/ernst.htm Cel badań: monitorowanie zanieczyszczeń pochodzących z przemysłu znajdują ego się u zbiegu granic Polski, Niemiec i Czech.





**Rys. 7.17.** Mobilny lidar Instytut Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Warszawskiego.

**Rys. 7.18.** Rozkład stężenia aerozolu w pobliżu wodospadu w Kamieńczyku. Lewa część rysunku przedstawia rozkład koncentracji aerozolu wzdłuż wybranej płaszczyzny pionowej. Po prawej stronie przedstawiony jest pionowy profil rozkładu koncentracji. Widać gęstą chmurę aerozolową na wysokości ok. 1600 m.

Za pomocą lidaru wykryto m.in. powstawanie warstw inwersyjnych, charakteryzujących się odwróconym gradientem temperatury. Warstwa inwersyjna sprawie, że naturalny transport zanieczyszczeń ku górze zostaje zatrzymany, co prowadzi do ich dużej koncentracji na dnie warstwy.

## LIDAR, c.d.

#### Przykład 7.6. Lidarowe pomiary ozonu stratosferycznego

Lidar stosowany przez Laboratorium Napędu Odrzutowego w USA w celu detekcji ozonu emituje wiązki o długościach fali 308 nm ("on") oraz 353 nm ("off"). W celu zapewnienia wysokiej wiarygodności wyników porównuje się dane uzyskane różnymi metodami (rys. 7.18).



**Rys. 7.19.** Profile ozonowe otrzymane w 1989 roku za pomocą 8 różnych urządzeń pomiarowych w ramach programu STOIC (ang. Stratospheric Ozone Intercomparison Campaign). JL i GL – lidary, MM – układ mikrofalowy, NS i WS – sondy elektrochemiczne w balonach, SA – satelita SAGE II, RO – sonda rakietowa.

(źródło: E. Boeker, R. Grondelle, Fizyka środowiska, PWN, Warszawa 2002, Rys. 7B.1)

#### 7.2.3. Energetycznie selektywna spektroskopia cząstek

Energetycznie selektywna spektroskopia cząstek jest obecnie kluczową metodą stosowaną w ilościowej analizie składników środowiska, np. wykrywanie wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych.

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) tworzą grupę związków chemicznych składających się z dwóch lub więcej połączonych pierścieni benzoesowych, zawierających tylko węgiel i wodór. Jeżeli w pierścieniach występują także inne pierwiastki, np. azot, tlen i siarka, to używa się nazwy wielopierścieniowe związki aromatyczne (WZA). WWA i WZA są silnie rakotwórcze.

Pochodzenie:

naturalne składniki ropy naftowej,

powstają podczas niekompletnego spalania paliw kopalnych.



Rys. 7.20. Struktura benzo[a]pirenu (BaP) jako przykład WWA

## Skażenie WWA

Według raportu Europejskiej Agencji Środowiska Polska jest w czołówce państw zatruwających powietrze benzo[*a*]pirenem.





Map 10.1 Population-weighted concentration field of annual mean BaP in 2012

## Skażenie WWA

Przykład 7.7. Spektroskopia Szpolskiego w ilościowych oznaczeniach WWA

Gdy cząsteczki aromatyczne, takie jak wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, polieny i wielkie cząstki biologiczne (np. porfiryny, ftalocyjaniny) są rozpuszczone w n-alkanach i próbka jest schłodzona do temperatury  $\leq 77$  K obserwuje się widma fluorescencyjne złożone z szeregu wąskich linii. Zwężenie linii tłumaczy się wpływem matrycy. Rozpuszczalniki n-alkany są znane z zamrażania stanów polikrystalicznych.



Rys. 7.22. Widma emisyjne benzo[k]fluoroetanu rozpuszczonego w *n*-oktanie.
(a) Widmo emisyjne otrzymane w temperaturze pokojowej dla stężenia 10<sup>-4</sup> mol/l,
(b) Widmo Szpolskiego otrzymane w tym samym układzie dla T = 26 K i stężenia 10<sup>-6</sup> mol/l.
(źródło: *E. Boeker, R. Grondelle, Fizyka środowiska, PWN, Warszawa 2002, Rys. 7.26*).

## Skażenie WWA

Przykład 7.7. Spektroskopia Szpolskiego w ilościowych oznaczeniach WWA, c.d.



Tabela. 7.1. Wyniki oznaczenia WWA z osadu z portu w Roterdamie,

uzyskane metodą analizy fluorymetrycznej Szpolskiego

(źródło: E. Boeker, R. Grondelle, Fizyka środowiska, PWN, Warszawa 2002, Rys. 7.33 i Tab. 7.1)

#### 7.2.4. Energetycznie selektywna spektroskopia cząstek (atomów)

Indukowana cząstkami emisja promieni X (*ang. PIXE – Particle Induced X-ray Emission*) jest metodą spektroskopowej analizy składu pierwiastkowego suchych próbek, umożliwia wykrywanie także pierwiastków w ilościach śladowych. Metoda jest oparta na detekcji widm promieni X charakterystycznych dla danego pierwiastka, które są emitowane pod wpływem bombardowania przyspieszonymi cząstkami – zazwyczaj protonami o energii 1-4 MeV. Wykorzystanie protonów zmniejsza promieniowanie hamowania o czynnik 1836<sup>2</sup> w porównaniu do elektronów.



<sup>(</sup>źródło: E. Boeker, R. Grondelle, Fizyka środowiska, PWN, Warszawa 2002, Rys. 7.40)

# Dziękuję za uwagę

