BULLETIN

ČESKOSLOVENSKÉ SPEKTROSKOPICKÉ SPOLEČNOSTI PŘI ČSAV

ČÍSLO 13 BŘEZEN 1973

Čs. spektroskopická spol.
při ČSAV
KNIHOVNA
Přírůstk. č. 44

V tomto čísle Bulletinu ČSSS předkládáme spektroskopické veřejnosti volný a místy zkrácený překlad publikace IUPAC: International Bulletin, Appendices on tentative Nomenclature, Symbols, Units and Standards, N° 27, Nomenclature, Symbols, Units and their Usage in Spectrochemical Analysis - Analytical Flame Spectroscopy and Associated Procedures.

Tento prozatímní návrh názvosloví v jazyce anglickém byl sestaven skupinou pracovníků v oboru plamenové spektroskopie pod vedením prof. Alkemadeho v letech 1968 až 1972. V listopadu minulého roku byl publikován a tím předložen k veřejné diskusi. Připomínky k anglickému návrhu, které musí být podány do osmi měsíců po publikaci, budou projednávány na zasedání komise IUPAC V/4 pro spektrochemické a jiné optické metody analýzy v Mnichově v srpnu tr. Definitivní a závazný text lze proto očekávat teprve počátkem roku 1974.

Navzdory této skutečnosti přistoupili jsme k překladu prozatimního anglického návrhu, abychom české názvosloví v oboru plamenové spektroskopie mohli co nejdříve předložit k diskusi a urychlit tak jeho konečné vypracování a přijetí. Lze očekávat, že případné změny v definitivním názvosloví IUPAC nebudou podstatné a že je bude možno snadno vtělit do české verse.

V českém překladu je zcela vynechána kapitola "4.3 Hodnocení analytických postupů". V této problematice se projevuje dosud největší nejednotnost názorů a příslušná kapitola pravděpodobně dozná nejpodstatnějších změn. Kromě toho je těmto otázkám věnováno zvláštní číslo informačního bulletinu IUPAC.

Podobně jako v I. části názvosloví pro spektrální analýzu uveřejněné v Bulletinu ČSSS číslo 10, má návrh formu volného textu, v němž doporučované názvy a symboly jsou podtrženy.

Připomínky, návrhy a případné doplňky k českému názvosloví prosíme zaslat do 31.12.1973.

Dr.I.Rubeška
člen komise pro názvosloví ČSSS
ÚÚG, Praha 7, Kostelní 26

Názvosloví, symboly, jednotky a jejich používání ve spektrální analyze.

Analytická plamenová spektroskopie a příbuzné postupy

Obsah

1. Úvod
2. Názvy a symboly pro obecné veličiny a konstanty
3. Názvy, symboly a jednotky pro popis analytických přístrojů
   3.1 Přeměna vzorku v páru
      3.1.1 Kvalitativní názvy týkající se systému rozmlžovač-plamen
         3.1.1.1 Rozmlžování, odpařování, vypařování a atomizace
         3.1.1.2 Hořáky a plameny
      3.1.2 Názvy, symboly a jednotky pro měřitelné veličiny ve vztahu k systému rozmlžovač-plamen
      3.1.3 Názvy pro ostatní zařízení ke vzorkování, atomizaci a excitaci
         3.1.3.1 Vzorkovací zařízení
         3.1.3.2 Elektrická plameni podobná plasmata pro atomizaci a excitaci
         3.1.3.3 Jiná atomizační zařízení
            3.1.3.3.1 Odporově žhavená zařízení
            3.1.3.3.2 Zařízení s výbojem v duté katodě
            3.1.3.3.3 Zařízení se zářivým ohřevem
   3.2 Zdroje záření, výběr, detekce a měření analytického signálu
      3.2.1 Zdroje záření v AAS a AFS
      3.2.2 Optické systémy
      3.2.3 Detektory záření
      3.2.4 Elektrický měřicí systém
      3.2.5 Přehled názvů, symbolů a jednotek pro měřitelné veličiny

4. Názvy, symboly a jednotky vztahující se k analytickému postupu a hodnocení analýz
4.1 Všeobecné analytické názvosloví v plamenové spektroskopii
4.2 Vyhodnocování
4.3 Hodnocení analytických postupů
4.3.1 Rozptyl a šum
4.3.2 Postřehová schopnost, přesnost a správnost
4.4 Interference
4.4.1 Všeobecně
4.4.2 Klasifikace interferencí
4.4.2.1 Spektrální interference
4.4.2.2 Ostatní typy interferencí, jež vyžadují přítomnost stanovovaného prvku
4.4.3 Zmenšení chyb v důsledku interferencí za daných přístrojových podmínek
5. Názvy, symboly a jednotky ve vztahu k zářivé energii a její interakci s hmotou
5.1 Názvy popisující emisi, absorpci a fluorescenci záření
5.1.1 Emise
5.1.2 Absorpce a samoabsorpce
5.1.3 Fluorescence
5.2 Názvy, symboly a jednotky pro měřitelné veličiny
6. Názvy, symboly a jednotky ve vztahu k vlastnostem a stavu hmoty
6.1 Názvy pro popis plynného stavu hmoty
6.2 Názvy, symboly a jednotky pro měřitelné veličiny

1. Úvod

Tato část je pokračováním části I. (viz Bulletin ČSSS č. 10) a pokrývá názvosloví analytické plamenové spektroskopie a příbuzných metod. Při sestavování této části se opět vycházelo z doporučení IUPAC, IUPAP a International Commission on Illumination (C.I.E.). Pouze v několika výjimečných případech lze nalézt odchylky od těchto mezinárodních doporučení. Týkají se vesměs volby symbolů a jsou určeny výhradně pro obor plamenové spektroskopie. Některé odchylky lze najít také v případech, v nichž se výše uvedená doporučení vzájemně rozcházejí. Na všechny takovéto odchylky je výslovně upozorněno v poznámkách.

Pro názvy a symboly, které jsou specificky používány v plamenové spektroskopii a pro něž nejsou mezinárodní konvence, bylo často nutno zvolit kompromis mezi historicky vzniklým názvem a systémem založeným více na logických úvahách. Některé výrazy používané analytiky, které by ale při prvém seznamování s problematikou mohly zavádět, byly opuštěny. Současně byly odstraněny některé historicky vzniklé rozdíly v názvosloví pro atomovou emisní a absorpční metodu.

Tato část se zabývá analytickými aplikacemi plamenové spektroskopie emisní, absorpční i fluorescenční. Všechny tři mají mnoho společného a jednotné názvosloví je nutné. Obecná klasifikace a konsistentní terminologie jednotlivých druhů plamenové spektroskopie je v tab.1.1. Pro některé výrazy jsou navrženy zkratky pro používání v praxi.

Aby došlo k souhlasu s mezinárodně přijatým významem výrazu "fotometr" (viz kap.4.5 I.části), byl opuštěn výraz "plamenový fotometr" i když mnohým z dlouholetých pracovníků v tomto oboru bude zatěžko se s tímto výrazem rozloučit. Na druhé straně zamítnutí tohoto výrazu odstraňuje nelogickou paralelu výrazů "emisní plamenová fotometrie" a "atomová absorpční spektrometrie", která se často v literatuře vyskytuje. Nové jednotné názvosloví snad pomůže i psychologicky překlenout propast mezi emisní a absorpční metodou.

Nebylo účelem tohoto názvosloví podat vyčerpávajícím způsobem všechny názvy a výrazy. Jsou dány pouze základní výrazy a pracovníkům je ponechána volnost specifikovat výrazy do větších detailů, pokud to shledají nutné.

Klasifikace metod a přístrojů

	absorpce	emise	fluorescence
Metody : obecné dělení	absorpční spektroskopie +	emisní spektroskopie	fluorescenční spektroskopie
Přístroje : obecné dělení	absorpční spektrometr ++	emisní spektrometr	fluorescenční spektrometr
Při pozorování atomových čar †	atomová absorpční spektroskopie (AAS)	atomová emisní spektroskopie (AES)	atomová fluorescenční spektroskopie (AFS)
	atomový absorpční spektrometr	atomový emisní spektrometr	atomový fluorescenční spektrometr
Při použití plamene pro vypaření, atomizaci a příp. excitaci ††	absorpční plamenová spektroskopie (APS)	emisní plamenová spektroskopie (EPS)	fluorescenční plamenová spektroskopie (FPS)
	absorpční plamenový spektrometr	emisní plamenový spektrometr	fluorescenční plamenový spektrometr
Při použití plamene a při pozorování atomových čar	atomová absorpční plamenová spektroskopie (AAPS)	atomová emisní plamenová spektroskopie (AEPS)	atomová fluorescenční plamenová spektroskopie (AFPS)

+ Provádíme-li kvantitativní měření intenzit při jedné nebo více vlnových délkách, lze výraz spektroskopie nahradit výrazem spektrometrie, jež má omezenější význam.

++ Výraz spektrometr značí, že provádíme kvantitativní měření intenzit při jedné nebo více vlnových délkách a s fotoelektrickým detektorem. K izolaci vlnové délky lze použít např. filtru nebo monochromátoru.

† Pozorujeme-li molekuly, nahradíme výraz "atomový" výrazem "molekulový".

†† Jiné dosud však méně obvyklé způsoby vypaření, atomizace případně excitace jsou např. pece, elektrická plasmata, výbojky s katodickým rozprašováním (viz kapitolu 3.1.3). Výraz plamenový je pak třeba nahradit příslušným předmětem.

2. Názvy a symboly pro obecně užívané veličiny a konstanty.

V tab. 2.1 jsou uvedeny názvy a symboly pro některé obecné fyzikální a chemické veličiny, které se užívají v analytické plamenové spektroskopii. Tabulka je zčásti převzata z "Názvosloví, symboly, jednotky a jejich používání ve spektrální analyse, část I."

Tabulka 2.1

Názvy a symboly pro obecně užívané veličiny a konstanty

název	symbol	poznámka
hmota	m	
atomová váha (M=12 pro uhlík ^{12}C)	M	
atomová váha druhu X	m_X , m(X)	
objem	V	
prostorový úhel	Ω, ω	
čas	t	
kmitočet (v opt.spektroskopii)	ν	
kmitočet (v elektrotechnice)	f	
vlnová délka	λ	
vlnočet (= $1/\lambda$)	$\tilde{\nu}$, σ	
tlak plynu	p	
celkový tlak plynné směsi	p_t	
parciální tlak částic X	p_X , p(X)	
počet částic	N	
hustota částic (počet na jednotku objemu)	n	
hustota částic druhu X	n_X , n(X) , [X]	
hustota elektronů	n_e	
termodynamická teplota	T	jednotkou T je kelvin (K)
rychlost světla (ve vakuu)	c	
plynová konstanta	R	
Avogadrova konstanta	N_A	
Boltzmannova konstanta	k	
Planckova konstanta	h	
elementární náboj	e	symbol pro elektron je e^-

3. Názvy, symboly a jednotky pro popis analytických přístrojů.

Funkce analytického plamenového spektrometru obecně jsou :

a) převod analyzovaného roztoku do plynné fáze obsahující volné atomy nebo molekuly stanovovaného prvku (viz kap. 4)
b) isolace a detekce optického signálu, který přísluší stanovovanému prvku v plynné fázi a který je nositelem informace o jeho kvalitě a koncentraci
c) zesílení a odečtení elektrického signálu

V této kapitole uvádíme názvy pro popis jednotlivých částí plamenového spektrometru (a podobných systémů) a probíhající procesy. Názvy procesů a vlastností vztahujících se k plynnému stavu látky v plameni budou uvedeny odděleně v kap. 5.

3.1 Přechod vzorku do plynné fáze.

3.1.1 Kvalitativní názvy týkající se systému rozmlžovač-plamen

3.1.1.1 Rozmlžování, odpařování, vypařování a atomizace

V pneumatickém rozmlžovači (1) působením proudu plynu pod tlakem se roztok vzorku nassává z nádobky a rozmlžuje na mlhu, tj. aerosol drobných kapiček.

Odpařením, tj. vypařením rozpouštědla z kapiček, se mlha převede na suchý aerosol, tj. suspensi pevných nebo roztavených částic (případně též ve formě hydratovaných sloučenin) rozpuštěné látky v plynu. V prostředí plamene při vysoké teplotě dochází k vypaření těchto částic, tj. k přechodu do plynného skupenství.

V atomové plamenové spektroskopii má být atomizace, tj. přeměna vypařeného stanovovaného prvku na volné (neutrální nebo ionizované) atomy, pokud možno úplná, aby se dosáhlo maximálního signálu. Každý systém, který je schopen přeměnit stanovovaný prvek na atomární páru se označuje jako atomizátor (viz také 3.1.3) (1).

U komorového typu rozmlžovače proud plynu vstupuje

do mlžné komory, kde se zpomalí a promísí rovnoměrně s kapičkami mlhy. Část těchto kapiček se vypaří, část koaguluje nebo se zachytí na stěnách komory a odtéká.

Rozmlžovače lze třídit podle různých hledisek např.: podle zdroje energie použité k rozmlžení; vedle pneumatického rozmlžovače existuje rozmlžovač ultrazvukový.

Podle vzájemné polohy nassávací a tlakové kapiláry lze rozlišovat koncentrický nebo úhlový rozmlžovač.

Jiná speciální zařízení jsou rozmlžovač s vyhřívanou komorou, dvojitý rozmlžovač a generátor kapiček.

Pozn.(1) : Dosud obecně užívaný název "rozprašovač" nedoporučujeme, protože toto zařízení vytváří mlhu, ne prach.

3.1.1.2 Hořáky a plameny.

Geometrický tvar a poloha plamene jsou stabilizovány hořákem, do něhož se kontinuálně přivádí palivo a okysličovadlo v plynném stavu. U hořáků pro homogenní směsi jsou palivo i okysličovadlo pečlivě promíchány před výstupem ústím hořáku do primární spalovací zony plamene. Tento typ hořáku obvykle vytváří téměř laminární plamen a většinou se kombinuje s nezávislým rozmlžovačem.

Naproti tomu v hořáku s přímým vstřikem jsou obě funkce spojeny. Okysličovadlo i palivo vystupují ústím hořáku odděleně a k smíchání dochází až nad hořákem turbulencí. Plamen z tohoto hořáku je proto obvykle turbulentní. K rozmlžování vzorku se převážně používá okysličovadla. Používá-li se k tomuto účelu paliva, mluvíme o obráceném hořáku s přímým vstřikem. V obou případech kapičky mlhy vstupují do plamene přímo, bez průchodu mlžnou komorou.

U předmíchaných hořáků rozlišujeme Bunsenův, Mékerův a štěrbinový hořák. Má-li hořák několik souběžných štěrbin, mluvíme o víceštěrbinovém hořáku (např. tříštěrbinovém). Malý průměr otvorů Mékerova nebo úzká štěrbina štěrbinového hořáku zabraňuje zpětnému šlehu plamene do těla hořáku.

Na styku horkých plynů s okolním vzduchem se vytváří sekundární spalovací nebo vnější zona. Oblast plamene vymezená vnitřní a vnější zonou se nazývá mezireakční zona. V této zoně

bývají často optimální analytické podmínky. Někdy se proto pozorovaná oblast spalných plynů chrání před přímým stykem s okolní atmosférou. To lze provést mechanicky tak, že na hlavu hořáku umístíme trubici, čímž se obě zony plamene oddělí (plamen s oddělenými zonami), nebo aerodynamicky a to tak, že obklopíme plamen ochrannou vrstvou inertního plynu proudícího kolem hořáku (stíněný plamen).

K zvýšení atomizace prvků, které v plynné fázi plamene snadno tvoří kysličníky, se často volí palivem bohatý plamen. Redukční podmínky v tomto plameni napomáhají redukci kovových kysličníků.

3.1.2 Názvy, symboly a jednotky pro měřitelné veličiny ve vztahu k systemu rozmlžovač-plamen.

Rychlost sání je definována jako objem roztoku rozstříkaný za jednotku času (symbol F_l, viz tab. 3.1). V pozorované výšce ale prochází plamenem často pouze zlomek z celkového rozstříkaného množství stanovovaného prvku ve formě přístupné spektroskopickému pozorování. Dochází k ztrátám, které tento podíl a tím i citlivost měření snižují. U hořáků s přímým vstřikem mohou být některé kapičky např. vyhozeny mimo plamen turbulencí, nebo u větších kapiček nemusí dojít k úplnému odpaření rozpouštědla. Ale i u pevných částic po odpaření rozpouštědla nemusí dojít k úplnému vypaření v pozorované výšce plamene (viz 3.1.1.1). V atomové plamenové spektroskopii je třeba brát v úvahu i skutečnost, že volné atomy stanovovaného prvku mohou tvořit pouze část jeho celkového množství v plynném stavu.

Ke kvantitativnímu popisu těchto ztrát se doporučují definice vztažené k celkovému množství stanovovaného prvku rozstříkaném za vteřinu, jak jsou uvedeny níže :

Účinnost rozmlžení ε_n je poměr množství stanovovaného prvku, které vstupuje do plamene, k celkovému rozstříkanému množství (1, 2).

(Lokální) vysušený podíl β_s je poměr množství stanovovaného prvku, jež prochází průřezem plamene v pozorované výšce ve formě odpařené (tj. buď jako suchý aerosol nebo jako pára),k celkovému procházejícímu množství stanovovaného prvku (3).

Tabulka 3.1 Přechod vzorku do plynné fáze.

Názvy, symboly a jednotky pro měřitelné veličiny.

Název	symbol	praktická jednotka	poznámka
rychlost sání roztoku	F_l	$cm^3\ s^{-1}$	definice viz část 3.1.2
účinnost rozmlžení	ε_n	1	definice v textu
vysušený podíl	β_s	1	- " -
vypařený podíl	β_v	1	- " -
atomizovaný podíl	β_a	1	- " -
účinnost atomizace	ε_a	1	- " -
teplota plamene	T_f	K	teplota se mění podle místa, je proto vhodnější mluvit o lokální teplotě
doba pobytu (čas potřebný k průchodu látky od základny plamene do středu pozorovaného objemu	t_{pob}	s	(travel time)
doba průletu (čas potřebný k průchodu pozorovaným objemem plamene)	t_{pr}	s	(transit time)
(svislá) rychlost plynů plamene	v_r	$cm\ s^{-1}$	
rychlost hoření	v_h	$cm\ s^{-1}$	
průtok směsi (neshořelé)	F_u	$cm^3\ s^{-1}$	měřeno při 1 atm a pokojové teplotě
průtok vzduchu	F_{vzd}	$cm^3\ s^{-1}$	- " -

Pokud se tento podíl mění s výškou v důsledku postupného odpařování kapiček v plameni, je vhodné mluvit o lokálním vysušeném podílu (4).

(Lokální) vypařený podíl β_v, je podíl stanovovaného prvku v plynném stavu z celkového procházejícího množství ve vysušeném stavu (3, 4). Plynným stavem se rozumí volné atomy i molekuly.

V atomové plamenové spektroskopii je (lokální) atomizovaný podíl β_a, podíl stanovovaného prvku procházející ve formě volných atomů (neutrálních nebo ionizovaných) z celkového procházejícího množství v plynném stavu (4, 5).

Výsledná veličina, která nás zajímá v atomové spektroskopii je celková (lokální) účinnost atomizace ε_a, což je podíl stanovovaného prvku ve formě volných atomů (neutrálních nebo ionizovaných), které procházejí průřezem plamene v pozorované výšce z celkového rozstříkaného množství (4).

$$\varepsilon_a = \varepsilon_n \beta_s \beta_v \beta_a$$

Velikost signálu pro danou koncentraci roztoku je úměrná součinu $F_l \varepsilon_a$. Obecně ε_a může záviset na F_l.

Pozn.(1) : Veličina ε_n se nevztahuje na množství rozpouštědla, ale na množství stanovovaného prvku. Její hodnotu nelze proto jednoznačně určit z objemu zkondenzovaného roztoku vytékajícího z mlžné komory a z rozstříkaného roztoku za jednotku času. Je třeba zavést korekci na rozdíl koncentrace stanovovaného prvku v rozstřikovaném a zkondenzovaném roztoku, vzhledem k částečnému odpaření rozpouštědla ze zkondenzovaných kapiček.

Pozn.(2) : Veličina ε_n závisí nejen na rozmlžovači, ale i na mlžné komoře a hořáku; charakterizuje celý systém rozmlžovač-hořák.

Pozn.(3) : β_s závisí především na rozpouštědle, zatímco β_v na rozpouštěné látce.

Pozn.(4) : Když v pozorovaném objemu plamene tento podíl závisí silně na výšce, nalezené množství stanovovaného prvku v uvažovaném stavu se vztahuje k průměrné hodnotě v tomto objemu.

Pozn.(5) : Tento podíl závisí na chemických reakcích v plynném stavu. Závisí silně na pevnosti vazeb molekulárních sloučenin, které stanovovaný prvek může v plameni tvořit, jakož i na složení a teplotě plamene.

3.1.3 Názvy pro ostatní zařízení k vzorkování, atomizaci a excitaci.

3.1.3.1 Vzorkovací zařízení.

Vzorky lze přivést do plamene i jiným způsobem než pomocí rozmlžovačů. Mohou být odpařeny nebo naneseny na vzorkovacím očku, vzorkovací lodičce nebo vzorkovacím kelímku z platiny, wolframu či jiného materiálu s vysokým bodem tání (1).

Někdy se k zvýšení citlivosti používá ve spojení s úplným systémem rozmlžovač - plamen dlouhocestná trubice, kterou se vedou spalné plyny plamene.

Pozn. (1) : Tato zařízení jsou zahřívána výhradně plamenem a žádným jiným zdrojem energie.

3.1.3.2 Elektrická plameni podobná plasmata pro atomizaci a excitaci.

Plasmata podobná plamenům mohou být připravena i elektricky. Mohou být pod proudem nebo bez proudu (1, 2). Plasma může např. vznikat elektrickým obloukem v komůrce, vycházet otvorem a tvořit plasmovou trysku.

Plamenům podobná plasmata lze také generovat vysokofrekvenčním polem s použitím nebo bez použití elektrod. U bezelektrodových generátorů plasmatu se elektromagnetické pole váže s plasmatem obvykle indukčně (indukčně vázané plasma). Pochodňový výboj se tvoří na kovovém hrotu připojeném k vysokofrekvenčnímu generátoru.

Pozn. (1) : K přívodu vzorku se používá jak komorových typů tak i rozmlžovačů, které vstřikují aerosol přímo do plasmatu.

Pozn. (2) : Nedoporučuje se výraz plasmový plamen. Výraz "plamen" se má zachovat pro horké plyny tvořené spalováním. Proto se nedoporučuje ani výraz "plasmový hořák".

3.1.3.3 Jiná atomizační zařízení.

3.1.3.3.1 Odporově žhavená zařízení.

K vypaření a atomizaci vzorku lze použít i zařízení žhavených odporově. Může je tvořit uhlíkové vlákno, nebo kovový drátek žhavený elektrickým proudem. Je-li takové atomizační zařízení (atomizátor)ve formě smyčky, označuje se obvykle jako žhavené očko.

Používá-li se odporově žhavená grafitová trubice, mluvíme o grafitové peci.

3.1.3.3.2 Zařízení s výbojem v duté katodě.

V AAS lze k atomizaci využít i výboje v duté katodě. V chlazené duté katodě je válec katody chlazen vodou, kapalným vzduchem a pod. V tom případě jsou vzorky atomizovány výhradně katodickým rozprašováním. V horké duté katodě dochází k atomizaci rovněž termickým vypařováním.

3.1.3.3.3 Zařízení se zářivým ohřevem.

Vzorky lze vypařit a atomizovat také zářivým ohřevem. K tomu se používají pulsní výbojky a lasery. Pomocí zařízení s laserem lze provádět lokální analýzu.

3.2 Zdroje záření, výběr, detekce a měření analytického signálu.

3.2.1 Zdroje záření v AAS a AFS.

V AAS a AFS je nutný zdroj záření, které je absorbováno (a zčásti reemitováno jako fluorescence) stanovovaným prvkem v atomizátoru (1).

U zdrojů záření rozlišujeme (spektrální) kontinuální zdroje a (spektrální) čárové zdroje (2) (3) podle toho, vyzařují-li převážně spojité spektrum nebo izolované spektrální čáry. Příkladem kontinuálních zdrojů používaných v AAS jsou wolframová žárovka a vysokotlaká xenonová výbojka. Tyto lampy vyzařují v důsledku vysoké teploty vlákna nebo výboje v plynech. Patří do třídy tepelných zářičů (viz kap. 5.1.1) (4).

Spektrální čarové zdroje jsou v AAS a AAF užívány častěji vzhledem k vyšší specifičnosti pro hledaný prvek. Čarové

zdroje mohou být tvořeny elektrickým výbojem v plynu, v parách kovu nebo ve směsi obou za nízkého celkového tlaku (tzv. nízkotlaké výbojky).

Ve výbojce s dutou katodou urychlené elektrony vytváří srážkami s nosným plynem (obvykle monoatomický vzácný plyn) pozitivní ionty. Tyto získávají energii v elektrickém poli a naráží na katodu, která mívá tvar dutého válečku. Atomy materiálu katody jsou srážkami uvolněny (katodické rozprašování). Tyto atomy pak jsou excitovány ve výboji a vyzařují své spektrální čáry. Intenzitu záření výbojky s dutou katodou lze podstatně zvýšit např. použitím druhého výboje, mezi dvěma pomocnými elektrodami, kterým lze excitovat atomy rozprášené z katody primárním výbojem (5).

Jiným typem čarového zdroje jsou (radiofrekvenčně nebo mikrovlnně buzené) bezelektrodové výbojky. Obsahují vzácný plyn o nízkém tlaku a snadno těkavý čistý kov nebo kovovou sůl (např. jodid, chlorid). Výboj ve vzácném plynu vyvolaný vysokofrekvenčním polem vytváří volné elektrony, které srážkami budí atomy kovu.

Pozn.(1) : Obecný výraz "zdroj" zahrnuje nejen lampy, ale i jiné zdroje např. pomocný plamen.

Pozn.(2) : Obvykle se používá spektrálního čarového zdroje obsahujícího atomy stejného prvku jako prvek stanovovaný. Čarové spektrum se často překládá přes (slabší) pozadí spektra vzácného plynu.

Pozn.(3) : C.I.E. označuje spektrální čarový zdroj jako "spektroskopickou lampu".

Pozn.(4) : Planckův zákon vyjadřuje spektrální zář B^b_λ (viz tab. 5.1) černého tělesa jako funkci vlnové délky λ a teploty T. Černé těleso se definuje jako pevný nebo plynný termální zářič, který má při všech vlnových délkách absorpční faktor $a(\lambda)$ (viz tab. 5.1) rovný jedné. V termické rovnováze platí podle Kirchhoffova zákona pro spektrální zář B_λ každého zářiče s $a(\lambda) \leq 1$:

$$B_\lambda = a(\lambda)\, B^b_\lambda$$

kde B^b_λ se uvažuje při teplotě zářiče.

Pozn. (5) : Názvy jako "vysokointenzitní výbojka", které neurčují jak bylo zvýšení intenzity dosaženo, se nedoporučují.

3.2.2 Optické systémy (viz část I. kap. 5.1).

Výraz spektrometr značí, že se kvantitativně měří intenzity při jedné nebo více vlnových délkách detektorem. Spektrální výběr (isolace) žádaného záření lze provést (optickými) filtry nebo dispersním systémem. Má-li dispersní systém jedinou výstupní štěrbinu, přístroj se nazývá monochromátorem. Polychromátor je vícekanálový spektrometr s disperzním systémem a několika výstupními štěrbinami.

V plamenové spektroskopii se většinou používají jednopaprskové systémy. U dvoupaprskových systémů v AAS se záření světelného zdroje dělí na měrný paprsek a srovnávací paprsek. Optický signál se obvykle moduluje periodicky přerušováním mechanicky rotačním přerušovačem nebo modulací elektrického proudu procházejícího lampou nebo použitím střídavého proudu.

3.2.3 Detektory záření.

Nejčastěji používanými detektory záření jsou fotonky (bez vnitřního zesílení), násobiče (s vnitřním zesílením sekundární elektronovou emisí) a hradlové články (tj. polovodičová zařízení, která při osvětlení vytvářejí elektromotorické napětí).

Výstupní proud (1) detektoru má dvě složky. Prvá - fotoproud - je složka vyvolaná zářením. Je-li fotoproud úměrný zářivému toku říkáme, že detektor je lineární. Druhá složka, tzv. proud za tmy, protéká při vloženém napětí na detektor i když na fotokatodu nedopadá záření.

Odezva je změna výstupního proudu při jednotkové změně zářivého toku. Je závislá na vlnové délce. Tato závislost se nazývá spektrální odezva.

Pozn. (1) : "Proud" můžeme nahradit výrazem "napětí", kdykoliv detektor je zatížen vnější impedancí.

Tabulka 3.2 Výběr, detekce a měření analytického signálu

Názvy, symboly a jednotky pro měřitelné veličiny

Název	symbol	praktická jednotka	poznámka
šířka vstupní štěrbiny monochromátoru	s	cm	viz I. část
výška vstupní štěrbiny monochromátoru	h	cm	- " -
spektrální šířka pásma monochromátoru	$\Delta\lambda_m$	Å	
10% nebo 1% šířka optického filtru (měřená mezi body a 10% a 1% maximálního transmisního faktoru)	$\Delta\lambda_{0,1}$ nebo $\Delta\lambda_{0,01}$	Å	- " -
vlnová délka maximální propustnosti optického filtru nebo monochromátoru	λ_m	Å	- " -
optická vodivost	G	cm^2 sr	viz I. část, kap. 5.3.2
pološirka emisní čáry	$\delta\lambda_s$	Å	definice viz tab. 5.1
pološirka absorpční čáry	$\delta\lambda_a$	Å	- " -
setrvačnost systému (=čas potřebný k dosažení hodnoty čtení, které je určitým dílem (např. 99%) konečné hodnoty	T_r, $T_{0,99}$	s	
výška pozorování (nad hořákem)	h_{obs}	cm	

Název	symbol	praktická jednotka	poznámka
frekvence modulace záření	f_{mod}	Hz	
napájecí proud zdroje záření	i_z	A	schválený symbol pro elektrický proud I, by se mohl zaměnit s intenzitou I
proud za tmy (detektoru)	i_d	A	definice viz 3.2.3
fotoelektrický proud	i_f	A	- " -
prostorový úhel při měření emise	Ω_E	sr	
prostorový úhel při měření fluorescence	Ω_F	sr	
prostorový úhel, v němž se absorbuje plamenem záření ze zdroje	Ω_A	sr	

3.2.4 Elektrický měřící systém.

V elektrickém měřícím systému se elektrický signál z detektoru záření zpracovává a převádí na čtení vhodným zařízením. Čtení udává míru zářivého toku emitovaného či absorbovaného plamenem. Signál zaznamenaný jako funkce času nebo vlnové délky za nepřítomnosti stanovovaného prvku se nazývá nulová (základní) čára. K urychlení vyhodnocování analýzy, může být zařízení kalibrováno přímo v koncentraci nebo v množství stanovovaného prvku. Zakřivení kalibračních křivek (viz 4.2) lze korigovat pomocí korektoru zakřivení, pozadí lze korigovat pomocí korektoru pozadí. Čtení malých rozdílů dvou relativně velkých signálů lze usnadnit použitím roztažení stupnice; část rozsahu stupnice se roztáhne posunem nuly a zvětšením zesílení zesilovače.

Setrvačnost je čas potřebný k tomu, aby měřící zařízení dosáhlo určitého podílu z výsledné hodnoty, je-li detektor náhle vystaven toku záření. Zvolíme-li tento podíl roven $(1 - 1/e) = 0{,}63$, označujeme setrvačnost jako časovou konstantu.

4. Názvy a symboly vztahující se k analytickému postupu a hodnocení analýzy.

4.1 Všeobecné analytické názvosloví v plamenové spektroskopii (1).

Vzorek v plamenové spektroskopii bývá ve formě roztoku nebo se do roztoku převádí. Rozeznáváme rozpouštědlo (např. směs vody a alkoholu), stanovovaný prvek a doprovodné prvky (nebo složky). Některé doprovodné složky mohou být přítomny ve známé koncentraci byvše přidány během chemické přípravy vzorku. Tyto nazýváme přísady. Ostatní, které byly v původním vzorku, mohou mít proměnlivou nebo neznámou koncentraci. Nelze vždy přesně rozlišit mezi rozpouštědlem a doprovodnou složkou. Např. přidáváme-li alkohol ve známém konstantním množství, považujeme jej za součást rozpouštědla. Je-li alkohol přítomen v původním vzorku v neznámé nebo proměnlivé koncentraci, je spíše doprovodnou složkou.

Srovnávací roztok (2) je roztok ve stejném rozpouštědle jako vzorek a obsahující stanovovaný prvek a případně některé doprovodné složky ve známé koncentraci.

Slepý roztok je roztok, který neobsahuje stanovovaný prvek, ale jinak má pokud možno stejné složení jako roztok vzorku.

Analytický výsledek je konečná koncentrace c, nebo množství q, stanovovaného prvku získané celým vyhodnocovacím postupem. Např. jej lze získat ze čtení měřícího přístroje (viz 3.2.4), které udává míru (3) nějaké fyzikální veličiny, jako na př. intenzitu emise, absorbanci, intenzitu fluorescence, měříme-li stanovovaný prvek při vlnové délce analytické čáry. Fyzikální veličina, která je nositelem informace o koncentraci stanovovaného prvku, se nazývá signál.

Míra, kterou získáme při rozstřikování slepého roztoku do plamene, se nazývá míra slepého pokusu x_{sl}. Míru x, kterou získáme pro rozstřikování (srovnávacího) roztoku, lze korigovat na míru slepého pokusu x_{sl} instrumentálně nebo numericky. Rozdíl $x - x_{sl}$ se nazývá čistá míra.

Nepravý signál, pozorovaný když se žádný roztok či rozpouštědlo do plamene nerozstřikuje, nazýváme (emisním či absorpčním) pozadím plamene. V APS se uplatňuje především v daleké UV oblasti spektra. V EPS závisí pozadí plamene silně na spektrálním pásmu spektrometru. Pozadí pozorované při rozstřikování slepého roztoku je emisní pozadí slepého roztoku v EPS, absorpční pozadí slepého roztoku v APS a rozptyl světla slepého roztoku v FPS.

Pozn.(1) : Viz také kap. 6, část I.
Pozn.(2) : Výraz "standard" přísluší pouze látkám, které mají ověřenou koncentraci stanovovaného prvku.
Pozn.(3) : Při změně citlivosti přístroje se změní čtení ne však míra !

4.2 Vyhodnocování (1)

Vztah mezi mírou signálu x a koncentrací c stanovovaného prvku v roztoku je dán kalibrační funkcí $x = g(c)$. Obvykle se stanoví měřením serie srovnávacích vzorků. Tato funkce vynesena do grafu se nazývá kalibrační křivkou.

Směrnice křivky, tj. derivace kalibrační funkce, dx/dc je citlivost analytické metody. Není-li kalibrační funkce lineární, citlivost se s koncentrací mění.

V AAS je často žádoucí srovnávat směrnice kalibračních křivek při nízkých koncentracích stanovovaných prvků mezi sebou nebo pro různé čáry. Za tím účelem se nejčastěji uvádí hodnoty koncentrace stanovovaného prvku, které odpovídají 1% čisté absorpci nebo 0,0044 absorbance. Pro tuto hodnotu koncentrace se navrhuje název charakteristická koncentrace (2).

Inversní funkce ke kalibrační funkci, tj. $c = f(x)$, se nazývá analytická funkce. Odpovídající analytickou křivku odvodíme z kalibrační křivky záměnou os míry x a koncentrace c.

Při vyhodnocování lze použít různých technik.
V technice kalibrační křivky se analytický výsledek odčítá z kalibrační křivky.

Při rámcovací technice se výsledek získá grafickou či numerickou interpolací (obvykle lineární) mezi mírami dvou srovnávacích roztoků, jeden s menší a druhý s větší koncentrací než analyzovaný roztok vzorku.

V technice přídavků se k alikvotním dílům roztoku vzorku přidávají známá množství stanovovaného prvku. Čisté míry se vynesou proti přidaným koncentracím a závislost se extrapoluje až protne negativní osu koncentrací. Analytický výsledek se odvodí z odpovídající hodnoty koncentrace.

V plamenové spektrometrii se obvykle užívá přímých metod tj. takových, ve kterých stanovovaný prvek vyvolává měřený signál. Pro některé prvky byly použity i nepřímé metody, při nichž se k roztoku přidává určité množství jiného prvku, jehož signál závisí na koncentraci prvku stanovovaného.

Pozn.(1) : Viz také část I.
Pozn.(2) : Pro tuto koncentraci byl často nesprávně používán výraz "citlivost".

4.3 Hodnocení analytických postupů.

(Viz část I. kapitola VII).

Tuto kapitolu vynecháváme, neboť byla z větší části pokryta kapitolou VII (viz Bulletin č.10).

4.4 Interference (Rušivé vlivy).

4.4.1 Obecné

Interference je efekt, který vyvolává systematické odchylky míry signálu při rozmlžování vzorku, od míry, která by se změřila pro roztok (1) o stejné koncentraci stanovovaného prvku ve stejném rozpouštědle, ale za nepřítomnosti doprovodných složek. Interference může být vyvolána jednou nebo více doprovodnými složkami. Doprovodná složka vyvolávající interferenci se nazývá rušící prvek (složka). Působí-li prvek X, jako prvek rušící, na prvek stanovovaný Y stejným mechanizmem jako rušící prvek Y působí na prvek X, říkáme, že jde o vzájemnou interferenci.

Chybu v analytickém výsledku neoznačujeme jako interferenci. Interference může vyvolat chybu jen pokud není brána v úvahu při vyhodnocování. Takto nalezenou koncentraci stanovovaného prvku označujeme jako zdánlivou koncentraci. Je-li zdánlivá koncentrace větší než skutečná, mluvíme o zvyšování, je-li menší, o snižování (depresivním vlivu). Interferenční křivka vyjadřuje závislost čtení měřícího přístroje nebo zdánlivé koncentrace stanovovaného prvku na koncentraci rušícího prvku při dané koncentraci prvku stanovovaného.

Pozn.(1) : Tento roztok obsahuje stanovovaný prvek a anion v ekvivalentní koncentraci.

Pozn.(2) : Vliv rozpouštědla nebo pozadí plamene (bez rozstřikování na míru není interferencí. To je logické, neboť se předpokládá, že jak vzorek tak srovnávací roztok obsahují stejné rozpouštědlo.(viz 4.1)

4.4.2 Klasifikace interferencí

4.4.2.1 Spektrální interference - jsou důsledkem neúplné izolace záření emitovaného nebo absorbovaného stanovovaným prvkem od ostatního záření měřeného přístrojem. Jejich výskyt lze zjistit porovnáním míry slepého roztoku a míry rozpouštědla (1). Spektrální interference obvykle silně závisejí na šířce spektrálního pásma monochromátoru.

Možné příčiny spektrálních interferencí jsou :

v EPS - záření (spojité spektrum, molekulární pásy nebo atomové tzv. interferenční čáry) vyzařované doprovodnými složkami a propouštěné monochromátorem nebo které dopadají na detektor nezamýšlenou cestou jako rozptýlené záření, a které tak ovlivňuje měření signálu stanovovaného prvku;

- nepřímý vliv doprovodných složek na pozadí plamene (někdy jej lze těžko rozlišit od přímého příspěvku k pozadí)

v APS a FPS - absorbance nebo fluorescence záření molekulárními nebo atomovými čarami doprovodných složek při vlnových délkách, které částečně zasahují analytickou čáru;

- termická emise doprovodných složek propouštěná monochromátorem nebo dopadající na detektor jako rozptýlené záření, když světelný zdroj není modulován;
- rozptyl záření primárního zdroje nevypařenými částicemi doprovodných složek;
- nepřímý vliv doprovodných složek na absorpční pozadí nebo rozptyl v plameni;
- absorpční nebo fluorescenční čáry cizích prvků, pokud tyto čáry jsou vyzařovány primárním zdrojem vedle čáry analytické ve spektrálním intervalu monochromátoru. Zejména při použití spojitých zdrojů.

Pozn.(1) : Spektrální interference při rozstřikování slepého roztoku nemusí být identické se skutečnou spektrální interferencí, neboť přítomnost stanovovaného prvku ve vzorku může ovlivnit emisi nebo absorpci doprovodných složek některým z mechanizmů uvedených níže.

4.4.2.2 Ostatní typy interferencí, jež vyžadují přítomnost stanovovaného prvku

Pro všechny ostatní typy interferencí vyjma spektrální interference musí být stanovovaný prvek přítomen. Tuto skupinu lze dále členit podle různých hledisek, např. :

a) podle místa nebo stadia, při kterém se příslušná interference uplatňuje. Tak rozeznáváme transportní interference, interference vypařování, interference v plynné fázi a interference geometrie plamene;
b) podle jejich vlivu na různé prvky, tj. na specifické a nespecifické interference
c) podle vlastností, které jsou rozhodující pro mechanizmus příslušné interference, tj. fyzikální nebo chemické interference (1).

Tyto různé klasifikace se vzájemně nevylučují. Pokud nechceme nebo nemůžeme blíže specifikovat interference, mluvíme prostě o efektech. Tak efekt osnovy (matrice) je složená interference vlivem všech doprovodných složek přítomných v původním vzorku (bez přísad). Aniontový, kationtový efekt resp. efekt organických látek zahrnuje interference vyvolané přítomností různých aniontů, kationtů, případně organických látek.

Transportní interference ovlivňují množství odpařeného vzorku procházející horizontálním průřezem plamene za jednotku času v pozorované výšce. Zahrnují faktory ovlivňující rychlost nassávání F_1, účinnost rozmlžování ϵ_n a vysušený podíl β_s. Lze je označit jako nespecifické (a fyzikální).

Interference vypařování pevné fáze jsou důsledkem změn rychlosti vypařování částic suchého aerosolu v případě, že vypaření stanovovaného prvku je neúplné v přítomnosti nebo v nepřítomnosti doprovodných složek. Mohou býti specifické, tvoří-li stanovovaný a rušící prvek novou fázi s rozdílnou termostabilitou (např. Mg a Al tvoří Mg Al_2O_4 v plameni acetylen-vzduch) nebo nespecifické, je-li stanovovaný prvek prostě rozptýlen v nadbytku rušící složky (např. Ag v Th O_2). Má-li rušící složka vysoký bod varu mluví se často o blokování. Pravděpodobně není ostrá hranice mezi oběma typy (2).

Interference v plynné fázi jsou vyvolány změnou v disociovaném (3), ionizovaném nebo excitovaném podílu stanovovaného prvku v plynné fázi. Tyto interference se proto nazývají disociační, ionizační respektive excitační interference. Excitační interference mohou nastat když doprovodné složky mění teplotu plamene. Interference v plynné fázi lze snadno rozeznat experimentálně, neboť se uplatňují i při použití dvojitého rozmlžovače k oddělenému rozstřikování stanovovaného a rušícího prvku. Interference tohoto typu jsou specifické.

Interference geometrie plamene jsou důsledkem změn rychlosti látkového toku nebo jeho směru, jež se v extrémním případě projeví změnou v rozměrech nebo tvaru plamene. Jsou nejčastěji způsobeny změnou v objemu a rychlosti toku plynů vznikajících při hoření a jsou nespecifické.

Pozn.(1) : Toto třídění nedoporučujeme, neboť může vést k omylům. Některé čistě fyzikální procesy, které závisí na fyzikálních vlastnostech vznikajících částeček stanovovaného prvku, v přítomnosti rušícího prvku mohou záviset na chemických vlastnostech stnovovaného a rušícího prvku.

Pozn.(2) : Interference vypařování pevné fáze nemusí nutně snižovat signál. Patří sem i vliv složek, které vyvolávají explosivní desintegraci pevných částic aerosolu a tedy zvýšení signálu.

Pozn.(3) : Na tomto místě "disociace" značí odštěpení volného neutrálního atomu z volné molekuly v plynné fázi (viz kap. 6.1). Termín atomizace by nebyl na místě, neboť zahrnuje i tvorbu volných iontů (viz kap.3.1.1).

4.4.3 Zmenšení chyb v důsledku interferencí za daných přístrojových podmínek.

K zmenšení nebo eliminaci analytických chyb vyvolaných různými typy interferencí lze vedle změny přístrojových podmínek použít i různých technik, které jsou uvedeny níže :

Korekce pozadí (viz 3.2.4) se používá pro korekci spektrálních interferencí pozadí. Hodnota pozadí se interpoluje z hodnot pro pozadí po obou stranách analytické čáry a takto získaná hodnota se odčítá od čtení v maximu čáry.

Při technice srovnávacího prvku se míra stanovovaného prvku srovnává s mírou srovnávacího prvku. Tato technika se hodí především pro korekci nespecifických interferencí.

Technika přídavků zmenšuje chyby specifických i nespecifických interferencí ne však spektrálních interferencí.

V technice modelových roztoků se používají srovnávací roztoky, které jsou dostatečně podobné analyzovaným roztokům co do obsahu rušivých složek.

V technice přídavných roztoků se k analyzovaným roztokům i srovnávacím roztokům přidává přídavný roztok (spektrální pufr), který zmenšuje závislost míry stanovovaného prvku na změně koncentrace rušících složek.

5. Názvy, symboly a jednotky ve vztahu k zářivé energii a její interakci s hmotou

V této kapitole jsou názvy popisující emisi, absorpci a fluorescenci optického záření významné pro analytickou plamenovou spektroskopii. Názvy pro měřitelné veličiny jsou uvedeny v tabulce spolu s doporučovanými symboly a praktickými jednotkami.

5.1 Názvy popisující emisi, absorpci a fluorescenci záření.

5.1.1 Emise

Záření světelného zdroje je založeno na emisi fotonů s energií $h\nu$. Emisní spektrum může sestávat ze spektrálních čar a spektrálního kontinua. Spektrální čáry vyzařované neutrálními atomy a ionty se nazývají atomové resp. iontové čáry. Čáry vyzařované volnými molekulami vytváří shluky tzv. spektrální pásy. Je-li praktické rozlišení monochromátoru nedostatečné, mohou se pásy jevit na záznamu spektra jako (kvazi-) kontinuum.

Emise atomové čáry je výsledkem optického přechodu atomu z vyššího vzbuzeného stavu do nižšího stavu. Je-li spodní stav přechodu stavem základním, je příslušná čára čarou rezonanční (1). Je-li základním stavem multiplet, odpovídá rezonanční čáře pouze přechod do nejnižší složky multipletu.

Záření zdroje, v němž všechny částice jsou v rovnováze, se nazývá termické záření (2). Tento výraz se vztahuje na spektrální kontinuum i izolované čáry nebo pásy. Je-li obsazování horního excitovaného stavu výsledkem chemické reakce, označujeme záření jako chemiluminiscenci (2).

Pozn.(1) : V některých učebnicích se jako rezonanční označuje čára odpovídající dovolenému přechodu pouze z nejnižšího vybuzeného stavu do stavu základního.

Pozn.(2) : Adjektivum "termický" nenaznačuje jakým procesem (srážkovým, chemickým, zářivým) došlo k excitaci. Výraz chemiluminiscence však ano. Oba výrazy se nevylučují, takže v plamenech může existovat "termická chemiluminiscence" i "supratermická chemiluminiscence", podle toho, je-li chemická částice vyvolávající chemiluminiscenční reakci v chemické rovnováze či nikoliv.

5.1.2 Absorpce a samoabsorpce

Prochází-li světelný paprsek např. plamenem, do kterého se rozstřikuje vzorek, může se jeho intenzita zeslabovat různými procesy (1). Záření se může ztrácet v důsledku (pravé) absorpce, při níž energie fotonu se mění na teplo (2). Rozptyl částicemi v kondenzované (1) nebo plynné fázi (3) může měnit směr (ne však energii nebo kmitočet) dopadajících fotonů. Rezonanční fluorescence (viz 5.1.3) je speciální případ rozptylu volnými atomy nebo molekulami. Konečně fotony se mohou měnit na fotony různého kmitočtu a směru v důsledku nerezonanční fluorescence (viz 5.1.3).

Absorpce fotonu, při níž atom přechází do vyššího vybuzeného stavu je opakem procesu emise. Každá emitovaná atomová čára se principielně může projevit i jako absorpční čára. Jelikož ale převážná část atomů v plameni je obvykle v základním stavu, lze pozorovat absorpci fotonů většinou jen na rezonančních čarách nebo na čarách absorbovaných atomy na hladinách s malou excitační energií.

Ze stejného důvodu lze obvykle pozorovat samoabsorpci jen u rezonančních čar. Fotony rezonanční čáry, které vznikají uvnitř světelného zdroje (např. plamene, nebo výbojky s dutou katodou), při své cestě ven jsou s určitou pravděpodobností absorbovány atomy v základním stavu a přeměněny na teplo. To má za následek snížení intenzity celkové vyzařované energie. Percentuelní ztráta bude vyšší, čím silnější bude oblak atomů nebo čím vyšší jejich koncentrace (4).

Samozvrat emisních čar je speciálním případem samoabsorpce. Nastává když zářící jádro uvnitř světelného zdroje je obklopeno atomovou párou, v níž nedochází k excitaci nebo jen v malé míře. Tento případ nastává u plamenů, když teplota na krajích je podstatně menší než ve středu. Absorpce rezonanční čáry ve vnějším plášti pak není (plně) kompenzována vlastní emisí pláště. Jelikož absorpční faktor (viz tab. 5.1) má maximální hodnotu ve středu čáry, bude nevykompenzovaná ztráta záření výraznější ve středu čáry než v křídlech čáry, což se může projevit minimem ve středu čáry.

Pozn. (1) : U jiných atomizačních zařízení opatřených optickými okénky mohou nastat ztráty reflexí. Z praktického hlediska nerozlišujeme neuspořádané odrazy světelného paprsku na nevypařených částicích od rozptylu záření.

Pozn. (2) : Přeměna záření v teplo nastává když např. atom je vybuzen do vyššího stavu absorpcí fotonu a excitační energie se přemění v kinetickou energii při srážce s molekulou v plameni.

Pozn. (3) : Rozptyl volnými atomy nebo molekulami v plameni není podstatný pokud kmitočet fotonu neodpovídá některému z opticky dovolených přechodů atomu nebo molekuly.

Pozn. (4) : Intenzita emise rezonanční čáry proto neporoste lineárně s koncentrací v plameni v oblasti vysokých koncentrací, kde se počne projevovat samoabsorpce. Vztah mezi intenzitou čáry a atomovou koncentrací pro plamen s homogenním radiálním rozložením teploty je teoreticky popisován křivkou růstu.

5.1.3 Fluorescence

Při průchodu primárního světelného paprsku charakteristického záření určitého atomu oblakem volných atomů téhož druhu, lze pozorovat sekundární záření, které vychází z tohoto oblaku všemi směry, a které se skládá z jedné nebo více atomových čar. Tento jev nazýváme fluorescencí. Je-li vlnová délka atomové čáry excitujícího paprsku a reemitované čáry stejná, jde o rezonanční fluorescenci (1). Rezonanční fluorescenci lze považovat za speciální případ rozptylu.

Jsou-li vlnové délky obou čar rozdílné, rozlišujeme několik případů. Přímá fluorescence nastává, když excitující i fluorescenční čára odpovídají optickému přechodu se společnou horní hladinou. Jsou-li horní hladiny pro obě čáry rozdílné, jedná se o postupnou fluorescenci. V (neobvyklém) případě, že vlnová délka fluorescenční čáry je kratší než vlnová délka excitující čáry, jde o anti-stokesovskou fluorescenci. Rozdíl energií fotonů se obvykle dodává z termické energie plamene. Srážky fluoreskujících atomů s molekulami cizích plynů zhášÍ fluorescenci, když ruší vzbuzený stav vyvolaný absorpcí primárních fotonů. Počet sekundárních fotonů je potom menší než počet absorbovaných primárních fotonů. Velikost zhášení závisí na poměru rychlostí zářivé a srážkové deexcitace vybuzených atomů. Kvantitativně se vyjadřují účinností fluorescence (viz tab. 5.1).

Pozn.(1) : Příslušná čára nemusí být čarou rezonanční, i když jí zhusta bývá.

Pozn.(2) : Atomy vybuzené primárním zářením do určitého stavu přechází obvykle v důsledku srážek na jinou hladinu, ze které pak dochází k vyzáření fluorescenční čáry.

Tabulka 5.1 Zářivá energie a její interakce s hmotou

Názvy, symboly a jednotky pro měřitelné veličiny

název	symbol	praktická jednotka	poznámka
(zářivá) energie	Q	J	viz část I. kap.IV
spektrální (zářivá) energie	Q_λ	J Å^{-1}	jednotky pro Q(J) a Q_λ (J Å^{-1}) se liší. Zářivá energie v malém intervalu vlnových délek $d\lambda$ je dána výrazem $Q_\lambda d\lambda$.
intenzita (záření)	I	1	viz 6.3.1 v části I.
zářivost	I	W sr^{-1}	(radiant intesity)
zářivý tok	ϕ	W	
spektrální zářivý tok	ϕ_λ	W Å^{-1}	
zářivý tok dopadající (na absorpční prostředí)	ϕ_o	W	viz kap. IV části I.
zářivý tok propouštěný	ϕ_t	W	
zářivý tok absorbovaný	ϕ_a	W	

transmisní faktor	τ	1	tato veličina zahrnuje propustnost přístroje. Hodnota pro monochromatické záření se značí $\tau(\lambda)$ (ne τ_λ)
vnitřní transmisní faktor = ϕ_t / ϕ_o	τ_i	1	tato veličina se vztahuje výlučně k propustnosti vzorku
absorpční faktor (= ϕ_a / ϕ_o)	α	1	Hodnota pro striktně monochromatické záření s vlnovou délkou λ se značí $\alpha(\lambda)$ (ne α_λ). Neuvažují-li se absorpční vlastnosti přístroje, přidává se přídavné jméno "vnitřní".
vnitřní absorbance (= $-\log_{10} \tau_i$)	A	1	vztahuje se pouze na vzorek. V AAS se obvykle vynechává adjektivum "vnitřní". Výraz postihuje pouze zeslabení záření skutečnou absorpcí, ne rozptylem. V tomto případě se používá výrazu extinkce.
hodnota A v maximu čáry (ve středu absorpční čáry λ_o)	$A(\lambda_o)$	1	
délka absorpční dráhy	l.....b	cm	
integrální absorpce (spektrální čáry) $[=\int \alpha(\lambda)\, d\lambda]$	A_t	Å	Tato veličina udává energii absorbovanou oblakem atomů z kontinuálního zdroje spektrální čarou. Vztah mezi A_t a hustotou atomů n je dán křivkou růstu.

název	symbol	praktická jednotka	poznámka
hustota (zářivé) energie	u, w	J cm^{-3}	(radiant energydensity)
zář	B.....L	W sr^{-1} cm^{-2}	(radiance)
(Einsteinova) pravděpodobnost přechodu pro spontání emisi (pro přechod z horní hladiny u do nižší hladiny)	A, A_{ul}	s^{-1}	
síla oscilátoru	f, f_{lu}	1	
intenzita spektrální čáry	I_{ul}	1	
vlnová délka ve středu (atomové čáry)	λ_o	Å	viz část I. kap. 2.8
kvantová účinnost fluorescence (=počet fotonů reemitovaných za vteřinu/počtem primárních fotonů absorbovaných za vteřinu)	Y, Y_q	1	
energetická účinnost fluorescence (=reemitovaný zářivý tok/primární absorbovaný zářivý tok)	Y_p	1	

Totální kvantová účinnost fluorescence [=Y v případě, že horní hladina fluorescenčního přechodu je přímo nebo nepřímo (tj. 2stupnovým procesem) populována absorpcí více než jedné spektrální čáry].	Y_t	1	
šířka čáry v poloviční intenzitě	δ	Å	
Dopplerovská šířka čáry (spektrální) čáry v důsledku Dopplerovského rozšíření	$\delta\lambda_D$	Å	
Srážková šířka čáry (spektrální) čáry v důsledku srážkového rozšíření	$\delta\lambda_c$	Å	
a - parametr $\left[=\sqrt{\ln 2}\ (\ \delta\lambda_c / \delta\lambda_D\right]$	a	1	Při této definici přirozená šířka čáry je zanedbána. Není-li tomu tak, musí se zahrnout do čitatele.

6. Názvy, symboly a jednotky ve vztahu k vlastnostem a stavu hmoty

Analytická plamenová spektroskopie a přidružené techniky jsou založeny na interakci záření se stanovovaným prvkem. Velikost této interakce závisí na vlastnostech a stavu stanovovaného prvku v plynné fázi.

6.1 Názvy pro popis plynného stavu hmoty

Stav systému v (termodynamické) rovnováze se obecně popisuje termodynamickou nebo absolutní teplotou (tab. 2.1), která se vyskytuje jako universální parametr v rozdělovacích zákonech. Tyto zákony určují excitační, ionizační a dissociační stavy, ve kterých se stanovovaný prvek v plynné fázi nachází (1).

V atomové spektroskopii se výrazu dissociace obvykle používá pro štěpení volných molekul v části, z nichž jedna nebo více jsou volné neutrální atomy stanovovaného prvku (viz 3.1.1.1).

Přesně řečeno, termodynamická rovnováha znamená, že spektrální hustota energie je určena Planckovým zákonem (viz 3.2.1). V analytických plamenech tato podmínka není splněna s výjimkou středů silně samoabsorbovaných rezonančních čar. Zářivé procesy mají obvykle malý vliv na populaci excitovaných stavů (pokud plamen není ozařován vnějším zdrojem). Rozdělení částic po jednotlivých stavech energie a po jednotlivých formách, v nichž se mohou vyskytovat (jako neutrální nebo ionizované atomy nebo jako molekuly) zůstává touto odchylkou prakticky neovlivněna. Potom říkáme, že systém je v termické rovnováze. To znamená, že existuje chemická rovnováha mezi všemi chemickými druhy částic (včetně iontů a elektronů) v systému, stejně jako fyzikální rovnováha pro translační a vnitřní energie částic. Nemusí však existovat zářivá rovnováha (2).

Pozn. (1) : Maxwell-Boltzmannův zákon popisuje rozdělení po translačních a vnitřních energiích částic. Planckův zákon popisuje rozdělení zářivé energie ve spektru. Sahův zákon popisuje rozdělení částic po různých stavech ionizace, zatímco zákon působení hmoty určuje podíl prvku v molekulární formě.

Pozn. (2) : I když neexistuje zářivá rovnováha, přesto má smysl definovat termické záření (viz 5.1.1).

6.2 Názvy, symboly a jednotky pro měřitelné veličiny

Většina názvů v tabulce 6.1 byla uvedena v kapitole VIII. části I, kde bylo podáno i vysvětlení.

Tabulka 6.1 Vlastnosti a stav hmoty

Názvy, symboly a jednotky pro měřitelné veličiny

název	symbol	praktická jednotka	poznámka
budící energie	E_{exc}	J.....eV	viz díl I. kap. 8.4
budící potenciál	V_{exc}	V	- " -
ionizační energie	E_{ion}, E_i	J.....eV	- " -
ionizační potenciál	V_{ion}, V_i	V	- " -
disociační energie	E_{dis}, D_o, D_{xy}	J.....eV	Je to minimální energie nutná k disociaci jedné molekuly nebo 1 molu XY při 0 K v plynném stavu. V chemii se tato energie často vyjadřuje v kcal/mol a používá se symbolu D_o (1eV = 23,1 kcal/mol)
disociační potenciál	V_{dis}	V	

stupeň ionizace $\{= [M^+]/([M] + [M^+])\}$	$\beta_i \ldots\ldots \gamma$	1	zde M je atom
stupeň disociace $\{= [M]/([M] + [MX])\}$	$\beta_d \ldots\ldots \alpha$	1	
statistická váha částice ve stavu q	g_q	1	Uvažuje-li se několik druhů částic lze symbol rozšířit chemickým znakem X $(g_q)_X$ nebo g_q (X)
statistická váha částice v základním stavu	g_o	1	- " -
partiční funkce	Z, Q	1	- " -
hustota částic ve stavu q	n_q	cm^{-3}	- " -
hustota částic v základním stavu	n_o	cm^{-3}	- " -
hustota volných atomů (M)	n_{at}, n_a, n_M	cm^{-3}	
hustota volných iontů (M^+)	n_{ion}, n_i, n_{M^+} $n(M^+), [M^+]$	cm^{-3}	

název	symbol	praktická jednotka	poznámka
hustota volných elektronů	$n_e, [e^-]$	cm^{-3}	
hustota volných molekul MX	$n_{MX}, [MX]$	cm^{-3}	
celková hustota prvků M	$n_t, (n_t)_M, [M]_t$	cm^{-3}	
ionizační konstanta (= $n_i n_e / n_a$ v rovnováze při T)	K_i, K_i (T)	cm^{-3}	
disociační konstanta (= $n_M n_X / n_{MX}$ v rovnováze při T)	$K_d, K_d(T)$	cm^{-3}	

Vydává Československá spektroskopická společnost při ČSAV
se sídlem ve Výzkumném ústavu ČKD v Praze 9, Na Harfě 7
Za ČSSS zodpovídá dr.B.Moldan CSc
Redakce P.Vampolová. Redakční uzávěrka dne 18.ledna 1973
Pouze pro vnitřní potřebu.
ACADEMIA - MTS IT 0263/1973
Vytiskla Státní tiskárna, n.p., závod 5, Praha 8.