



Československá spektroskopická společnost
ČESKOSLOVENSKÁ SPEKTROSKOPICKÁ SPOLEČNOST

Bulletin

Československá spol.
K VILHOVNA
Přístk. 166

35
1981

V této publikaci dovoluujeme si předložit souborný překlad terminologických pravidel IUPAC v oboru atomové spektrální analýzy. Tato pravidla sestávají ze tří částí :

Názvosloví, symboly a jednotky používané ve spektrální analýze I. - (Pure Appl.Chem. 30, 653 (1972))
Všeobecná atomová emisní spektroskopie

Názvosloví, symboly a jednotky používané ve spektrální analýze II. - (Pure Appl.Chem. 45, 99 (1976))
Interpretace analytických dat

Názvosloví, symboly a jednotky používané ve spektrální analýze III. - (Pure Appl.Chem. 45, 105 (1976))
Analytická plamenová spektroskopie a příbuzné bezplamenové metody

Část I. schválila v roce 1971 komise ve složení :
Předseda: Fassel V.A. (USA), sekretář: Scribner B.F. (USA),
Členové: Alkemade C.Th. (Holandsko), Birks L.S. (USA),
Plško E. (ČSSR), Robin J.P. (Francie), Winefordner J.D. (USA),
Menzies A.C. † (Anglie). Mimořádní členové: Kaiser H. † (NSR),
Kvalheim A. (Norsko), Rubeška I. (ČSSR), Strasheim A. (JAR).

Část II. a III. byla schválena v roce 1975 touže komisí rozšířenou o mimořádné členy: Jenkins R. (USA), Muller R. (Švýcarsko), Vukanovič V. (Jugoslavie), Walters J. (USA).

Obsah jednotlivých částí se poněkud překrývá. Tyto překrývající se části neopakujeme v českém textu. Není přeložena část II., protože nejdůležitější zásady jsou uvedeny v části III. v kap. 4.3. Rovněž jsme vynechali dodatek A v části I. obsahující všeobecná pravidla pro tvorbu anglických názvů.

B. Polej

předseda názvoslovné komise
Čs. spektroskopické společnosti
při ČSAV

Rozvoji vědy a techniky nemalou měrou napomáhá výměna informací, která je podmíněná jednotným názvoslovím s jednotnými symboly fyzikálních veličin. Tento požadavek je akcentován obrovským růstem vědecko-výzkumné základny v moderní společnosti, takže pro řadu mezinárodních organizací jako např. IUPAC, IUPAP, ISO a další představuje vypracovávání názvosloví, doporučených jednotek a symbolů jednu z hlavních náplní činnosti. Národní normy se pak vesměs opírají o dokumenty vypracované těmito organizacemi. Vedení Čs. spektroskopické společnosti se proto rozhodlo systematicky publikovat překlady dokumentů IUPAC z oboru spektroskopie. Překlady zajišťuje zodpovědný pracovník, který si podle potřeby vyžádá spolupráci dalších specialistů v daném oboru.

V tomto čísle Bulletinu vycházejí první dva překlady názvosloví ze série: "Nomenclature, Symbols, Units and their Usage in Spectrochemical Analysis" připravené komisí IUPAC V/4 (Spektrochemické a jiné optické metody analýzy a to část I a část III. Část IV - X-ray emission spectroscopy, je připravena k publikaci v dalším čísle Bulletinu.

Část V - Radiation sources (provisional) a VI - Molecular luminescence spectroscopy (provisional) jsou zadány k překladu.

Komise V/4 pracuje na dalších dokumentech, jejichž seznam je uveden níže spolu se jménem pracovníka odpovědného za jejich vypracování.

Jsou to části:

- VII - Analytical molecular spectroscopy: UV and visible (M.Zander)
- VIII - Nomenclature system for X-ray emission wavelengths (R.Jenkins)
- IX - Instrumentation for dispersion and isolation of optical spectra (K.Laqua)
- X - Preparation of materials for analytical atomic spectroscopy and other related techniques (R.Scott)

Z dokumentů připravených komisí V/2 (Mikrochemické techniky a stopová analýza) se překládá Recommendations for nomenclature, standard procedures and reporting of experimental data for surface analysis techniques (provisional)

- Další dokumenty připravované komisí V/2, jež jsou pro nás významné zahrnují
- Recommendations concerning in situ microanalytical methods (M.Grasserbauer)
 - Parameters of interest for standards in situ microanalysis (K.Heinrich)

Z dokumentů připravených komisí I/5 (Molekulární struktura a spektroskopie) jsou připraveny k publikaci či překládány

- Recommendations for the presentation of Raman spectra in data collections. A. Condensed phase
- Nomenclature and spectral presentation in electron spectroscopy resulting from excitation by photons
- Definition and symbolism of molecular force constants
- Recommendations for symbolism and nomenclature for mass spectroscopy

- Komise I/5 dále připravuje dokumenty
- Symbolism, terminology and applications of electron spectroscopies (D.W.Turner, C.N.R.Rao)
 - Symbols and nomenclature for electronic spectroscopy (C.Sandorfy, C.N.R.Rao)
 - Recommendations for symbols and nomenclature in electron paramagnetic resonance (E.D.Becker)
 - Recommendations for symbols and nomenclature in Raman spectroscopy (J.R.During)
 - Further recommendations for symbols and terminology in mass spectroscopy (J.H.Beynon, J.F.J.Todd)

Dokumenty vypracované jednotlivými komisemi IUPAC jsou předkládány IDCNS (Interdivisional Committee for Nomenclature and Symbols), která dbá, aby názvosloví a symboly navržené jednotlivými komisemi nebyly v rozporu a po schválení IDCNS jsou publikovány v časopise Pure and Applied Chemistry jako "provisional" a po připomínkách veřejnosti jsou uveřejněny v definitivní formě v témže časopise. Je žádoucí pořídit co nejrychlejší překlad i dokumentů v prozatímní formě a předložit jej spektroskopické veřejnosti publikací v Bulletinu. Po připomínkách k českému překladu by bylo vhodné publikovat názvosloví v definitivní formě v Chemických listech. V této činnosti lze spatřovat významný příspěvek Čs. spektroskopické společnosti k rozvoji spektroskopie v ČSSR.

I. Rubeška
vědecký tajemník
Čs. spektroskopické společnosti

Čím se zabývá IUPAC ?

Mezinárodní unie pro čistou a užitou chemii (International Union of Pure and Applied Chemistry; zkratkou zpravidla jen IUPAC), založená již v roce 1919, je jednou ze světových nevládních vědeckých organizací sdružených dnes v ICSU (tj. International Council of Scientific Unions). Na rozdíl od mnoha jiných vědeckých sdružení má IUPAC tu zvláštnost, že se zabývá nejen problematikou základního výzkumu, ale do značné míry své usilí zaměřuje i do oblasti aplikační, a tou je v tomto případě velice rozsáhlý chemický průmysl. Ve stručnosti jsou cíle této unie nejlépe charakterizovány v jejích stanovách: 1. Podporovat trvalou spolupráci chemiků v členských zemích. 2. Sledovat ty náměty s mezinárodním významem pro čistou a užitou chemii, které potřebují regulaci, standardizaci a kodifikaci. 3. Spolupracovat s dalšími mezinárodními organizacemi, které se rovněž zabývají chemickou tematikou. 4. Přispívat k pokroku chemie ve všech ohledech.

Takto lapidárně shrnuté cíle činnosti se daří této unii po léta celkem úspěšně plnit. Sdružuje k tomu dnes asi 43 připojených národních organizací: jsou jimi zpravidla národní komitety pro chemii v jednotlivých zúčastněných zemích, případně chemické společnosti či akademie. Zásadou je ovšem, že vždy jediná představitelská organizace může být zastupitelem národních zájmů v IUPACU. Pro řízení unie je rozhodujícím orgánem Rada ("Council"), která je svolávána na konference každý druhý rok. V mezidobí řídí unii Byro resp. též Výkonný výbor (Executive Committee), jemuž předsedá president unie, volený na dvě léta. Nebylo by asi užitečné vypisovat podrobnosti mechanismu činnosti, který ostatně není nepodobný způsobu řízení každé společenské organizace. Ze specifity unie vyplynul i dnešní statut tzv. přidružených podniků ("Company associates"), podle něhož průmyslové podniky v oboru chemie mají možnost získávat přímou cestou všechny informace o činnosti a rozhodnutích unie. Konečně nelze pominout ani fakt, že v současnosti je k IUPACU volně přidruženo na 25 vědeckých sdružení mezinárodní povahy, jako je např. FECS (Federation of European Chemical Societies) nebo též Groupement pour l'Avancement des Méthodes Spectroscopiques et Physico-Chimiques d'Analysa.

Velkou současnou bolestí, ohrožující celkovou činnost, je financování chodu této velmi rozsáhlé unie, do jejíchž divísí, sekcí či komisí je zvoleno mnoho (na 300 ?) funkcionářů ("officers"), jejichž pracovní účast na jednáních je hrazena z prostředků společnosti. Tyto pracovní schůzky, zejména pak dvouleté konference, odčerpávají dnes zcela převážnou část prostředků unie, získávaných zejména z příspěvků národních organizací, a to s ohledem na stálý inflační růst cen na Západě.

Širší vědecké chemické obci jsou výsledky činnosti unie předávány v pravidelných periodických publikacích. Jde např. o časopis "Pure and Applied Chemistry", kde jsou ukládány zejména hlavní přednášky naprosté většiny všech vědeckých setkání, uspořádaných v rámci činnosti unie a za její záštity. Dále IUPAC vydává svůj Information Bulletin; důležité je zejména, že od roku 1978 jsou v něm ukládána též doporučení

týkající se názvosloví, symbolů, terminologie i jiných konvencí. Je třeba též upozornit, že v dřívější době se tato informace poskytovala prostřednictvím rozdělených serií pro technické zprávy (modrá serie) nebo pro nomenklaturu (žlutá serie). Konečně v současnosti vydává IUPAC ještě obecně informativní časopis Chemistry International.

V současnosti má být jedním z hlavních programů unie pořádání symposií řady CHEMRAWN - tento akronym pochází z názvu Chemical Research Applied to World Needs. Jde o snahu aktivně vyhledávat a koordinovat ty oblasti chemického výzkumu, o nichž lze s předstihem předpokládat, že v budoucnosti budou mít rozhodující význam a vliv na potřeby rozvinuté lidské společnosti. Ač je IUPAC nevládní organizací, chtěla by touto formou přispívat jako odborný poradce právě vládním místům, určujícím v jednotlivých zemích směry nejperspektivnějších výzkumných programů. Zatím byl uspořádán CHEMRAWN 1 (v Torontu 1978), věnovaný hlavně problémům v budoucnosti dostupných zdrojů organických surovin. Je chystána akce další - CHEMRAWN 2 - v Manile v prosinci 1982 a podle názvu je jeho náplní sledování těch obzorů chemie, která může příznivě ovlivnit zdroje světové výživy lidstva.

V. Herout

předseda komitétu
pro čistou a užitou chemii

Názvosloví, symboly a jednotky
používané ve spektrální analýze I.

Atomová emisní spektroskopie

překlad : B.Polej

Obsah

1. Předmluva
 2. Všeobecná doporučení
 3. Názvy a symboly všeobecně používaných fyzikálních veličin
 4. Názvy, symboly a jednotky pro zářivou energii
 5. Názvy a symboly pro popis spektrálních přístrojů
 6. Názvy a symboly pro analytické postupy
 7. Názvy a symboly pro základní děje probíhající v budicích zdrojích záření (světla)
 8. Měření intenzit fotografickou cestou (fotografická fotometrie)
- Doplněk B: Aplikace pojmu optická vodivost

1. Předmluva

Účelem tohoto dokumentu je navrhnout konsistentní soustavu názvů pro pracovníky ve spektrální analýze. Mnohé názvy byly již definovány v několika názvoslovných soustavách : IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAP - International Union of Pure and Applied Physics, ASTM - American Society for Testing Materials. Skutečnost, že se mnohé z těchto symbolů, jednotek, názvů a definic doporučených již dříve opakuje i v tomto dokumentu, dokazuje, že názvosloví specifické oblasti, v našem případě spektrochemické analýzy, hluboko tkví v základním názvosloví chemie a fyziky. Přizpůsobení obecného systému specifické oblasti vyžaduje pečlivý výběr základních názvů (pojmu) a doplnění některých dalších. V některých případech se ukázalo nezbytným odchýlit se od symbolů doporučených dříve, abychom se vyhnuli používání těchto symbolů pro různé veličiny. I v úzce omezené oblasti může mít týž symbol různý význam. Např. písmeno *c* může znamenat rychlost světla nebo koncentraci, jak vyplývá z kontextu. Komise dávala přednost názvům, které již byly přijaty dlouhým užíváním (právem vydržení), třebaže by názvoslovná logika byla doporučovala odlišný název. Každý název byl však přijat teprve tenkrát, pokud nemůže způsobit nedorozumění.

Není v intencích tohoto návrhu podat vyčerpávající soubor termínů, nýbrž soubor jenom stručný, v naději, že tak

zajistíme shodu názorů na omezeném úseku. Text je občas podáván formou plynulého výkladu a obsahuje krátké vysvětlující poznámky.

Je ovšem několik důležitých oborů spektrální analýzy, které nejsou zastoupeny v tomto návrhu, kde je však názvoslovná dohoda velice žádoucí, např. klasifikace a popis zdrojů záření (světla).

Návrh není uspořádán po způsobu systematické učebnice. Má být používán jako příručka podávající informace na různé úrovni a pro různé účely.

2. Všeobecná doporučení

2.1 Při popisu základních veličin používaných v chemii a ve fyzice se řídíme oficiálními publikacemi mezinárodních společností, z nichž nejdůležitější jsou :

- 1) "Symboly, jednotky a názvy ve fyzice". Dokument UIP 11 (SUN 65-3). International Union of Pure and Applied Physics (IUPAP 1965)
- 2) "Příručka fyzikálně-chemických symbolů a názvosloví". (IUPAC) Pure Appl.Chem. 21, 1, (1970) Překlad do češtiny viz Chem.listy 64, 897-932, (1970) "Symboly a názvy fyzikálně chemických veličin a jednotek"
- 3) Publikace mezinárodní organizace pro standardizaci (International Organisation for Standardisation - ISO) Technical Committee 12 (ISO/TC 12).

2.2 Znak (symbol) fyzikální veličiny představuje součin číselné hodnoty (míry), která je pouhým číslem, a jednotky :

Fyzikální veličina = numerická hodnota x jednotka

Proto se v rovnicích sestavených ze znaků fyzikálních veličin jednotky nemusí vyskytovat.

2.3 Znaky pro fyzikální veličiny mají být jednoduchá písmena latinské nebo řecké abecedy tištěná skloněnými (ležatě) nebo svislými (stojatě) typy, případně opatřená modifikujícími znaménky (dolními a horními indexy). Znaky pro jednotky fyzikálních veličin mají být tištěny svislými typy (stojatě). Číslice mají být tištěny svislými typy (stojatě). Znaky chemických prvků mají být tištěny svislými typy (stojatě). Indexy, pokud představují znaky pro fyzikální veličiny mají být tištěny skloněnými typy (ležatě - kursivou).

2.7 Použití některých obecných výrazů ve spojení s číselnými hodnotami.

"Konstanta" - tento výraz má být používán pro numerické hodnoty, které jsou skutečně konstantní, popřípadě pro universální konstantní veličiny jako "plynová konstanta" nebo "Boltzmannova konstanta". Výraz je tedy určen pro neměnné "materiálové (látkové) konstanty".

"Koeficient" má být používán toliko pro číselné hodnoty, které se vyskytují v rovnicích, vyjadřujících úměrnost, např. "koefi-

Tabulka 2.1 Soubor základních, doplňkových a odvozených jednotek SI

Fyzikální veličina	Název jednotky SI	Symbol jednotky SI	Definice jednotky	Druh jednotky
délka	metr	m	-	základní
hmota	kilogram	kg	-	základní
čas	sekunda	s	-	základní
elektrický proud	ampér	A	-	základní
termodynamická teplota	kelvin	K	-	základní
světlost (intenzita světla)	kandela	cd	-	základní
látkové množství	mol	mol	-	základní
rovinný úhel	radian	rad	-	doplňková
prostorový úhel	steradian	sr	-	doplňková
síla	newton	N	$\text{kg}\cdot\text{m}\cdot\text{s}^{-2}$	odvozená
tlak	pascal	Pa	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-2}$ ($=\text{N}\cdot\text{m}^{-2}$)	odvozená
energie	joule	J	$\text{kg}\cdot\text{m}^2\cdot\text{s}^{-2}$	odvozená
výkon	watt	W	$\text{kg}\cdot\text{m}^2\cdot\text{s}^{-3}$ ($=\text{J}\cdot\text{s}^{-1}$)	odvozená
elektrický náboj	coulomb	C	A.s	odvozená
elektrické napětí (potenciál)	volt	V	$\text{kg}\cdot\text{m}^2\cdot\text{s}^{-3}\cdot\text{A}^{-1}$ ($=\text{J}\cdot\text{A}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)	odvozená
elektrický odpor	ohm	Ω	$\text{kg}\cdot\text{m}^2\cdot\text{s}^{-3}\cdot\text{A}^{-2}$ ($=\text{V}\cdot\text{A}^{-2}$)	odvozená

Fyzikální veličina	Název jednotky SI	Symbol jednotky SI	Definice jednotky	Druh jednotky
elektrická vodivost	siemens	S	$\text{kg}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^3\cdot\text{A}^2$ ($=\text{A}\cdot\text{V}^{-1}$) = (Ω^{-1})	odvozená
elektrická kapacita	farad	F	$\text{kg}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^4\cdot\text{A}^2$ ($=\text{A}\cdot\text{s}\cdot\text{V}^{-1}$)	odvozená
magnetický tok	weber	Wb	$\text{kg}\cdot\text{m}^2\cdot\text{s}^{-2}\cdot\text{A}^{-1}$ ($=\text{V}\cdot\text{s}$)	odvozená
indukčnost	henry	H	$\text{kg}\cdot\text{m}^2\cdot\text{s}^{-2}\cdot\text{A}^{-2}$ ($=\text{V}\cdot\text{A}^{-1}\cdot\text{s}$)	odvozená
magnetická indukce	tesla	T	$\text{kg}\cdot\text{s}^{-2}\cdot\text{A}^{-1}$ ($=\text{V}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-2}$)	odvozená
světelný tok	lumen	lm	cd.sr	odvozená
osvětlení	lux	lx	cd.sr.m ⁻²	odvozená
kmitočty (frekvence)	hertz	Hz	s ⁻¹	odvozená

cient rekombinace". (V angličtině jsou tato čísla vyznačena koncovkou -ity, např. absorptivity). "Index" má označovat veličiny, reprezentující podíl, např. index lomu.

2.8 Doporučuje se používat mezinárodní soustavy jednotek (soustava SI). Soubor základních jednotek a některých odvozených a pomocných jednotek je obsažen v tab. 2.1.

SI jednotky pro jiné fyzikální veličiny mohou být odvozeny od sedmi základních jednotek násobením nebo dělením. Zavádět numerické faktory není třeba. System je koherentní. Výlučné používání těchto jednotek není závazné, jestliže by bylo v praxi nepohodlné (např. farad je jednotka příliš velká, obvykle se používá mikrofaraď μF , pikofaraď $p F$).

Ve spektroskopii je často používán angstrom jako jednotka vlnové délky ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$).

Je to desetinný zlomek SI jednotky délkové, 1 m. Řádová velikost jednotky angstrom je pohodlná při popisu atomových optických spekter a vzdáleností mezi atomy nebo molekulami. Nanometr je jednotka o řád větší, ale je jí dáti přednost v optické absorpční spektroskopii, kde popisujeme relativně široké absorpční pásy.

V rovnicích, které obsahují různé veličiny s rozměrem "délka" musíme se vyvarovat současného použití různých jednotek jako angstrom, centimetr nebo metr. Smíšení různých jednotek pro tutéž veličinu vede ke zmatku a k chybám.

Kvantitativní definiční vztahy mají být pokud možno popisovány pomocí rovnic.

3. Názvy a symboly obecně používaných fyzikálních veličin

3.1 Základní veličiny

délka	l
hmota	m
čas	t
elektrický proud	I
termodynamická teplota	T
intenzita světla	I_v

3.2 Ostatní fyzikální veličiny

V některých případech jsou uznávány alternativní možnosti značení fyzikálních veličin. Pokud jsou alternativní symboly odděleny čárkou, mají oba stejnou platnost.

prostorové souřadnice	x, y, z
šířka	b
výška	h
poloměr	r
plocha	S, A

objem	V
rovinný úhel	$\alpha, \beta, \gamma, \delta, \theta, \varphi$
prostorový úhel	ω, Ω
vlnová délka	λ
vlnočet ($\tilde{\nu} = 1/\lambda$)	$\tilde{\nu}, \sigma$
perioda	T
kmitočet (frekvence $f = 1/T$)	ν, f
rychlost	v, u
rychlost (průměrná)	\bar{v}, \bar{u}
rychlost světla (ve vakuu)	c, c_0
relaxační doba	τ
kruhová frekvence ($2\pi f$)	ω
tlak	p
síla	F
energie	E
výkon (energie za čas E/t)	P

Poznámka překladatele : V tabulce je pro pojem intenzita světla volen symbol I_v . Pro tento pojem existuje v české nomenklatuře termín svítivost analogicky k pojmu zářivost uvedenému v tab. 4.1 a značenému I_e .

4. Názvy, symboly a jednotky zářivé energie

4.1 Při popisu zdrojů zářivé energie používáme veličin, názvů a symbolů, z nichž nejdůležitější jsou shrnuty a vzájemně přiřazeny v připojené tabulce 4.1. Veličiny 1 a 2 jsou všeobecné povahy, veličiny 3, 4, 5 a 6 se vztahují na zdroje záření, veličiny 7 a 8 se vztahují na receptory (ozářené předměty). Ostatní veličiny se speciálními názvy, popř. speciálními jednotkami, jsou nadbytečné.

Poznámky k veličinám 3 - 8 :

Třeba mít na zřeteli, že základní veličina v tomto systému, tok záření, se může měnit v prostoru a směru (pozorování). Plocha S, prostorový úhel Ω a objem V v definičních rovnicích 3 - 8 musí být tak malé, abychom dostali reálné ("rozumné") místní hodnoty pro odvozené veličiny.

Poznámka k veličině 4 :

Plocha S zdroje se vztahuje na záření procházející v úzkém svazku podél normály k této ploše. Jestliže směr, kterým se záření šíří, svírá s normálou úhel ξ , pak se uplatní projekce plochy S do uvažovaného směru $S \cdot \cos \xi$.

Pro zář je doporučen starý znak B v opozici k návrhu IUPAP 1965, který doporučuje pouze L. IUPAC uznává B jako alternativu k L. Symbol L by neměl být používán pro zář v oboru spektrochemické analýzy, protože L je symbolem pro spektrální

Tabulka 4.1 Názvy, symboly a jednotky zářivé energie

Název	Symbol	Definice	Rozměr	SI jednotka	Praktická jednotka
1 zářivý tok	Φ_e	výkon přenášený zářením	výkon	W	W
2 (zářivá) energie	Q_e	$Q = \int_0^t \Phi_e \cdot dt$	energie	J	W.s=J
3 zářivost, (zářivá) intenzita	I_e	$I_e = \frac{\Phi_e}{\omega}$	výkon / prostorový úhel	$W \cdot sr^{-1}$	$W \cdot sr^{-1}$
4 zář	B, L_e	$L_e = \frac{\Phi_e}{S \cdot \omega}$	výkon / prostorový úhel · plocha	$W \cdot sr^{-1} \cdot m^{-2}$	$W \cdot sr^{-1} \cdot cm^{-2}$
5 (zářivá) emisivita	J	$J = \frac{\Phi_e}{V \cdot \omega}$	výkon / prostorový úhel · objem	$W \cdot sr^{-1} \cdot m^{-3}$	$W \cdot sr^{-1} \cdot cm^{-3}$
6 hustota (zářivé) energie	u	$u = \frac{Q}{V}$	energie / objem	$J \cdot m^{-3}$	$J \cdot cm^{-3}$
7 ozáření	E_e	$E = \frac{\Phi_e}{S}$	výkon / plocha	$W \cdot m^{-2}$	$W \cdot cm^{-2}$
8 (zářivá) expozice	H_e	$H = \int_0^t E_e \cdot dt$	výkon · čas / plocha	$J \cdot m^{-2}$	$W \cdot s \cdot cm^{-2} = J \cdot cm^{-2}$

Poznámka překladatele: Pro zářivost bychom měli užívat symbol I_e na rozdíl od svítivosti I_v . Pro energetickou veličinu "zář" doporučujeme symbol L_e na rozdíl od fotometrické veličiny "jas" L_v . Všechny "zářivé" veličiny opatřujeme indexy e na rozdíl od analogických veličin fotometrických opatřených indexem v.

čáru, pro orbitální kvantové číslo nebo pro indukčnost. Značíme-li "zář" L_e , jak uvedeno v poznámce pod tab.4.1., pak zmíněný rozpor odpadá.

Poznámka k 2, 5, 6, 8:

V případech, kdy význam termínu je jasný z kontextu, může být doplňující adjektivum "zářivý" vynechané. Nemělo by být vynecháváno u pojmů zářivý tok a zářivá intenzita (tok záření, intenzita záření).

4.2 Zářivé veličiny v tabulce uvedené, např. Φ , B, I, J a U mohou obecně být funkcemi vlnové délky, vlnočtu, kmítočtu, teploty, mohou záviset na přítomných prvcích atd.

V některých případech je nezbytné uvažovat hodnotu Φ , I, B atd. v úzkém rozmezí zmíněných veličin, např. v úzkém rozmezí vlnových délek (v určitém pásmu vlnových délek, v určité spektrální šíři). Zář v určité spektrální šíři je definována jako: $d B(\lambda) / d\lambda \cdot \Delta\lambda$.

Derivaci některé ze zmíněných veličin podle λ označujeme indexem λ u znaku příslušné veličiny (B_λ , Φ_λ , I_λ atd.) a nazýváme ji "spektrální", tedy spektrální zář, spektrální tok atd.

4.3 Ve spektrochemické analýze popisuje vlnová délka obvykle pozici ve spektru. V jiných oblastech spektrální analýzy jsou používány jako proměnné vlnočet $\tilde{\nu}$, kmítočet ν nebo perioda T. Považujeme proto za účelné podati zde přehled vztahů mezi spektrální šíří vyjádřenou různými proměnnými a mezi spektrální zářivou veličinou Φ_λ .

$$\lambda \cdot \tilde{\nu} = 1 \quad \lambda \cdot \nu = c \quad \lambda = T \cdot c$$

$$\Delta\lambda = -\Delta\tilde{\nu} / \tilde{\nu}^2 = -c \Delta\nu / \nu^2 = c \cdot \Delta T$$

$$\Phi_\lambda = -\tilde{\nu} \cdot \Phi_{\tilde{\nu}} = -\nu^2 \cdot \Phi_\nu / c = \Phi_T / c$$

4.4 Různé zářivé veličiny vztahující se na černé těleso, hrajou důležitou úlohu jako přirozené (základní) standardy. Vyznačujeme je indexem b. Např. spektrální zářivost černého tělesa: B_λ^b .

4.5 Působí-li záření na lidské oko jako "světlo", měříme a hodnotíme je odlišným způsobem, opírajícím se nejenom o fyzikální, ale také o fyziologické pochody. Měření světla nazýváme fotometrií.

Protože v moderní spektrální analýze je vizuální měření velmi zřídka používáno, jeví se užitečným podati zde několik vysvětlení k pojmu fotometrie. Dříve vznikalo totiž mnoho zmatku nenáležitým používáním fotometrických termínů a jednotek při měření zářivých veličin.

- Jednotlivým zářivým veličinám obsaženým v tabulce odpovídají analogické jednotky světelné. Používáme těchto znaků a pro jejich rozlišení indexů: u zářivých veličin -e (energy), u světelných -v (visible). V případě, kdy měřenou veličinou je počet kvant záření, doporučuje se index q.
- Vztah mezi zářivými a světelnými veličinami byl upraven

definicí tzv. normálního oka (standardního pozorovatele). Normální adaptované oko je charakterizováno funkcí závislou na vlnové délce, zvanou světelná účinnost záření $K(\lambda)$, jejíž maximum K_m při 555 nm má hodnotu $K_m = 680 \text{ lm/W}$ a nazývá se maximální světelná účinnost záření. Funkce $K(\lambda) / K_m = V(\lambda)$ se nazývá (spektrální) světelná výkonnost. Vztah mezi zářivým tokem Φ_e a světelným tokem Φ_v je dán rovnicí :

$$\Phi_v = K_m \cdot \int_{380 \text{ nm}}^{780 \text{ nm}} V(\lambda) \cdot \Phi_{e,\lambda} \cdot d\lambda$$

Hodnoty K_m a $V(\lambda)$ jsou obsaženy v publikaci mezinárodní komise pro osvětlení (CIE) : Publication No 18 (E - 1.1) 1970.

5. Názvy a symboly pro popis spektrálních přístrojů

5.1 Geometrické veličiny

V tomto oddílu jsou uvedeny názvy a znaky s ohledem na spektrograf. Změny, jež nutno uvážit u spektrálních přístrojů jiných typů jsou samozřejmé.

5.1.1 U spektrografu je spektrum v celém rozsahu propuštěné daným přístrojem zaznamenáno na fotografické desce. Jestliže místo fotografické desky je použito přímého měření intenzit ve spektru, nazýváme přístroj spektrometr. Např. může být k záznamu spektra použito termočlánek nebo fotoelektrického detektoru, které měří intenzitu (záření) plynule v každém místě spektra.

Je-li ve fokální (zobrazovací) rovině jenom jedna štěrbin, nazývá se přístroj monochromátor.

Spektrální šířka svazku paprsků, který vystupuje z výstupní štěrbin, závisí mimo jiné od šířky vstupní a výstupní štěrbin. Monochromátor je obvykle opatřen zařízením, které umožňuje změnu střední vlnové délky propuštěného pásma. Jsou však i monochromátory trvale nastavené na určitou vlnovou délku, které zastávají funkci filtru.

U polychromátoru je v zobrazovací rovině umístěna řada výstupních štěrbin, takže jím prochází řada samostatných spektrálních pásem, která např. dopadají na řadu násobičů.

5.1.2 Světlo (záření) vstupuje do spektrografu štěrbinou, mající geometrickou šířku s a výšku h .

5.1.3 Světlo prochází kolimační čočkou nebo zrcadlem, které mají vstupní otvor o průměru D_s , nebo vstupní otvor má pravouhlý světlý průřez plochy S o šířce D_s (paralelní k šířce štěrbin) a výšce D_h . Účinný průměr pro vstupní otvor jiného

tvaru než kruhového o ploše S D_{eff} je dán výrazy :

$$\sqrt{4 S / \pi} \quad \text{nebo} \quad \sqrt{4 D_s \cdot D_h / \pi}$$

5.1.4. Ohnisková délka kolimační čočky nebo zrcadla je f a lámavost čočky je vyjádřena clonovým číslem rovným f / D_{eff} .

5.1.5 Světlo vstupuje do dispersní soustavy a po spektrálním rozkladu vstupuje do objektivu, který svazky paprsků různé vlnové délky zaostřuje do obrazů vstupní štěrbin na různá místa fotografické desky podél fokální plochy.

5.1.6 Abychom vyrovnali změny ohniskové délky f objektivu (kamerového) s vlnovou délkou, třeba natočit fotografickou desku o úhel θ . Je to úhel mezi normálou desky a osou kamerového objektivu.

5.1.7 Optičtí konstruktéři rozlišují veličiny v obrazovém prostoru od veličin jim odpovídajících v předmětovém prostoru čárkovaním. Toto pravidlo zachováváme i zde. Proto f' u kamerového objektivu v předchozím paragrafu. V monochromátoru např. označujeme šířku výstupní štěrbin s' a výšku h' .

5.1.8 Svazek paprsků procházející přístrojem má šířku W . Může být rozlišena na W_s a W_h .

5.1.9 Dispersní soustavou může být např. hranol nebo několik hranolů. Celkovou efektivní délku základen všech hranolů označujeme b (efektivní základna). Tato efektivní základna je rovna rozdílu drah dvou krajních paprsků uvnitř hranolů, z nichž jeden prochází blízko základen a druhý blízko vrcholů.

Dispersním systémem může být také mřížka. Celkový počet rysek označujeme N_r , počet rysek na jednotku délky n_r . Vykazují-li rysky úhel odlesků β (úhel - blaze) sevřený odražející stěnou rysky a plochou mřížky, dostaneme mřížku s odleskem (blaze - efektem), která soustřeďuje převážnou část zářivé energie vlnových délek postupujících ve směru blízkém úhlu odlesku, do určitého řádu spektra. Řád spektra označujeme m resp. k .

5.2 Optické veličiny

5.2.1 Index lomu materiálu označujeme n .

5.2.2 Měříme-li spektrální šířku svazku ve vlnových délkách, značíme ji $\Delta\lambda$. Pro pološířku spektrální čáry (šířka spektrální čáry odpovídající polovině intenzity maxima) v daném spektru získaném spektrálním přístrojem ujmeme znaku $\delta\lambda$. Vlastní šířku čáry (získáme ji v přístroji s velmi značnou rozlišovací schopností) můžeme označit $\delta_L\lambda$. Je výslednicí všech

vlivů určujících fyzikální šířku čáry : přirozená šířka, Dopplerův a Starkův efekt, tlakové rozšíření atd. Minimální šířka čáry, která může být získána určitým spektrálním přístrojem (většinou určena ohybem) je označena $\delta_0\lambda$.

Rozlišovací schopnost R_o (teoretická) spektrálního přístroje je definována vztahem $R_o = \lambda / \delta_o \lambda$. Často nemůže být této rozlišovací schopnosti v praxi dosaženo (tj. $\delta_L \lambda > \delta_o \lambda$) pro vady zobrazení, konečnou šířku štěrbinu atd. V těchto případech (praktická) rozlišovací schopnost je definována vztahem $R = \lambda / \delta \lambda$

5.2.3 Disperse $d n / d \lambda$ má různý význam podle veličiny z . Značí-li z index lomu n , dostaneme dispersi materiálu $d n / d \lambda$. $d \varphi / d \lambda$ je úhlová disperse, $d x / d \lambda$ je lineární disperse, kde x značí vzdálenost čar ve spektru.

5.2.4 Častěji je užívána reciproká hodnota lineární disperse $d / d x$, jejíž rozměr je $[\text{Å} \cdot \text{mm}^{-1}]$.

5.3 Veličiny vztahující se na transport energie záření

5.3.1 Schopnost optické soustavy propouštět, odrážet nebo absorbovat záření vyjadřujeme třemi veličinami: Je-li Φ_o tok záření vstupující do soustavy, potom ony tři veličiny jsou dány vztahy:

$$\begin{aligned} \text{transmisní faktor} \quad \tau &= \Phi_{\text{tr}} / \Phi_o \\ \text{reflexní faktor} \quad \rho &= \Phi_r / \Phi_o \\ \text{absorpční faktor} \quad \alpha &= \Phi_a / \Phi_o \end{aligned}$$

5.3.2 Málo známá, ale užitečná veličina je optická vodivost značená G . (doplňk překladatele: Veličina byla zavedena Hansenem pod názvem Lichtleitwert, resp. geometrischer Fluss, odtud symbol G a anglický název optical Conductance): Veličina popisuje geometrické omezení toku záření (svazku paprsků) vstupní a výstupní aperturou přístroje a jejich vzdáleností. Je definována vztahem: $\Phi = B \cdot G \cdot \tau$, tj. tok záření přístrojem je dán součinem záře zdroje, geometrického toku a transmisního faktoru.

6. Názvy a symboly vztahující se na analytický postup

6.1 Kvalitativní názvy vztahující se na vzorek

V analytické spektroskopii (spektrochemické analýze) je materiál dán a z něho se odebírá vzorek, který je podroben analýze. Materiál má určité složení, sestává ze souboru složek. Jestliže množství jedné ze složek převažuje, je tato složka označena za převažující, základní (hlavní). Toto označení třeba rozlišovat od popisu celkového charakteru vzorku (vzorku jako celku), např. granit, organická tkáň, vodný roztok, který označujeme jako základ (baze).

Vzorky mohou být převedeny do roztoku. Zde rozlišujeme mezi rozpouštědlem (např. voda, směs vody a alkoholu) a kontaminanty (doprovázejícími složkami). Jsou to všechny složky

v roztoku kromě analyzovaného prvku.

Název matrice (osnova) se vztahuje na vzorek uvažovaný jako soubor složek se všemi svými individuálními vlastnostmi. Souborný vliv, kterým působí individuální složky vzorku na změřenou veličinu charakterizující množství analyzovaného prvku, označujeme jako vliv osnovy (matrice).

6.2 Kvantitativní názvy vztahující se na vzorek

6.2.1 Kvantitativní množství substance jako výsledek analýzy je označováno q a jednotky, ve kterých je měřeno, musí být dány explicitně (tj. g, mg, μg). Koncentrace je značena symbolem c a definována na základě hmotnosti, objemu, počtu částic nebo jiným způsobem, avšak jednotky musí být výslovně udány. Pro velmi malé koncentrace může být použito značení parts per milion (ppm) podle váhy pro nečistoty v tuhých látkách. Toto označení je bezobsažné, jestliže celek, na nějž se část vztahuje, není výslovně určen. Proto nutno dáti přednost označení $\mu\text{g/g}$, $\mu\text{g/ml}$ apod. Frázi parts per billion (ppb) třeba zahrnout pro dvojsmyslnost slova bilion.

6.2.2 Koncentrace se obvykle vztahuje na vzorek jako na celek. Poměr koncentrace některého z prvků ke koncentraci jiného prvku, jehož koncentrace je obvykle velká, se nazývá koncentrační poměr ($X : Y$) je, značen symbolem c_r . Ve spektrochemické analýze je obvykle koncentrace vztaženého (referentního) prvku R ve jmenovateli, kdežto koncentrace prvku určovaného X v čitateli.

Vztažným prvkem může být významná složka vzorku nebo může být k tomuto účelu úmyslně ke vzorku přidán. Je-li užito koncentračního poměru, obě koncentrace musí být vyjádřeny v těchže jednotkách.

6.3 Názvy vztahující se na analytický postup

6.3.1 Fyzikální veličina, která je používána v emisní spektrální analýze jako charakteristika a míra určované koncentrace, je označována jako intenzita. Intenzita je jedním z nejčastěji používaných slov ve spektroskopii a tedy také ve spektrochemické analýze. Hovoříme o intenzitě spektrální čáry, pozadí, absorpčního pásu nebo svazku paprsků. Intenzita je všeobecně použitelné slovo, ale velmi vzdálené definovanému vědeckému významu a proto je přestupkem proti vědeckému svědomí v názvoslovném smyslu. Užívání termínu intenzita musí být případné, aniž by byla obětována jeho všeobecnost. To je podstatou následujících úvah:

Účelem jakékoliv spektrochemické analýzy je určit koncentraci c nebo množství q látky na základě měření. Fyzikální veličina, která je odvozena z pokusu (např. údaj galvanometru) se vztahuje na zářivou veličinu. Ve fotografických měřeních obvykle na expozici H , ve fotoelektrických měřeních na zářivou energii Q . V praxi je obvykle lhostejné, která zářivá veličina byla skutečně měřena. Také je zbytečné vztahovat měřenou veličinu na konkrétní míru zářivé emise zdroje (zář, zářivou intenzitu).

Nedefinovaný výraz intenzita I může být použit pro rela-

tivní "sílu spektrální čáry".[†]) Náhodná záměna s intenzitou záření značenou symbolem I je málo pravděpodobná. Význam je jasný z kontextu. Intenzita spektrální čáry nebo pozadí je nepřesným relativním vyjádřením zářivé veličiny měřené detektorem (receptorem, čidlem). Takto vyjádřená intenzita má rozměr 1. V mnohých případech není nutné konstatovat nebo explicitně vyjádřit na jakou vztažnou intenzitu se měřená hodnota vztahuje.

Relativní podstata "intenzity" je explicitní, jestliže použijeme ve spektru vnitřní porovnávací čáry. Náhodné změny ve fyzikálních podmínkách pokusu (zejména ve zdroji záření) nemají škodlivé následky jestliže měříme intenzitu spektrální čáry určovaného (analyzovaného) prvku I_x vztahenou na intenzitu vybraného porovnávacího (srovnávacího) prvku I_r . V ideálním případě mají intenzity obou čar, tj. čáry analyzovaného prvku a čáry srovnávacího prvku reagovat na změnu experimentálních podmínek stejně a stejnou rychlostí (Gerlachovy homologické čáry).

[†]) Poznámka překladatele : místo termínu "síla spektrální čáry" se v teorii atomových spekter doporučuje užívat termínu "síla přechodu" (rozumí se přechodu mezi dvěma hladinami, je- muž je čára přiřazena). Nemůže tak dojít k záměně pojmů "síla čáry" a "intenzita čáry". Věta, k níž se poznámka překladatele vztahuje, postrádá pro normu IUPAC potřebnou míru exaktnosti. Intenzita čáry a síla čáry jsou pojmy fyzikálně exaktně definované. Nemůže tedy být pro definovaný pojem použit "nedefinovaný" výraz. Nedostatky v určenosti veličiny intenzita vznikají teprve v nedostatečích určenosti cesty, jíž se této veličiny zmocnujeme, tedy v oblasti přístrojové techniky.

6.3.2 Jestliže je analytická křivka vynesena v souřadnicích na obou osách logaritmických a jestliže je zaveden poměr koncentrací, dostaneme obvykle přímku (a pro logaritmus poměru koncentrací c_r výraz) :

$$\log c_r = \eta \log (I_x/I_r) + \log c_0$$

který je totožný s rovnicí Lomakina-Scheibeho :

$$c_r = c_0 (I_x/I_r)^\eta$$

V této rovnici je c_0 obvykle nazýváno "koncentrační index" a z rovnice plyne, že tento koncentrační index je roven koncentračnímu poměru pro nějž je poměr intenzit I_x/I_r roven jedné a tedy $\log (I_x/I_r)$ roven 0. Velmi často je směrnice η v rovnici uvedené výše blízká jedné.

6.3.3 Obvykle je přítomno záření stejných vlnových délek jako vlnové délky čar analyzovaného prvku a srovnávacího prvku, které není vysíláno specifickými přechody elektronů produkujícími záření zmíněných čar. Toto záření, označované jako pozadí,

může být součástí spojitého (kontinuálního) spektra nebo nerozlišených molekulárních pásů. Je-li spektrum fotografováno, je třeba pozadí zřetelně rozlišovat od závoje fotografické desky, rovnoměrného zešednutí celého povrchu desky způsobeného vyvolávacím procesem a jinými procesy. Je-li třeba rozlišit veličiny týkající se spektrální čáry od analogických veličin týkajících se pozadí, používá se indexů L a U (U je odvozeno od německého Untergrund, ježto B je vyhrazeno pro zář).

6.3.4 Měření intenzity požadované čáry může rušit současně s pozadím záření jiných blízkých čar. Tyto čáry nazýváme rušící (interferující).

6.3.5 Jiným druhem nežádoucího záření je záření, které dopadá na čidlo (detektor), neprochází však (funkcí přístroje) určenou cestou. Je to tzv. rozptýlené záření.

7. Názvy a symboly vztahující se na základní děje ve zdrojích záření (v budicích zdrojích).

7.1 Základní pravidla

Intenzity spektrálních čar vysílaných zdrojem závisí na základních vlastnostech atomů, molekul a ostatních částic, na jejich relativních koncentracích a na fyzikálních podmínkách (poměrech) převažujících (rozhodujících) ve zdroji. Soustava názvů a symbolů musí tedy jednoduchým způsobem umožnit rozlišení těchto vlastností, koncentrací a (budicích) podmínek, kdy a v jakémkoliv rozsahu je to nutno učinit. K tomuto cíli máme používat názvů a symbolů, které již byly schváleny komisí IUPAP nebo IUPAC. Částice mohou být přiřazeny určitému druhu připojením symbolu tohoto druhu v závorkách tehdy a jen tehdy, jsou-li přítomny ve zdroji současně. Např. hmotové číslo hořčíku má být značeno symbolem A(Mg).

Elektrický náboj jednotlivých druhů částic může být současně vyznačen nadepsanými indexy

$$0, +, 2+, 3+, \dots$$

pro neutrální, jednou, dvakrát, třikrát atd. ionisované částice (analogicky pro negativní ionty nahrazujeme znaménko + znaménkem -). Ve shodě se všeobecným použitím přijatým IUPAC a IUPAP mají symboly značící elektron index e, tj. N_e značí počet elektronů, P_e tlak elektronů. Symbol e sám o sobě představuje elektron. (V rovnicích vyjadřujících rovnováhu, kde by znak pro elektron se mohl objevit jako základ přirozených logaritmů, můžeme se vyvarovat záměny znaků použitím zkratky "exp" pro exponenciální funkci.)

7.2 Fyzikální konstanty a vlastnosti částic

Avogadrova konstanta	N_A
Boltzmannova konstanta	k
Planckova konstanta	h

plynová konstanta	R (třeba rozlišovat Rydborgovy konstanty R_y)
atomová hmotnost (hmota)	m
atomová váha	M
atomová hmotnost druhu X	m (X), m_X
atomová váha druhu X	M (X), M_X
hmotové (hmotnostní) číslo	A
atomové číslo	Z
hmotové číslo druhu X	A (X), A_X
atomové číslo druhu X	Z (X), Z_X
elementární náboj	e
hmotnost (hmota) elektronu	m_e

7.3 Názvy, znaky (symboly) a jednotky pro měřitelné veličiny

počet částic	N
počet částic druhu X	N (X), N_X
počet částic v jednotce objemu	n
hustota (koncentrace) částic	n
hustota (koncentrace) částic ve stavu q	n_q
hustota (koncentrace) volných atomů prvku	n_{at}
hustota (koncentrace) volných iontů prvku	n_{ion}
hustota (koncentrace) elektronů	n_e
celková hustota (koncentrace) prvku v různých formách (atomů, iontů, molekul) v plynném stavu	n_t
hustota (koncentrace) částic druhu X v základním stavu	$[X_0]$
n_{at} atomů prvku X	$[X]$, $n_{at}(X)$
n_{ion} iontů prvku X	$[X^+]$, $n_{ion}(X)$
n_t prvku X	$[X]_t$, $n_t(X)$
hustota (koncentrace) excitovaných částic druhu X	$[X^*]$
celkový tlak plynu	p, P_t
parciální tlak částic druhu X	p (X), P_X
budicí (excitační) energie	E_{exc}

budicí (excitační) energie stavu q částic druhu X	$E_{qK}(X)$, $(E_q)_X$
budicí (excitační) potenciál	V_{exc}
ionizační energie	E_{ion} , E_i
ionizační potenciál	V_{ion} , V_i
disociační energie (nejmenší energie nutná pro disociaci jedné molekuly nebo jednoho molu sloučeniny XY ve stavu dokonalého plynu za teploty $T = 0$ K)	D_0 , D_{XY}
kinetická energie částice	E_{kin} , E_k
statistická váha stavu q	g_q
statistická váha základního stavu	g_0
statistická váha stavu q částice druhu X	$g_q(X)$, $(g_q)_X$
stavový součet (partiční funkce)	Z, Q
stavový součet (partiční funkce) částic druhu X	Z (X), Z_X
přechodová pravděpodobnost (emisní) samovolného (spontánního) přechodu ze stavu q do stavu p	A_{qp}
přechodová pravděpodobnost absorpční ze stavu p do stavu q	B_{pq}
stupeň disociace látky MX ($[M]/[M] + [MX]$)	β_a, a
stupeň ionizace látky M ($[M^+]/[M^0] + [M^+]$)	β_i, γ
disociační konstanta látky MX při teplotě T ($[M][X]/[MX]$)	$K_d(T)$
ionizační konstanta látky M při teplotě T ($[M^+][e^-]/[M^0]$)	K_i , $K_i(T)$
kmotočet (frekvence) spektrální čáry emitované přechodem ze stavu q do stavu p	ν_{qp}
"intenzita" spektrální čáry emitované přechodem elektronu ze stavu q do stavu p	I_{qp}
termodynamická teplota	T

7.4 Přepočítávací faktory

V úvahách o buzení částic ve zdrojích záření hrají důležitou úlohu určité hodnoty energie. To vyžaduje obšírné objasnění, protože se v běžném hovoru odpovídající nomenklatury užívá nenáležitě. Na převedení částice do vzbuzeného stavu (nebo na vyšší energetickou hladinu) je třeba vynaložit energii, kterou nazýváme budicí (excitační) a značíme E_{exc} . Příslušná jednotka systému SI je joule. Pro usnadnění výpočtu vlnových délek jsou často hladiny energie částice uváděny jako (spektrální) termy, T , v jednotkách cm^{-1} . Odpovídající energii v joulech obdržíme násobením číselné hodnoty termu v cm^{-1} hodnotou součinu $10^2 hc$ v $kg \cdot m^3 \cdot s^{-2}$, jehož číselná hodnota je blízká $2 \cdot 10^{-23}$. Jelikož tento faktor je konstantní, může být energie reprezentována odpovídající hodnotou termu v cm^{-1} , ačkoliv rozměry jsou různé a jejich záměna není korektní.

Podobná situace nastane při pokusech vyšetřujících budicí srážky s elektrony. Kinetická energie, které nabude elektron v elektrickém poli je dána součinem náboje elektronu a rozdílu potenciálů, kterým elektron projde. Protože náboj elektronu je konstantní, může být jeho kinetická energie charakterizována rozdílem potenciálů, kterým elektron prošel, vyjádřeným ve voltech. Ve vztahu k budicím pochodům je tento rozdíl potenciálů nazýván budicím potenciálem V_{exc} a měřen ve voltech. Pro budicí energii byla navržena speciální jednotka, elektron-volt, eV, číselně rovná rozdílu potenciálů. Jako jednotka je nekoherentní se soustavou jednotek SI.

1 elektron-volt je přibližně roven $1,6 \cdot 10^{-19}$ J. Pravidla IUPAC nedoporučují používat elektronvoltage jako jednotky energie, ačkoliv budicí potenciál udaný ve voltech zapadá do soustavy SI. Speciálním případem budicí energie je ionizační energie E_i ; je to energie právě dostačující k uvolnění elektronu z částice.

7.5 Názvy elektrických veličin

elektrické množství	Q
potenciál	V
elektrické napětí (rozdíl potenciálů)	U
elektrický proud	I
kapacita	C
odpor (resistence)	R
vlastní indukčnost	L
vzájemná indukčnost	M, L_1, L_2
reaktance	X
vazební koeficient	$k, k = M \cdot (L_1 L_2)^{1/2}$

intenzita elektrického pole	E
hustota proudu	j
Má-li být zdůrazněn vektorový charakter E a j, tato písmena mají být tištěna tučně.	
práce, výkon	P

7.6 Speciální názvy

7.6.1 Spektrální čáry. Tento název je odvozen ze vzhledu atomového spektra pozorovaného spektroskopem velké rozlišovací schopnosti. Individuální čáry jsou (přibližně) monochromatickými obrazy vstupní štěrbinu spektroskopu. V atomové spektroskopii byl tento původ (pojmu spektrální čára) nejasný (zastřen); v současné době je pojmu spektrální čára užíváno i k popisu velmi úzkých pásem kmitočtů elektromagnetického záření vysílaného při přechodech elektronů v atomech. Je-li elektronový obal atomu úplný, přechod vede k atomové čáře. Tento druh čáry je značen symbolem prvku doprovázeného římskou I. Jestliže v elektronovém obalu jeden nebo více elektronů chybí, vede přechod k iontové čáře. Abychom rozlišili různé stupně ionizace, je tento druh čáry označen symbolem prvku doplněným římskými číslicemi II, III, IV, atd. např. Na I, Mg II, Al III. Římská číslice je vždy o jednotku větší než je počet chybějících elektronů v elektronovém obalu neutrálního atomu. Výrazy oblouková čára a iontová čára nedovolují popsané rozlišení a nemá se jich používat.

7.6.2 Absorpce vlastního záření (reabsorpce, samoabsorpce) nastává ve zdroji záření konečné tloušťky, jestliže kvanta záření emitovaná atomy nebo molekulami jsou absorbována v témž zdroji atomy nebo molekulami téhož druhu. Absorbovaná energie je nejčastěji rozptýlena přenosem energie srážkami nebo emisí záření téže nebo jiné frekvence. Intenzita spektrální čáry nebo čarové složky pásu je následkem toho menší, než by byla intenzita téže čáry vysílaná zdrojem opticky tenkým, obsahujícím stejný počet zářících atomů. Reabsorpce probíhá ve všech zdrojích, ať jsou homogenní nebo nejsou.

7.6.3 Samozvrat (obrácení spektrální čáry) popisuje vliv reabsorpce na profil čáry vysílané zdrojem, který je ve směru pozorování (ve směru vysílaného záření) nehomogenní teplotně nebo nestejnými budicími podmínkami. Projeví se poklesem intenzity při vlnové délce střední části profilu. V extrémních případech je pokles intenzity ve středu čáry tak velký, že prakticky zůstanou jen obě křídla čáry, která budí zdání dvou samostatných difuzních čar.

7.6.4 Křivka závislosti intenzity na čase. Ve spektrochemické analýze je velmi důležité studium časové závislosti intenzity spektrálních čar. Je-li cílem sledovat těkavost a buzení vzorku pro spektrochemickou analýzu, zejména volbu optimální expoziční doby, nazýváme grafické vyjádření závislosti intenzity na čase "křivkou časové závislosti intenzity". Doba potřebná k takovému studiu se může pohybovat v časovém intervalu od

desítek sekund do několika minut. Časový úsek vybraný pro expozici označujeme jako expoziční dobu. Počáteční časový úsek chodu zdroje, ve kterém ještě neexponujeme, nazýváme předjiskřovací nebo předpalovací dobou nebo jiným vhodným výrazem podle použitého budicího zdroje. Je-li časový rozsah expozice velmi krátký (milisekundy nebo mikrosekundy), abychom mohli sledovat rychle probíhající budicí děje, hovoříme o spektroskopii s časovým rozlišením (nebo o časově rozvinutých spektrech).

7.7 Klasifikace přísad (příměsí)

7.7.1 Látky přidávané za různým účelem ke spektrochemickým vzorkům nazýváme přísadami. Existuje několik pojmenování pro každou z těchto látek, která vznikla spíše historickým vývojem než systematicky. Následující schema je pokusem vytvořit takový systém, aby název sám ukazoval na princip funkce přísady.

7.7.2 Spektrochemické regulátory (pufry) se přidávají ke vzorkům a k srovnávacím vzorkům (standardům), aby se zmenšil vliv změny koncentrace interferující složky na změřenou hodnotu (intenzity čáry) určovaného prvku.

7.7.3 Ředidlo je látka přidaná ke vzorku, aby se zvětšil jeho objem a tím aby se usnadnila manipulace s ním. Tento přídatek může být i jinak prospěšný, např. může potlačit nežádoucí vliv původního složení vzorku (viz vliv osnovy § 6.1).

7.7.4 Látka přidaná ke vzorku, aby se zvýšila jeho těkavost nebo těkavost některé jeho složky, je přísada zvyšující těkavost. Je-li přídána pro opačný účinek, jde o příměs snižující těkavost. Příklady pro látky zvyšující těkavost: AlF_3 nebo NaF ve spojení s uranem, borem nebo křemíkem; podobně všechny chloridy. Typická látka snižující těkavost je uhlík, dávající netěkavé karbidy, je-li použit při analýze wolframu nebo boru.

7.7.5 Spektrochemický nosič je přísada, která tvorbou plynu napomáhá přenosu par vzorku do budicí oblasti zdroje; např. uhlík na vzduchu, tvoří-li se (jeho spalováním) CO_2 .

8. Fotografické měření intenzity (fotografická fotometrie)

8.1 Úvod

Fotografické měření intenzity má významnou úlohu ve spektroskopii a ve spektrochemické analýze. Umožňuje to velká in-
formační kapacita fotografické citlivé vrstvy, která reprodukuje v jediné expozici obraz rozsáhlého spektra, a to nejenom spektrální analytické čáry, ale i další složky spektra. Postup každého měření je ve spektrochemické analýze poměrně jednoduchý: intenzity čar se porovnávají v rozsahu

jednoho spektra (nebo malého počtu spekter), jsou-li známy fyzikální podmínky buzení, a mohou-li být zachovány konstantní. To činí kalibraci pohodlnou a umožňuje jednoduchý přístup, který bude popsán v tomto oddílu.

8.2 Nástin postupu měření

8.2.1 Cílem fotografické fotometrie, jak je používána ve spektrochemické analýze, je určení poměrných intenzit spektrálních čar. (Symbol I a v případě logaritmického vyjádření $Y = \log I$)

8.2.2 Fyzikální veličina, která v expoziční době vyvolá měřitelnou změnu ve fotografické citlivé vrstvě (desky, filmu) je (zářivá) expozice H . Obvykle předpokládáme, že je úměrná intenzitě I , takže v největším počtu případů není nutné vyjadřovat H explicitně. Tento krok je mlčky zahrnut do kalibrace fotografické citlivé vrstvy.

8.2.3 Expozice se projeví vyloučením stříbra ve vyvolané citlivé vrstvě. Mírou této reakce je (fotografická) transmitance T_p změřená na vhodném místě desky. Optický přístroj sloužící ke změření transmitance se obvykle nazývá mikrofotometr. Tento název je poněkud nevhodný, ale není dvojnásobný a je tak rozšířen, že může být přijat.

Naproti tomu by neměl být užíván pro tento typ přístroje název denzitometr.

8.2.4 Transmitance T_p je jenom pomocnou zprostředkující veličinou, která není nezávislá na podmínkách měření. (To je naznačeno indexem P , vztahujícím transmitanci na konkrétní fotografickou desku). Numerická hodnota transmitance nezávisí jenom na expozici, na vlastnostech citlivé vrstvy a na vyvolávacím postupu, ale i na uspořádání měřicího přístroje (na př. na prostorovém úhlu svazku paprsků, který prochází měřenou deskou). Není nutné definovat všeobecné standardní podmínky pro měření T_p . Je jenom nutné, aby v serii měření, jejichž výsledky mají být vzájemně porovnávány, byly zachovány konstantní podmínky měření.

8.3 Matematické zpracování změřených hodnot T_p (transformace)

8.3.1 Expozice obecně souvisí složitým vztahem s výslednou fotografickou transmitancí T_p , což činí další početní zpracování nepohodlným. Je tedy záhodno (doporučeníhodno) převést (transformovat) T_p na fotografický parametr P , s nímž se pohodlněji počítá. V ideálním případě má taková transformace dát lineární vztah mezi parametrem P a logaritmem expozice H (nebo logaritmem intenzity I spektrální čáry). Žádná matematická transformace nemůže však vylepšit špatně změřená fotometrická data.

8.3.2 Vztah mezi logaritmem intenzity I a fotografickým para-

metrem P je dán kalibrační funkcí nebo v grafickém podání kalibrační křivkou fotografické citlivé vrstvy.

8.3.3 Je-li zvolena vhodná transformace T_P na fotografický parametr P, je výsledná kalibrační křivka přímková a rovnice takové napřímené kalibrační křivky je :

$$P = \gamma_P \cdot \log (I/I_0) \quad \text{nebo} \quad P = \gamma_P (Y - Y_0),$$

kde $Y = \log I$, γ_P je sklon kalibrační křivky. Index P může být vypuštěn, je-li zřejmé, pro které parametry platí. I_0 a Y_0 se vztahují na hodnoty expozice, pro něž $P = 0$.

8.3.4 Speciální třídu transformací T_P na P, které vedou ke kalibračním křivkám přibližně přímkovým, dostaneme zobecněným Bakerovy-Sampsonovy Seidlovou transformaci (viz i 8.3.6):

$$P = \alpha \log (1 - T_P) - \log T_P$$

Vhodnou volbou transformační konstanty α je možno tuto transformaci přizpůsobit řadě druhů fotografických citlivých vrstev. Numerické hodnoty obou logaritmických funkcí mohou být převzaty z tabulek nebo grafů. Je zřejmé, že kalibrační křivka fotografické citlivé vrstvy může být charakterizována třemi čísly, a to α , γ_P a Y_0 (nebo I_0), která vesměs závisí na vlnové délce. To platí pro všechny kalibrační křivky, které jsou ve stejné míře napřímeny. V některých speciálních úpravách T_P na P může z rovnic jedna z konstant zdánlivě vymizet, např. je-li γ_P zvoleno rovno 1.

8.3.5 Vhodnou kalibraci můžeme pořídit různými metodami, na př. graficky stočením (deformací) souřadnicové soustavy nebo kombinací matematických funkcí, o nichž je známo, že vedou k lineárním vztahům.

Volba vhodné transformace je otázkou praktickou, ne teoretickou a určené intenzitního poměru na ní nezávisí, pokud zvolený postup provedeme korektně. Proto je navrženo používat symbolu P pro každý fotografický parametr, který vede ke "kalibrační křivce citlivé vrstvy" (přibližně) přímkové. Je-li nutno, může se druh transformace vyjádřit v kontextu. Toliko diskutujeme-li relativní zisk různých transformací, můžeme použít vhodných rozdílných symbolů. Pro fotografické parametry a pro odpovídající transformace, které linearizují kalibrační křivky, byly nešťastně použity různé odlišné symboly, např. S, D, W, P, T, L, I, K, Δ , atd., což vede ke zmatku. Odtud doporučení používat výhradně symbol P.

8.3.6 Historická poznámka. První transformací, která sloužila k napřímení kalibrační křivky, bohužel ne v oblasti malých intenzit, je jednoduchá logaritmická transformace, která převádí transformaci T_P na zčernání S : $S = -\log T_P$.

Vzdor částečné nelinearitě je tento parametr, zčernání S, stále ještě často používán (Hurter a Driffield, H. a D. křivka). Tato transformace zřejmě náleží do třídy transformací uvažovaných v 8.3.4 s transformační konstantou $\alpha = 0$.

V anglické literatuře je zčernání často vyjadřováno termínem "optická hustota - optical density" D, což může vést k nedorozumění, zvláště, je-li vynecháno slůvko "optická". Ve spektrochemické analýze je třeba užívání termínu "optická hustota" vymýtit, právě tak jako užívání termínu H.-D. křivka místo kalibrační křivka citlivé vrstvy.

První transformace, která sloužila k napřímení dolní části křivky zčernání, byla použita v r. 1924 dvěma astronomy Bakerem a Sampsonem ve formě :

$$P = \log (1/T_0 - 1) = \log (1 - T_P) - \log T_P$$

Je to táž rovnice jako v 8.3.4, je-li $\alpha = 1$. Tato transformace byla znovu objevena Seidelem v r. 1936 a postupně vždy více používána ve spektrochemické analýze. Později byl navržen a prozkoumán větší počet transformací.

8.4 Praktická kalibrace fotografické citlivé vrstvy

8.4.1 Praktická kalibrace citlivé vrstvy je založena na fotometrickém proměření tzv. intenzitních značek (značeno indexem m), které byly vyvolány expozicemi o stejné expoziční době a o známém poměru intenzit. Intenzitní známky se pořizují pomocí zařízení umožňujícího intenzitní kalibraci, např. stupňový šedý filtr se známým poměrem transmise jednotlivých stupňů :

$\tau_m = I_{m,1}/I_{m,2}$. Také může být použito páru spektrálních čar, jejichž poměr intenzit za stanovených podmínek je znám.

8.4.2 Kalibrační postup je jednoduchý, jestliže je určován poměr intenzit dvou spektrálních čar, jejichž vlnové délky jsou blízké (kvasi monochromatická = homochromatická fotometrie) a jestliže se použije fotografického parametru P, skýtačího lineární kalibrační křivku. V tomto případě je jedině třeba určit sklon γ_P . Změří se hodnoty fotografických parametrů P_1 a P_2 obou intenzitních značek. Sklon kalibrační křivky je potom dán vztahem :

$$\gamma_P = \Delta P_m / \Delta Y_m, \quad \text{kde} \quad \Delta P_m = P_1 - P_2 \quad \text{a} \quad \Delta Y_m = \log I_{m1} - \log I_{m2} = \log \tau_m$$

8.4.3 Občas, a to zejména ve spojení se zdroji nepřerušovaného toku záření, je používán stupňový rotační sektor jako kalibrační intenzitní zařízení. V tomto případě expozice $H = E \cdot t$ je určena změnou t, nikoliv změnou ozáření E, jako v předešlém případě. Změřené hodnoty ΔP_m se v tomto případě mohou značně lišit od hodnot získaných změnou ozáření.

8.4.4 Jestliže vlnové délky λ_a a λ_b obou srovnávaných spektrálních čar se liší tak značně, že kalibrační křivky (pro tyto vlnové délky) mají odlišný průběh (heterochromatická fotometrie) pak je nutno použít dvou odlišných fotografických parametrů P_a a P_b odvozených pomocí dvou odlišných transformačních konstant α , volených tak, aby obě kalibrační křivky byly přímkové. Sklony γ_a a γ_b těchto dvou křivek mohou být

stanoveny stejným způsobem jak uvedeno výše, jestliže transmisní poměry τ_a a τ_b kalibračního intenzitního zařízení jsou pro obě vlnové délky známy.

Jako doplněk: Intenzitní most od λ_a do λ_b je nutný, aby byly spojeny obě kalibrační křivky a umožněn tak výpočet rozdílů odezvy citlivé vrstvy při obou vlnových délkách $Y_{a0} - Y_{b0}$. Poměr odpovídající intenzitnímu mostu $\log I_a/I_b = \Delta Y_{a,b}$ může být odvozen ze spektra se známým rozdělením intenzity. Např. spektrum standardního stejnosměrného oblouku mezi uhlíkovými elektrodami, spektrum žárovky s wolframovým páskem atd. Tato idea intenzitního mostu je obvykle zahrnuta do názvu "vnější standard" (externí standard). Užívání tohoto výrazu se nedoporučuje, protože není jasně definován a mohl by být mylně považován za protíváhu výrazu "vnitřní standard", výrazu, který je nahrazen termínem vztažný (porovnávací, referenční) prvek.

Doplněk B: Aplikace pojmu optická vodivost[†]

B.1 Základní (obecné) definice. Optická vodivost libovolného optického přístroje je dána rovnicí $\Phi = B \cdot G \cdot \tau$, kde Φ je tok světla (záření) procházející přístrojem, G je optická vodivost tohoto přístroje, B je zář zdroje ozařujícího (osvětlujícího) přístroj a τ je transmisní faktor přístroje. Slovy možno rovnici vyjádřit takto: zářivý tok = zář · optická vodivost · transmisní faktor kde G zahrnuje geometrické faktory optiky přístroje.

B.4 Praktický význam koncepce optické vodivosti vyplyne, uvědomíme-li si, že zář pozorovaná z hlediska kterékoliv za sebou následujících apertur optické sestavy je invariantní, kromě ztrát vyvolaných odrazem, absorpcí nebo rozptylem (tyto ztráty jsou zahrnuty v transmisním faktoru τ).

Proto v optické sestavě navržené (konstruované) korektně, sestávající ze sledu částí nebo přístrojů (např. zdroj - absorpční kyveta - monochromátor - receptor (čidlo)), invariance optické vodivosti vypočítané mezi kterýmikoliv dvěma za sebou následujícími aperturami předpokládá, že všechny apertury jsou plně osvětleny. Může se stát, že některé apertury jsou širší než je třeba; v takovém případě uvažujeme jen tu část, která je vyplněna zářením.

†) Poznámka překladatele: Pro tuto veličinu navrhl její tvůrce Hansen název Lichtleitwert (koeficient vedení světla přístrojem), později byl používán termín Geometrischer Fluss (geometrický tok) a v současné době se ustálil název optische Leitfähigkeit - optical conductance (optická vodivost). S obsahem publikované normy IUPAC souvisí obsah doplnku jen velmi volně, proto se omezuje jen na základní představy.

Optická vodivost některé části optické sestavy, která nemůže být z praktických nebo technických důvodů zvětšena, určuje optickou vodivost všech ostatních částí a tedy také uvažované sestavy jako celku. Např. činitelem omezujícím efektivní optickou vodivost mohou být rozměry absorpční kyvety nebo monochromátoru nebo fotometrického obvodu nebo interferenčního filtru. Tato skutečnost velmi zjednodušuje základní rozhodnutí při konstrukci přístroje, volbu částí přístrojů a orientované výpočty o pohotovém zářivém toku přístrojem.

B.5 Některé příklady o použití optické vodivosti důležité ve spektroskopii

B.5.1 Dvě malé plochy S_1, S_2 . Spojnice jejich středů tvoří jejich společnou normálu a má délku $a_{1,2}$. Předpokládáme, že S_1 i $S_2 \ll a_{1,2}^2$. Pak $G = n^2 S_1 S_2 / a_{1,2}^2$, kde n je index lomu prostředí mezi S_1 a S_2 .

B.5.2 Záření vysílané do kužele svazku paprsků o polovičním vertikálním úhlu u plochou S .

$$G = n^2 S \pi \sin^2 u$$

B.5.3 Koule poloměru r zářící do prostoru ji obklopujícího:

$$G = 4 \pi^2 n^2 r^2$$

B.5.5 Dvě plošky S_1 a S_2 tvořící části vnitřního povrchu koule o poloměru r :

$$G = S_1 S_2 / 4 r^2$$

G je v tomto případě nezávislé na relativní poloze obou plošek a tento poznatek je základem funkce Ulbrichtovy integrační koule.

B.5.6 Monochromátor

B.5.6.1

$$G = s \cdot h D_s D_h / f^2$$

Jelikož rozlišovací schopnost $R_0 = D_s \cdot (d\phi/d\lambda) = (dx/d\lambda) D_s / f$

$$G = (h D_h / f) R_0 \Delta \lambda$$

kde $\Delta \lambda$ je rozsah vlnových délek odpovídající šířce vstupní štěrby (ostatní symboly jsou popsány v kap.5 "Názvy a symboly pro popis spektrálních přístrojů")

B.5.6.2 Je-li šířka štěrby měřena v jednotkách odpovídajících pološířce ohybového obrazce, $s_0 = \lambda f / D_s$ a je-li podobně výška štěrby měřena v jednotkách $h_0 = \lambda f / D_h$ a položíme-li $s/s_0 = \hat{s}$ a $h/h_0 = \hat{h}$ obdržíme pro G velmi jednoduchý

výraz $G = \lambda^2 \cdot \hat{s} \cdot \hat{h}$

B.5.6.3 Položíme-li ve výrazu B.5.6.1 pro G $\Delta\lambda = 1$, může hodnota G sloužit k vzájemnému porovnávání monochromátorů za předpokladu, že vady zobrazovací optiky monochromátorů neexistují.

B.6 Zářivý tok monochromátorem, který je ozářen zdrojem o spektrální zářivosti B_λ (tj. $dB(\lambda)/d\lambda$):

$$\bar{I} = B_\lambda (\Delta\lambda)^2 \tau R_0 (h D_h/f)$$

je tedy úměrný čtverci spektrálního pásma (pásma vlnových délek), které monochromátorem prochází. Samotný monochromátor je v rovnici charakterizován součinem

$$Z_M = \tau R_0 (h D_h/f)$$

Vzhledem k rovnicím v B.5.6.1 může být Z_M vyjádřeno také vztahem

$$Z_M = \tau G / \Delta\lambda$$

což je optická vodivost vztahená na jednotkový interval spektrálního pásma.

Názvosloví, symboly a jednotky používané ve spektrální analýze III.

Analytická plamenová spektroskopie a příbuzné bezplamenové metody

překlad : I. Rubeška

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 Popisné názvy týkající se systému zmlžovač-plamen
 - 3.1.1.1 Zmlžování, odpařování, vypařování a atomizace
 - 3.1.1.2 Zmlžovače
 - 3.1.1.3 Hořáky a plameny
 - 3.1.2 Názvy, symboly a jednotky pro měřitelné veličiny ve vztahu k systému zmlžovač-plamen
 - 3.1.3 Názvy pro ostatní zařízení ke vzorkování, atomizaci a excitaci
 - 3.1.3.1 Vzorkovací zařízení
 - 3.1.3.2 Elektrická plamení podobná plasmata pro atomizaci a excitaci
 - 3.1.3.3 Bezplamenová 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 v atomové absorpční a fluorescenční spektroskopii
 - 3.3 Optické systémy
 - 3.4 Detektory záření
 - 3.5 Elektrický měřicí systém
 - 3.6 Přehled názvů, symbolů a jednotek pro měřitelné veličiny v optických a měřicích systémech

4. Názvy a symboly ve vztahu k analytickému postupu a hodnocení analýz
 - 4.1 Obecné analytické názvosloví v plamenové spektroskopii
 - 4.2 Analytická kalibrace
 - 4.3 Hodnocení analytických postupů
 - 4.3.1 Rozptyl měření
 - 4.3.2 Mez postřehu, 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 Nespektrální interference
 - 4.4.3 Zmenšení chyb vyvolaných interferencemi v daných přístrojových podmínkách
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 plynnému stavu hmoty
 - 6.1 Názvy pro popis plynného stavu hmoty
 - 6.2 Názvy, symboly a jednotky pro měřitelné veličiny

1. Úvod

Část III. pojednává specificky o analytické plamenové spektroskopii a příbuzných oborech, tj. atomové absorpční spektroskopii a atomové fluorescenční spektroskopii. Přehled metod a přístrojové techniky podává tab. 1.

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 stanoveného prvku (viz kap. 4)
- b) izolace a detekce optického signálu, který přísluší stanovenému 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 Popisné názvy týkající se systému zmlžovač-plamen

3.1.1.1 Zmlžování, odpařování rozpouštědla, vypařování a atomizace

V pneumatickém zmlžovači (1) působením proudu stlačeného plynu se roztok vzorku nasává z nádoby a zmlžuje na mlhu, tj. aerosol drobných kapiček.

Odpařením, tj. vypařením rozpouštědla z kapiček, se mlha převede na suchý aerosol, tj. suspensi pevných nebo roztavených částic rozpuštěné látky. V prostředí plamene při vysoké teplotě dochází k vypaření těchto částic.

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

3.1.1.2 Zmlžovače

U komorového typu proud plynu ze zmlžovače vstupuje do mlžné komory, kde se zpomalí a rovnoměrně promísí s kapičkami mlhy. Část těchto kapiček se vypaří, část koaguluje nebo se zachytí na stěnách komory a odtéká.

Zmlžovače lze třídit podle různých hledisek např. podle zdroje energie použité k zamlžení; vedle pneumatického zmlžovače existuje zmlžovač ultrazvukový.

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

Tabulka 1. 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 fotografickým detektorem. K izolaci vlnové délky lze použít např. filtru nebo monochromátoru

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

†† Jiné způsoby vypaření, atomizace případně excitace jsou např. elektrottermické atomizátory, plazmové výboje, výbojky s katodickým rozprašováním (viz kapitulu 3.1.3). Výraz plamenový je pak třeba nahradit odpovídajícím přídavným jménem.

Podle vzájemné polohy nasávací a tlakové kapiláry lze rozlišovat koncentrický nebo úhlový zmlžovač.

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

3.1.1.3 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 promíchány před výstupem ústím hořáku do primární spalovací zony plamene. Tento typ hořáku obvykle vytváří téměř laminární plamen a většinou se kombinuje se samostatným zmlžovačem.

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 zmlžování vzorku se převážně používá okysličovadla. Používá-li se k tomuto účelu palivo, mluvíme o obráceném hořáku s přímým vstřikem. V obou případech kapičky mlhy vstupují do plamene přímo, bez průchodu mlžnou komorou.

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

Na styku horkých plynů s okolním vzduchem se vytváří sekundární spalovací nebo vnější zóna. Oblast plamene omezená primární reakční zónou a vnější zónou se nazývá mezireakční zóna. V této zóně 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 zóny plamene oddělí (plamen s oddělenými zónami), 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 tvoří snadno kysličníky, se často volí palivem bohatý plamen. Redukční podmínky v tomto plameni napomáhají redukci kysličníků kovů.

3.1.2 Názvy, symboly a jednotky pro měřitelné veličiny

ve vztahu k systému zmlžovač-plamen.
Rychlost sání je definována jako objem roztoku rozstříkaný za jednotku času (symbol F_s , 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 ke ztrátám, které tento podíl a tím i citlivost měření snižují. U přístrojů s mlžnou komorou to je např. podíl roztoku zkonzenzovaný v mlžné komoře, u hořáků s přímým vstřikem mohou být některé kapičky 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

Tabulka 3.1 Přejchod vzorku do plynné fáze

Názvy, symboly a jednotky pro měřitelné veličiny

název	symbol	praktická jednotka	poznámka
rychlost sání roztoku	F_L	$\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$	definice viz část 3.1.2
účinnost zmlžení	ξ_n	1	definice v textu
vysušený podíl	β_s	1	" "
vypařený podíl	β_v	1	" "
atomizovaný podíl	β_a	1	" "
účinnost atomizace	ξ_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} (t_{tv})	s	(travel time)
doba průletu (čas potřebný k průchodu do pozorovaným objemem plamene) (svislá) rychlost plynů plamene	t_{pr} (t_{ts})	s	(transit time)
rychlost hoření	v_r	cm s^{-1}	
průtok směsi (neshořelé)	v_b	cm s^{-1}	
průtok X např. vzduchu, O_2 atp.	F_u	$\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$	měřeno při 1 atm a pokojové teplotě
	F_X	$\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$	" "

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 zmlžení ξ_n je poměr množství stanovovaného prvku, které vstupuje do plamene, k celkovému rozstříkanému množství. Veličina ξ_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 rozstříkaném a zkondenzovaném roztoku, vzhledem k částečnému odpaření rozpouštědla ze zkondenzovaných kapiček. Veličina ξ_n závisí nejen na zmlžovači, ale i na mlžné komoře a hořáku; charakterizuje celý systém zmlžovač-hořák.

(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.

Pokud se tento podíl mění s výškou v důsledku postupného odpařování kapiček v plameni, je vhodné mluvit o lokálním vysušeném podílu. Když v pozorovaném objemu plamene tento podíl závisí silně na výšce, nalezené množství stanovovaného prvku v uvažovaném stavu se vztahuje k průměrné hodnotě tohoto objemu.

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

(Lokální) atomizovaný podíl β_a je poměr množství stanovovaného prvku procházejícího ve formě volných atomů (neutrálních nebo ionizovaných) k celkovému množství procházejícímu v plynném stavu. Tento podíl závisí na chemických reakcích v plynném stavu. Je určován především pevností vazeb molekulárních sloučenin, které stanovovaný prvek může v plameni tvořit, jakož i složením a teplotou plamene.

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

$$\xi_a = \xi_n \beta_s \beta_v \beta_a$$

Velikost signálu pro danou koncentraci roztoku je úměrná součinu $F_L \xi_a$. Obecně ξ_a může záviset na F_L .

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 zmlžovačů. Mohou být odpařeny nebo naneseny na vzorkovací smyčce, vzorkovací lodičky nebo vzorkovacím kelímku z platiny, wolframu či jiného materiálu s vysokým bodem tání. Tato zařízení jsou zahřívána výhradně plamenem a žádným jiným zdrojem energie.

Někdy se k zvýšení citlivosti v AAS používá ve spojení s úplným systémem zmlžovač-plamen dlouhocestné trubice v optické ose přístroje, kterou se vedou spalné plyny plamene.

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. Plasma může např. vznikat elektrickým obloukem v komůrce, vycházet otvorem a tvořit plasmovou trysku (plasmatron).

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

Poznámka: K přívodu vzorku se používá jak komorových typů tak i zmlžovačů, které vstříkují aerosol přímo do plasmatu.

Nedoporučuje se výraz plasmový plamen. Výraz "plamen" se má zachovat pro horké plyny tvořené spalováním. Proto se nedoporučuje ani výraz "plasmový hořák". Jako obecně popisný pojem se často používá výrazu "plasmová pochodeň".

3.1.3.3 Bezplamenová atomizační zařízení

3.1.3.3.1 Odporově žhavené atomizátory

Pro analýzy malých objemů roztoků nebo při atomizaci přímo v pevném stavu se používá různých atomizačních zařízení žhavených odporově elektrickým proudem. Vzorek se nanáší na povrch elektricky vodivé podložky z materiálu o vysokém bodu tání, která se zahřeje průchodem elektrického proudu.

Tyto elektrotermické atomizátory se rozlišují podle použitého materiálu nebo tvaru, jako např. uhlíková nebo kovová tyčka, smyčka, páska atp. Atomizátory ve tvaru uhlíkové či grafitové trubky se nazývají uhlíkové či grafitové pece. Atomizátory ve tvaru kelímku používané často v AFS se nazývají kelímkové atomizátory.

Poznámka: Název grafitová cela nebo grafitová květa přísluší zařízením, jež jsou na koncích uzavřena.

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 výhrad-

ně 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 v atomové absorpční a fluorescenční spektroskopii

V AAS a AFS je nutný zdroj záření, které je absorbováno (a z části reemitováno jako fluorescence) stanoveným prvkem v atomizátoru.

Poznámka: Obecný výraz "zdroj" zahrnuje nejen lampy, ale i jiné zdroje např. pomocný plamen.

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

Poznámka: Obvykle se používá spektrálního čarového zdroje obsahujícího atomy stejného prvku jako prvek stanovený. Čarové spektrum se často překládá přes pozadí, jež může být diskrétní i spojitě.

Planckův zákon vyjadřuje spektrální zář B_{λ}^b černého tělesa jako funkci vlnové délky λ a teploty T . Černé těleso je termální zářič, který má při všech vlnových délkách absorpční faktor $a(\lambda)$ rovný jedné. V termické rovnováze platí podle Kirchhoffova zákona pro spektrální zář B_{λ} každého zářiče s $a(\lambda) \leq 1$:

$$B_{\lambda} = a(\lambda) B_{\lambda}^b$$

kde B_{λ}^b se uvažuje při teplotě zářiče.

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

Jiným typem čarového zdroje jsou vysokofrekvenčně 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.

Tabulka 3.2 Isolace, detekce a měření analytického signálu

Názvy, symboly a jednotky pro měřitelné veličiny

název	symbol	praktická jednotka	poznámka
spektrální šířka pásma	$\Delta\lambda$	nm	
10% nebo 1% šířka optického filtru (měřená mezi body o 10% a 1% maximálního transmisního faktoru)	$\Delta\lambda_{0,1}$ nebo $\Delta\lambda_{0,01}$	nm	
vlnová délka maximální propustnosti optického filtru nebo monochromátoru	λ_m	nm	
šířka emisní čáry	$\delta\lambda_s$	nm	definice viz tab. 5.1
šířka absorpční čáry	$\delta\lambda_a$	nm	- " -
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	
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

3.3 Optické systémy

Úkolem optického systému je přenášet (vést), dělit (isolovat) (spektrálně, prostorově, časově), případně kodovat (např. modulací) tok záření, který je přijímán detektorem (čidlem). Jako monochromátor označujeme spektrometr, který izoluje jedno úzké spektrální pásmo. Polychromátor je spektrometr, který umožňuje izolovat větší počet spektrálních pásem. Resonanční spektrometr je v podstatě zásobník (reservoar) volných atomů vzorku (analytu), který je ozařován svazkem paprsků vnějšího zdroje. Tento svazek obsahuje záření resonanční vlnové délky určených atomů analytu. Indikováno je resonanční fluorescenční záření buzené podílem resonančního záření v budícím svazku vysílaném ze zdroje obsahujícího atomy analytu.

3.4 Detektory záření

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

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

Odezva fotodetektoru je změna výstupního proudu při změně zářivého toku. Je závislá na vlnové délce. Křivka zachycující tuto závislost se nazývá křivka spektrální odezvy. Odezva při jednotkové změně zářivého toku je citlivost detektoru.

3.5 Elektrický měřicí systém

V elektrickém měřicím systému se elektrický signál z detektoru záření zpracovává a převádí na čtení vhodným zařízením. Čtení udává míru (viz 4.1) 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 množství stanovovaného prvku. Zakřivení kalibračních křivek (viz 4.2) lze korigovat pomocí korektoru zakřivení. Pozadí (viz 4.1) lze kompenzovat 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 měřicí zařízení dosáhlo určitého podílu z konečné (výsledné) hodnoty, je-li detektor náhle vystaven toku záření. Zvolíme-li tento podíl roven $(1 - 1/e) = 0,63$; označujeme setrvačnost jako časovou konstantu. Rozptyl a drift jsou diskutovány v 4.3.1.

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

4.1 Všeobecné analytické názvosloví v plamenové spektroskopii

Vzorek v plamenové spektroskopii bývá ve formě roztoku nebo se do roztoku převádí. Rozeznáváme rozpouštědlo (např. směs vody a alkoholu), stanovovaný prvek (analyt) 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 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 úmyslně stanovovaný prvek, ale jinak má pokud možno stejné složení jako roztok vzorku.

Analytický výsledek je konečná hodnota koncentrace c , nebo množství q , stanovovaného prvku získané celým vyhodnocovacím postupem. Např. jej lze získat ze čtení měřicího přístroje, které udává míru nějaké fyzikální veličiny, jako na př. intenzitu emise, absorpenci, intenzitu fluorescence, měříme-li stanovovaný prvek při vlnové délce analytické čáry. Fyzikální veličina, která je nositelem informace o koncentraci stanovovaného prvku, se nazývá signál (stanovovaného prvku - analytu). Při změně citlivosti přístroje se změní čtení ne však míra !

Míra, kterou získáme při zmlžování slepého roztoku do plamene, se nazývá míra slepého pokusu x_{s1} . Míru x , kterou získáme při zmlžování (srovnávacího) roztoku, lze korigovat na míru slepého pokusu x_{s1} , instrumentálně nebo numericky.

Rozdíl $x - x_{s1}$ se označuje jako čistá míra.

Signál, pozorovaný když se žádný roztok či rozpouštědlo do plamene nerozstříkuje, nazýváme (emisním či absorpčním) pozadím plamene. Pozadí pozorované při rozstříkávání slepého roztoku je emisní pozadí slepého roztoku v EPS, absorpční pozadí slepého roztoku v APS a rozptyl světla slepého roztoku v FPS.

4.2 Analytická kalibrace

Vztah mezi mírou signálu x a koncentrací c stanovovaného prvku v roztoku je dán analytickou křivkou. Obvykle se stanoví měřením serie srovnávacích roztoků.

Směrnice křivky, tj. derivace funkce $x = g(c)$, tj. dx/dc je citlivost analytické metody. Nemá-li kalibrační funkce li-

neární, 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 doporučuje název charakteristická koncentrace. Pro tuto koncentraci byl často nesprávně používán výraz "citlivost".

Při vyhodnocování lze použít různých technik. V technice analytické křivky se analytický výsledek odčítá z analytické křivky pro příslušný koncentrační rozsah.

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

V technice přidavků se k alikvotním dílům roztoku vzorku přidávají známá množství stanovovaného prvku. Čisté míry se vynesou proti přidáním 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.

4.3 Hodnocení analytického postupu

4.3.1 Rozptyl měření

Míra odečtená při analýze vzorku sestává v podstatě ze dvou složek: z míry slepého pokusu a z čisté míry (viz kap. 4.1). Čistá míra se vztahuje na signál analytu a je nositelem užitečné informace. Míra slepého pokusu může být změřena, jestliže slepý roztok je zpracován stejným způsobem jako roztok vzorku. Protože analyt nesmí být přítomen ve slepém roztoku, míra slepého roztoku neobsahuje informace o analytu. Při opakované analýze vzorku nebo slepého roztoku není změřená hodnota konstantní, jeví kolísání. Jestliže příčiny tohoto kolísání nejsou známy, nemohou být kontrolovány a proto se jeví náhodnými. Jak kolísání slepého roztoku, tak kolísání signálu přispívají k nejistotě analytického výsledku.

Numerickou mírou kolísání může být standardní odchylka, která je odvozena z dostatečně velké serie opakovaných stanovení. Pro řadu n změřených hodnot x_j je dána standardní odchylka výrazem :

$$s = \left[\sum_{j=1}^n (x_j - \bar{x})^2 / (n - 1) \right]^{1/2}$$

kde $\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n x_j$ je střední hodnota

Rozptyl (druhá mocnina standardní odchylky - v anglické literatuře tradovaná pod názvem "variance") je složená veličina vyvolaná náhodným kolísáním různého původu. Jestliže tyto složky náhodného kolísání míry x jsou vzájemně nezávislé, můžeme použít vztahu pro přenos rozptylu (zákona hromadění chyb)

$$s_{bl}^2 = s_I^2 + s_{II}^2 + s_{III}^2 + \dots$$

Typické zdroje rozptylu slepého pokusu a čisté míry jsou tyto (všecky nejsou vzájemně nezávislé) :

Příprava roztoku (nahodilé rozdíly ve vážení, adsorpci atd).
 Nahodilá vnější znečištění (kontaminace) roztoku
 Změny v množství nečistot v reagentiích
 Náhodná kolísání zmlžování a transportu
 Náhodná kolísání v odpaření rozpouštědla, atomizaci a excitaci
 Náhodná kolísání pozadí (plamene)
 Náhodná kolísání zdroje
 Nekontrolované změny v optické soustavě
 Náhodná kolísání v detektoru záření, např. výstřelový šum fotoproudu a proudu za tmy a šum malého kmity, tzv. plápolavý, vyvolaný nestabilitou emise různých částí povrchu fotokatody
 Elektronový šum v měrném obvodu, např. výstřelový a termický neboli Johnsonův šum vyvolaný tepelnými pohyby nosičů nábojů v resistorech
 Únik (samovolný posun, drift) nuly zesilovače
 Chyby odečtu stupnic přístrojů, nahromadění chyb zaokrouhlením hodnot výpočtů, chyby kalibrace atd.

Ve složitých měřicích obvodech může být jenom zřídka teoreticky předvídan vliv jednotlivých zdrojů chyb. Standardní odchylka slepého pokusu může být určena pouze po provedení analýz slepého roztoku statistickým zpracováním odečtených měř slepého roztoku x_{bl} .

Je proto velmi důležité, aby každá serie analýz slepého roztoku byla pečlivě plánována. Všecky příčiny náhodných kolísání původního analytického postupu se musí plně uplatnit s výjimkou těch, které jsou přímo vázány na přítomnost analytu.

4.3.2 Mez postřehu (důkazu, detekce), přesnost, správnost
 Hodnota analytického postupu (analytické metody) může být charakterizována mezí postřehu, přesností a správností.

Mez postřehu vyjádřená jako koncentrace c_L nebo množství q_L , je odvozena z nejmenší míry x_L , která může být přijata jako věrohodná a není podezřelá, že jde jenom o nahodile velkou hodnotu míry slepého roztoku. Hodnota x_L je dána vztahem :

$$x_L = \bar{x}_{bl} + k \cdot s_{bl}$$

kde x_L je střední hodnota a s_{bl} standardní odchylka míry slepého roztoku. Numerický faktor k odpovídá požadované hladině věrohodnosti. Mez postřehu obdržíme přímo z analytické křivky. Hodnota faktoru $k = 3$ je doporučena a zdůvodnění je uvedeno

v části II. - kap. 4.1. Používá se však i hodnoty 2, tato hodnota však doporučena není. Abychom se vyhnuli nejasnostem, má být použita hodnota k vyznačena tímto způsobem: $x_L (k=3)$.

Časová konstanta měřicího obvodu má být specifikována, aby bylo možno jasně porovnat meze postřehu získané na různých přístrojích.

Přesnost analytické metody může být vyjádřena standardní odchylkou s nebo relativní standardní odchylkou $s_r = s/c$ analytického výsledku (viz část II. - kap. 2.4).

Správnost je dána rozdílem mezi výsledkem analýzy získaným daným analytickým postupem a správnou koncentrací analytu ve vzorku.

"Bias" charakterizuje systematickou chybu daného analytického postupu a je (kladná nebo záporná) odchylka střední hodnoty výsledků analýzy od hodnoty správné.

Jestliže není k dispozici materiál se zaručeným obsahem analytu a výsledky analýz nemohou být porovnány s výsledky získanými jinými dostupnými metodami, může být použito různých testů k ověření správnosti analytického postupu.

Metoda standardního přídatku se zakládá na přidavku známého množství analytu ke vzorku a následném opakování analýzy. Toto množství analytu by mělo být nalezeno, jestliže odečteme výsledek analýzy roztoku vzorku bez přídatku od výsledku analýzy vzorku s přídatkem.

Při zředovacím testu připravíme několik roztoků různým zředěním vzorku a porovnáme výsledky analýz těchto roztoků.

Správný výsledek těchto testů je nutnou avšak ne zcela postačující zkouškou nepřítomnosti systematických chyb v daném analytickém postupu.

4.4 Interference doprovodných složek

4.4.1 Obecné

Přítomnost doprovodných složek ve vzorku může vyvolávat interference, tj. systematické odchylky míry signálu. 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 mechanismem jako rušící prvek Y působí na prvek X, říkáme, že jde o vzájemnou interferenci.

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

4.4.2 Klasifikace interferencí

4.4.2.1 Spektrální interference

Spektrální interference jsou důsledkem neúplné izolace záření emitovaného nebo absorbovaného stanovovaným prvkem od ostatního záření měřeného přístrojem. Jejich výskyt lze zjistit po-

rovnáním míry slepého roztoku bez stanovovaného prvku a míry rozpouštědla. Spektrální interference obvykle silně závisejí na šířce spektrálního pásma monochromátoru.

Příčinou spektrálních interferencí může být :

- v EPS - záření (spojité spektrum, molekulární pásy nebo atomové tzv. interferující čáry) vyzařované doprovodnými složkami a propouštěné monochromátorem nebo rozptýlené záření, které dopadá na detektor.
- nepřímý vliv doprovodných složek na pozadí plamene (někdy jej lze těžko rozlišit od přímého příspěvku k pozadí)
- v APS a FPS - absorpce nebo fluorescence záření molekulárními nebo atomovými čarami doprovodných složek při vlnových délkách, koincidujících s analytickou čarou
- termická emise doprovodných složek propouštěná monochromátorem nebo dopadající na detektor jako rozptýlené záření, když světelný zdroj není modulován;
- rozptýl záření primárního zdroje nevypařenými částicemi doprovodných složek
- nepřímý vliv doprovodných složek na absorpční pozadí nebo rozptýl záření v plameni
- absorpční nebo fluorescenční čáry cizích prvků, pokud tyto čáry jsou vyzařovány primárním zdrojem v blízkosti analytické čáry ve spektrálním intervalu monochromátoru může se uplatnit zejména při použití spojitých zdrojů.

Poznámka : Spektrální interference při rozstříkávání slepého roztoku nemusí být identické se skutečnou spektrální interferencí, neboť přítomnost stanovovaného prvku ve vzorku může ovlivnit emisi nebo absorpci doprovodných složek některým z mechanismů uvedených výše.

4.4.2.2 Nespektrální interference

Pro všechny typy interferencí vyjma spektrální interference je ovlivňován signál příslušející stanovovanému prvkem.

Nespektrální interference lze dále členit podle těchto hledisek :

- a) podle místa nebo stadia, při kterém se příslušná interference uplatňuje. Tak rozeznáváme interference transportu, interference vypařování, interference v plynné fázi a interference prostorového rozložení
- b) podle jejich vlivu na různé prvky, tj. na specifické a nespecifické interference
- c) podle vlastností, které jsou rozhodující pro mechanismus příslušné interference, tj. fyzikální nebo chemické interference

Toto třídění nedoporučujeme, neboť může vést k nedorozumění. Některé čisté fyzikální procesy (např. vypařování), které závisí na fyzikálních vlastnostech vznikajících částicích stanovovaného prvku, v přítomnosti rušícího prvku mohou záviset na chemických vlastnostech stanovovaného a rušícího prvku.

Tyto různé klasifikace se vzájemně nevyklučují. Pokud nechtíme 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 nasávání F_L , účinnost zmlžování ξ_n a odpařený podíl β_S . Lze je označit jako nespecifické (a fyzikální).

Interference vypařování jsou důsledkem změn rychlosti vypařování částic suchého aerosolu v případě, že vypaření stanoveného prvku je neúplné v přítomnosti nebo v nepřítomnosti doprovodných složek. Mohou být specifické, tvoří-li stanovený a rušící prvek novou fází s rozdílnou termostabilitou (např. Mg a Al tvoří $MgAl_2O_4$ v plameni acetylen-vzduch) nebo nespecifické, je-li stanovený prvek prostě rozptýlen v nadbytku rušící složky (např. Ag v ThO_2). Má-li rušící složka vysoký bod varu mluví se často o blokování. Je často obtížné rozlišit mezi oběma typy. Interference vypařování pevné fáze nemusí nutně snižovat signál. Patří sem i vliv složek, které vyvolávají explozivní desintegraci pevných částic aerosolu a tedy zvýšení signálu.

Interference v plynné fázi jsou vyvolány změnou v disociovaném, ionizovaném nebo excitovaném podílu stanoveného 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 rozoznat experimentálně, neboť se uplatňují i při použití dvojitého zmlžovače k oddělení rozstříkovaní stanoveného a rušícího prvku. Interference tohoto typu jsou vesměs specifické.

Interference prostorového rozložení nastávají, když změna koncentrace doprovodných složek ovlivňuje rychlost nebo směry látkového toku stanoveného prvku v plameni. Jsou-li změny vyvolány změnou objemu či rychlosti toku spalných plynů, které se v extrémním případě projeví změnou velikosti a tvaru plamene, bývají nespecifické a nazývají se interference geometrie plamene. Jsou-li změny vyvolány difuzními procesy mohou být specifické. Tak interference laterální difuze nastávají, když doprovodná složka zpozdí vypaření částic aerosolu a zkrátí tak dobu laterální difuze stanoveného prvku před průchodem zónou pozorování.

†) 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. 3.1.1.1).

4.4.3 Zmenšení chyb vyvolaných interferencemi v daných přístrojových podmínkách

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 3.5) 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 přísadků stanovovaného prvku (viz 4.2) 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 přídatných roztoků se k analyzovaným roztokům i srovnávacím roztokům přidává přídatný 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 doporučenými symboly a praktickými jednotkami.

5.1 Názvy popisující emisi, absorpci a fluorescenci záření

5.1.1 Emise

Emisní spektrum světelného zdroje může sestávat ze spektrálních čar a spektrálního kontinua se spojitým rozdělením frekvencí či vlnových délek. Spektrální čáry vyzařované neutrálními atomy a ionty se nazývají atomové resp. iontové čáry. Čáry vyzařované volnými molekulami vytvářejí skupiny s pravidelnou sekvencí tzv. spektrální pásy. Je-li praktické rozlišení monochromátorem nedostatečné, mohou se pásy jevit na záznamu spektra jako (kvazi-) kontinuum.

Emise atomové čáry je výsledkem optického přechodu atomu z vyššího vybuzeného stavu do nižšího stavu. Je-li spodní stav přechodu stavem základním, je příslušná čára čarou rezonanční. Je-li základním stavem multiplet, odpovídá rezonanční čáře pouze přechod do nejnižší složky multipletu. V některých učebnicích se jako rezonanční označuje čára odpovídající dovolenému přechodu pouze z nejnižšího vybuzeného stavu do stavu základního.

Záření zdroje, v němž všechny částice jsou v termické rovnováze (viz 6.1), se nazývá termické záření. Tento výraz se vztahuje na spektrální kontinuum i izolované čáry

Tabulka 5.1 Zářivá energie a její interakce s hmotou
Názvy, symboly a jednotky pro měřitelné veličiny

název	symbol	praktická jednotka	poznámka
spektrální (zářivá) energie	Q_λ	$J \text{ nm}^{-1}$	jednotky pro $Q(J)$ a $Q(J \text{ nm}^{-1})$ se liší. Zářivá energie v malém intervalu vlnových délek $d\lambda$ je dána výrazem $Q_\lambda d\lambda$.
zářivost	I	$W \text{ sr}^{-1}$	(radiant intenzity)
zářivý tok	ϕ	W	
zářivý tok dopadající (na absorpční prostředí)	ϕ_0	W	
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_0	τ_i	1	tato veličina se vztahuje výlučně k propustnosti vzorku
absorpční faktor (= ϕ_a/ϕ_0)	α	1	Hodnota pro striktně monochromatické záření s vlnovou délkou se značí $\alpha(\lambda)$ (ne α_λ). Neuvažují-li se absorpční vlastnosti přístroje, přidává se předavné jméno "vnitřní".

50

vnitřní absorbance (= $-\log_{10} \tau_i$)	A	1	vztahuje se pouze na vzorek. V AAS se obvykle vynechává adjektivum "vnitřní".
hodnota A v maximu čáry (ve středu absorpční čáry λ_0)	$A(\lambda_0)$	1	
délka absorpční dráhy	$l \dots b$	cm	
integrální absorpce (spektrální čáry) [= $\int \alpha(\lambda) d\lambda$]	A_t	nm	
hustota (zářivé) energie (Einsteinova) pravděpodobnost přechodu pro spontánní emisi (pro přechod z horní hladiny q do nižší hladiny)	u, w	$J \text{ cm}^{-3}$	Tato veličina udává energii absorbovanou z kontinua v rozmezí profilu spektrální čáry (radiant energydensity)
síla oscilátoru	A, A_{qp}	s^{-1}	rovněž nazývaný (Einsteinův) koeficient spontánní emise
intenzita spektrální čáry	f, f_{pq}	1	(absorpční)
vlnová délka ve středu atomové čáry	I_{qp}	1	
kvantová účinnost fluorescence (= počet fotonů reemitovaných za vteřinu/počtem primárních fotonů absorbovaných za vteřinu)	λ_0	nm	
energetická účinnost fluorescence (= reemitovaný zářivý tok/primární absorbovaný zářivý tok)	Y, Y_q	1	
	Y_p	1	

51

Totální kvantová účinnost fluorescence [$= Y$ v případě, že horní hlava fluorescenčního přechodu je přímo nebo nepřímo (tj. 2. stupňovým procesem) populována absorpcí více než jedné spektrální čáry]

Y_t 1

šířka čáry v poloviční intenzitě

δ nm

Dopplerovská šířka čáry (spektrální) čáry v důsledku Dopplerovského rozšíření

$\delta\lambda_D$ nm

Srážková šířka čáry (spektrální) čáry v důsledku srážkového rozšíření

$\delta\lambda_C$ nm

a-parametr [$= \sqrt{1+n_2} (\delta\lambda_C / \delta\lambda_D)$]

a 1

Při této definici přirozená šířka čáry je zanedbávána. Není-li tomu tak, musí se zahrnout do čitatele

nebo pásy. Je-li obsazování horního excitovaného stavu výsledkem chemické reakce, označujeme záření jako chemiluminiscenci.

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", je-li částice vyvolávající chemiluminiscenční reakci v chemické rovnováze.

Supratermická luminiscence nastává, je-li částice vyvolávající excitační reakci ve vyšší než rovnovážné koncentraci.

5.1.2 Absorpce a samoabsorpce

Prochází-li světelný paprsek plamenem nebo jiným horkým plynem, do kterého se vzorek zmlžuje, může se jeho intenzita zeslabovat různými procesy¹⁾. Záření se může ztrácet v důsledku (pravé) absorpce, při níž energie fotonu se mění na teplo²⁾.

Rozptyl záření částicemi v kondenzované¹⁾ nebo plynné fázi³⁾ může měnit směr (ne však energii tj. kmitočet⁺) dopadajících fotonů. Rezonanční fluorescence (viz 5.1.3) je speciálním případem 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 principiálně 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 zčásti přeměněny v teplo. To má za následek snížení intenzity celkové vyzářované energie. Úbytek je tím vyšší, čím větší je oblak atomů nebo čím vyšší je jejich koncentrace.

Samozvrat emisních čar je speciálním případem samoabsorpce. Nastává když zářící jádro světelného zdroje je obklopeno atomovou párou, v níž k excitaci nedochází nebo jen v malé mí-

- 1) U atomizátorů opatřených optickými okénky mohou nastat ztráty reflexí. Z praktického hlediska nerozlišujeme neuspořádané odrazy světelného paprsku na nevypařených částicích od rozptylu záření.
 - 2) Přeměna záření v teplo nastává když např. atom je vybuzen do vyššího stavu absorpcí fotonu a excitační energie se přemění v kinetickou energii srážkovými procesy.
 - 3) Rozptyl volnými atomy nebo molekulami v plameni není podstatný pokud kmitočet fotonu neodpovídá některému z opticky dovolených přechodů atomů nebo molekuly.
- +) Je-li hustota záření malá a částicemi rozumíme molekulární shluky.

ře. 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 profilu čáry.

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. Křivka má lineární průběh v oblasti nízkých koncentrací, kde samoabsorpce je zanedbatelná. Při vyšších koncentracích intenzita roste s druhou odmocninou koncentrace.

5.1.3 Fluorescence

Absorpce fotonu primárního světelného paprsku, která vybudí atom do vyššího energetického stavu, může být následována přímo či nepřímo (sekundární) emisí fotonu; tento proces nazýváme atomovou fluorescencí. Je-li vlnová délka atomové čáry excitujícího paprsku a reemitované čáry stejná, jde o rezonanční fluorescenci. Rezananční fluorescenci lze považovat za speciální případ rozptylu (viz 5.1.2). 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 případě, že vlnová délka fluorescenční čáry je kratší než vlnová délka excitující čáry, jde o anti-stokesovskou fluorescenci.

Srážky fluoreskujících atomů s molekulami zhasí fluorescenci, když ruší vzbuzený stav vyvolaný absorpcí primárních fotonů. Počet sekundárních fotonů je potom menší než počet absorbovaných primárních fotonů. Velikost zhasení závisí na poměru rychlostí zářivé a srážkové deexcitace vzbuzených atomů. Kvantitativně se vyjadřují účinností fluorescence (viz tab. 5.1).

Příslušná čára v rezonanční fluorescenci nemusí být čarou rezonanční, i když jí zhusta bývá.

Při postupné fluorescenci atomy vzbuzené primárním zářením do určitého stavu přechází obvykle v důsledku srážek na jinou hladinu, ze které pak dochází k vyzáření fluorescenční čáry.

6. Názvy, symboly a jednotky ve vztahu k plynnému 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. V následujícím jsou dány veličiny a pojmy pro popis plynného stavu.

6.1 Názvy pro popis plynného stavu hmoty

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

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.

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 odchylkou od Planckova zákona 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. I když neexistuje zářivá rovnováha, přesto má smysl definovat termické záření (viz 5.1.1).

Vydává Československá spektroskopická společnost při ČSAV

adresa sekretariátu Praha 6, Kozlovská 1

za ČSSS zodpovídá Dr.B.Moldan, CSc

Redakce M.Večerková. Redakční uzávěrka leden 1982

Pouze pro vnitřní potřebu