

## 8. Obsah

1. Úvod .....	3
2. Spektra a energetické hladiny atomů (P. Jandera) .....	6
2.1. Podstata atomových spekter .....	6
2.2. Energetické hladiny atomu vodíku a spektrum vodíku .....	7
2.3. Vlnová mechanika a kvantová čísla elektronů .....	10
2.4. Spin - orbitální interakce .....	14
2.5. Energetické hladiny atomů s více elektrony. ....	15
2.5.1. Russelovo-Saundersovo schéma .....	15
2.5.2. jj schéma .....	17
2.6. Spektroskopické termy a jejich symbolika, multiplicita termů .....	18
2.7. Výběrová pravidla a dovolené přechody ve spektrech .....	22
2.8. Spektra některých jednoduchých atomů .....	23
2.8.1. Spektrum atomu vodíku .....	23
2.8.2. Spektra atomů alkalických kovů .....	25
2.8.3. Spektrum atomu helia .....	26
2.9. Energetické hladiny a spektra atomů v přítomnosti magnetického pole. Normální a anomální Zeemanův jev .....	28
2.10. Velmi jemné štěpení spektrálních čar .....	31
2.11. Šířka spektrální čáry .....	32
2.12. Intenzita spektrálních čar .....	34
3. Optická atomová spektroskopie (T. Černohorský) .....	35
3.1. Úvod .....	35
3.1.1. Pravděpodobnost emise a absorpce. ....	36
3.1.2. Intenzita emise a absorpce monochromatického záření .....	36
3.1.3. Absorpce záření materiály a prostředím spektrometru v optické spektrometrii .....	39
3.2. Atomová absorpční spektrometrie .....	40
3.2.1. Instrumentace v AAS .....	40
3.2.1.1. Zdroje primárního záření .....	41
3.2.1.1.1. Výbojky s dutou katodou. ....	41
3.2.1.1.2. Bezelektrodové výbojky .....	42
3.2.1.1.3. Superlampy .....	43
3.2.1.2. Optický systém .....	45
3.2.1.3. Atomizátor .....	46
3.2.1.4. Detektor .....	46
3.2.1.5. Optické uspořádání spektrometrů .....	47
3.2.2. Specifická a nespecifická absorpce záření. ....	49
3.2.2.1. Korekce pozadí .....	49

3.2.2.2. Korekce pozadí pomocí zdroje kontinuálního záření .....	50
3.2.2.3. Korekce pozadí využívající Zeemanova jevu .....	52
3.2.2.4. Korekce pozadí využívající samozvratu čáry (Smith - Hieftje) .....	55
3.2.3. Zpracování signálu - modulace záření. ....	56
3.2.4. Rozdělení metod atomové absorpční spektrometrie .....	57
3.2.4.1. AAS s atomizací v plameni - plamenová AAS (FA AAS - Flame Atomization AAS) .....	57
3.2.4.1.1. Základní pochody při atomizaci v plameni .....	61
3.2.4.2. AAS s elektrotermickou atomizací .....	62
3.2.4.2.1. Konstrukce a používané materiály elektrotermických atomizátorů (ETA) .....	62
3.2.4.2.2. Dávkování vzorku do ETA .....	67
3.2.4.2.3. Teplotní program v ETA .....	69
3.2.4.2.4. Popis atomizace v ETA .....	71
3.2.4.2.5. Teplota atomizátoru .....	74
3.2.4.3.1. Spektrální interference .....	77
3.2.4.3.2. Nespektrální interference .....	78
3.2.4.3.3. Identifikace nespektrálních interferencí .....	81
3.2.4.4. Modifikátory matrice .....	81
3.2.4.5. Generování těkavých sloučenin v AAS .....	83
3.2.4.5.1. Generování těkavých hydridů - hydridová AAS .....	83
3.2.4.5.1.1. Metody generování hydridu .....	84
3.2.4.5.1.2. Transport hydridu .....	86
3.2.4.5.1.3. Kolekce hydridu .....	87
3.2.4.5.1.4. Atomizace hydridu .....	87
3.2.4.5.1.5. Interference při hydridové AAS .....	88
3.2.4.5.2. Metoda studených par .....	90
3.2.4.5.3. Termooxidační stanovení rtuti .....	90
3.2.4.6. Multielementární AAS .....	93
3.2.4.7. Aplikace atomové absorpční spektroskopie .....	95
<b>3.3. Optická emisní spektroskopie .....</b>	<b>97</b>
3.3.1. Plamenová fotometrie .....	98
3.3.2. Spektrografie .....	100
3.3.2.1. Kvalitativní analýza .....	102
3.3.2.2. Semikvantitativní analýza .....	103
3.3.2.3. Kvantitativní analýza .....	104
3.3.3. Moderní metody emisní spektrální analýzy .....	105
3.3.3.1. Disperze záření na difrakční mřížce .....	105
3.3.3.2. Běžné konstrukce optických emisních spektrometrů .....	107
3.3.3.3. Hodnocení kvality disperzního prvku. ....	112
<b>3.4. Optická emisní spektrometrie s buzením v plazmatu .....</b>	<b>114</b>

3.4.1. Optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem .....	116
3.4.1.1. Vznik ICP .....	116
3.4.1.2. Popis ICP plazmatu .....	117
3.4.1.3. Optimalizace parametrů analýzy .....	120
3.4.1.4. Interference v ICP OES .....	121
3.4.1.5. Zavádění vzorku do plazmatu .....	123
3.4.1.5.1. Roztoková analýza .....	123
3.4.1.5.2. Hydridová technika .....	126
3.4.1.5.3. Analýza suspenzí .....	126
3.4.1.5.4. Analýza pevné fáze .....	127
3.4.1.6. Instrumentace v ICP OES .....	128
3.4.1.7. Způsoby měření intenzity emise .....	129
3.4.1.8. Metody vyhodnocení intenzity - korekce vlivu spektrálních interferencí .....	130
3.4.1.9. Analytické vlastnosti metody ICP OES .....	131
<b>3.5. Automatická emisní spektrální analýza kovů - hutní analýza .....</b>	<b>134</b>
3.5.1. Instrumentace v automatické emisní spektrální analýze kovů .....	134
3.5.1.1. Základní typy používaných spektrometrů .....	134
3.5.1.2. Budící zdroje a typy používaných výbojů .....	135
3.5.2. Průběh budícího procesu a proces vlastní analýzy .....	138
3.5.3. Moderní metody sledování signálu .....	140
3.5.4. Kvantitativní analýza .....	142
3.5.4.1. Kalibrace přístrojů .....	142
3.5.4.2. Vlivy matrice - meziprvkové ovlivnění .....	143
<b>3.6. Automatická emisní spektrální analýza - další používané techniky .....</b>	<b>145</b>
3.6.1. Emisní spektrometrie s rotační grafitovou elektrodou .....	145
3.6.2. OES s buzením v doutnavém výboji - GDS (Glow Discharge Spectrometry) .....	146
<b>3.7. Atomová fluorescenční spektrometrie (AFS) .....</b>	<b>148</b>
<b>4. Atomová spektrometrie subvalenčních elektronů (T. Černohorský) .....</b>	<b>151</b>
<b>4.1. Interakce hmoty s urychlenými částicemi a vysokoenergetickými fotony .....</b>	<b>151</b>
4.1.1. Proces primární excitace .....	152
4.1.2. Rentgenovo záření .....	152
4.1.2.1. Charakteristické záření .....	153
4.1.2.2. Označování čar rentgenova spektra .....	153
4.1.3. Interakce rentgenova záření se hmotou - sekundární excitace .....	155
4.1.3.1. Vlastní absorpce .....	156
4.1.3.2. Rozptyl záření .....	157
4.1.3.3. Sekundární excitace .....	158

4.1.4. Porovnání primární a sekundární excitace .....	158
4.1.5. Fluorescenční výtěžek .....	158
<b>4.2. Rentgenfluorescenční analýza (XRF- X-Ray Fluorescence Spectrometry) .....</b>	<b>160</b>
4.2.1. Buzení .....	160
4.2.1.1. Buzení rentgenkou .....	160
4.2.1.2. Buzení radioizotopy .....	161
4.2.1.3. Buzení polarizovaným zářením .....	163
4.2.2. Detekce záření .....	163
4.2.2.1. Plynově proporcionální detektor .....	163
4.2.2.2. Scintilační detektory .....	164
4.2.2.3. Polovodičové detektory .....	165
4.2.2.4. Rozlišovací schopnost detektoru .....	165
4.2.3. Monochromatizace záření a uspořádání přístrojů .....	166
4.2.3.1. Vlnově disperzní přístroje (WDXRF - Wavelength-Dispersive XRF) .....	166
4.2.3.2. Energiově-disperzní spektrometry (EDXRF - Energy-Dispersive XRF) .....	169
4.2.4. Vlivy matrice vzorku u rentgenfluorescenční analýzy .....	171
4.2.5. Zpracování naměřených dat .....	171
4.2.6. Typy analyzovaných materiálů a úprava vzorku .....	173
4.2.7. Aplikace jednotlivých typů RFA .....	174
4.2.8. Rentgenfluorescenční analýza s totální reflexí .....	176
<b>4.3. Metoda PIXE (Particle-Induced X-Ray Emission) .....</b>	<b>178</b>
4.3.1. Základní principy metody PIXE .....	178
4.3.2. Experimentální uspořádání metody PIXE .....	179
4.3.3. Spektrum a jeho vyhodnocení .....	179
4.3.4. Aplikace metody PIXE .....	180
<b>4.4. Metody analýzy povrchů .....</b>	<b>182</b>
4.4.1. Elektronová mikroanalýza (Elektronová mikrosonda) .....	182
4.4.1.1. Základní princip a používaná přístrojová technika .....	182
4.4.1.2. Zobrazení povrchu vzorku .....	183
4.4.1.3. Využití zpětně odražených elektronů - fázová analýza .....	184
4.4.1.4. Využití buzeného rentgenova záření .....	185
4.4.1.5. Využití katodoluminiscence .....	186
4.4.2. Elektronová spektrometrie .....	186
4.4.2.1. Přehled metod .....	187
4.4.2.2. Fotoelektronová spektroskopie .....	188
4.4.2.2.1. UPS (Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy) .....	188
4.4.2.3.1. Základní principy metody a popis Augerova spektra .....	192
4.4.2.3.2. Experimentální uspořádání .....	193

4.4.2.3.3. Použití Augerovy elektronové spektroskopie .....	194
<b>5. Mösbauerova spektroskopie (P. Jandera) .....</b>	<b>195</b>
5.1. Základní principy Mösbauerovy spektroskopie .....	195
5.2. Experimentální technika při měření Mösbauerových spekter .....	197
5.3. Vztah Mösbauerova spektra ke struktuře látek .....	198
5.4. Využití Mösbauerovy spektroskopie .....	199
<b>6. Metody anorganické hmotnostní spektrometrie (T. Černohorský) .....</b>	<b>200</b>
6.1. Hmotnostní spektrometrie s buzením v indukčně vázaném plazmatu (ICP - MS) .....	200
6.1.1. ICP jako zdroj iontů pro hmotnostní spektrometrii .....	201
6.1.2. Extrakce iontů z ICP .....	202
6.1.3. Hmotnostní analyzátoři .....	202
6.1.4. Hodnocení rozlišovací schopnosti hmotnostního analyzátoru .....	204
6.1.5. Interference matrice při metodě ICP-MS .....	205
6.1.5.1. Spektrální interference .....	205
6.1.5.2. Nespektrální interference .....	207
6.1.6. Aplikace metody ICP-MS .....	208
6.2. GD-MS .....	209
<b>7. Volba techniky a vývoj analytické metody (T. Černohorský) .....</b>	<b>210</b>
7.1. Volba analytické techniky - rozhodovací analýza .....	210
7.2. Vývoj analytické metody .....	212
<b>8. Obsah .....</b>	<b>214</b>