

BULLETIN

ČESKOSLOVENSKÉ SPEKTROSKOPICKÉ SPOLEČNOSTI PŘI ČSAV

ČÍSLO 10

LEDEN 1972



Ve smyslu oznámení publikovaného v Bulletinu ČSSS č. 8, v květnu 1971 předkládáme naší spektrální veřejnosti volný a místy zkrácený překlad publikace IUPAC: Information Bulletin - Appendices on Tentative Nomenclature, Symbols, Units and Their Usage in Spectrochemical Analysis - 1. December 1969. V překladu jsou zahrnutы opravy a doplnky jak vyplynuly z jednání názvoslovné komise IUPAC v srpnu 1970 v Dortmundu, ne však poslední úpravy ze zasedání ve Washingtonu, D.C. v červenci t.r. Názvoslovné návrhy jsou označeny jako "tentative", t.j. zkusební, zatímco.

Dokument má těchto 9 kapitol :

- I. Předmluva
- II. Všeobecná doporučení
- III. Názvy a symboly pro obecně používané fysikální veličiny
- IV. Názvy, symboly a jednotky zářivé energie
- V. Názvy a symboly popisu spektrálních přístrojů
- VI. Názvy a symboly vztahující se na analytický postup
- VII. Názvy a symboly vztahující se na analytické funkce, citlivost, mez důkazu a přesnost
- VIII. Názvy a symboly vztahující se na děje probíhající ve zdrojích záření
- IX. Fotografická fotometrie

K těmto kapitolám jsou volně připojeny dva dodatky : A - všeobecné zásady standardisace názvů a B - použití pojmu optická vodivost.

Meritum věci je obsaženo v kap. III. - IX. Z kapitoly I. a II. předkládáme jenom podstatné části. Dodatek jsme vypustili vůbec, protože obsahuje normy pro tvorbu názvů s ohledem na možnosti anglického jazyka. Tyto normy byly již několikrát publikovány na př. v Analytical Chemistry, poprvé už v r. 1952. Obsah dodatku B rovněž neuvádíme, kromě definice pojmu optická vodivost. Svým pojetím je to fysikální pojednání o pojmu optická vodivost a o jeho aplikaci a svým obsahem nezypadá do norem názvů a symbolů.

Doporučované názvy a symboly jsou v textu podtrženy.

Připomínky, návrhy a případné doplnky k tomuto názvosloví prosíme zaslat do 30. dubna 1972 předsedovi Komise pro názvosloví ČSSS.

Doc.Dr.Ing.B.Polej
předseda Komise pro názvosloví ČSSS
VŠCHT, Praha 6, Technická 1905

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

Část I.

Obecná atomová emisní spektroskopie.

I. Předmluva

Účelem tohoto dokumentu je navrhnut konsistentní soustavu názvů pro pracovníky ve spektrální analyse. Mnohé názvy byly již definovány v několika názvoslovních 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 analýsy, tkví hluboko v základním názvosloví chemie a fysiky. Přizpůsobení obecného systému specifické oblasti vyžaduje pečlivý výběr základních názvů (pojmů) a doplnění některých dalších. V některých případech se ukázalo nezbytným odchýlit se od symbolů doporučených dříve, aby se odstranilo používání těchž symbolů pro různé veličiny. I v úzce omezené oblasti může mít týž symbol různý význam. Na př. písmeno c může znamenat rychlosť světla nebo koncentraci, jak vyplývá z kontextu.

Není v intencích tohoto návrhu podat vyčerpávající soubor termínů, nýbrž soubor jenom stručný, v naději, že tak zajistíme shodu názorů na omezeném úseku.

Je ovšem několik důležitých oborů spektrální analýsy, které nejsou zastoupeny v tomto návrhu, kde je však názvoslová dohoda velice žádoucí. Na př. klasifikace a popis zdrojů záření /světla/, názvosloví v oboru atomové absorpcní, emisní a fluorescenční plamenové spektrometrie, jakož i rtg spektroskopie.

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

II. Všeobecná doporučení.

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

1. "Symboly, jednotky a názvy ve fyzice". Dokument UIP 11 (SUN 65-3). IUPAP 1965
2. "Příručka fyzikálně chemických symbolů a terminologie". J.Am.Chem.Soc. 82, 5517 (1960). IUPAC 1960. Poslední vydání viz IUPAC Information Bulletin No 32 - 1968. Překlad v češtině 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).

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

Fyzikální veličina = numerická hodnota . jednotka

Prote v rovnicích sestavených ze znaků fyzikálních veličin se jednotky nemají vyskytovat.

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 nemenné materiálové (látkové) konstanty.

"Koefficient" má být používán také pro číselné hodnoty, které se vyskytují v rovnicích, vyjadřujících úměrnost, na př. koefficient rekombinace (v angličtině jsou tato čísla vyznačena koncovkou -ity, na př. absorptivity).

"Index" má označovat veličiny, reprezentující podíl, na př. index lomu.

Doporučuje se používat "Mezinárodní soustavy jednotek" (soustavy SI, která je založena na 7 základních jednotkách) SI - jednotky pro jiné fyzikální veličiny mohou být odvozeny od těchto sedmi násobením nebo dělením bez zavádění numerických faktorů.

Tento systém je koherentní. Souhrn základních a některých odvozených jednotek je uveden v tabulce na str. 6.

Výlučné používání těchto jednotek není závazné, jestliže by bylo v praxi nepohodlné (na př. farad je jednotka příliš velká, obvykle se používá mikrofarad μF , pikofarad p F).

Ve spektroskopii je často používán angström jako jednotka vlnové délky / 1 Å = 10^{-10} m/. Je to desetinný zlomek SI jednotky délkové, 1 m. Rádová velikost jednotky angström je pohodlná při popisu atomových optických spekter a vzdáleností mezi atomy nebo molekulami. Nanometr je jednotka o řád větší, které se dává přednost v optické absorpční spektroskopii, kde popisujeme relativně široké absorpční pásky.

V rovnicích, které obsahují různé veličiny s rozdílem "délka" musíme se vyvarovat současného použití různých jednotek jako angström, 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.

Souhrn základních SI jednotek a jednotek odvozených

fyzikální veličina	název SI jednotky	symbol	definice	typ jednotky	základní
délka	metr	m	-	-	-
hmota	kilogram	kg	-	-	-
čas	sekunda	s	-	-	-
elektrický proud	ampér	A	-	-	-
termodynamická teplota	kelvin	K	-	-	-
svítivost	candela	cd	-	-	-
látkové množství	mol	mol	-	-	-
plošný úhel	radian	rad	-	dodatková	-
prostorový úhel	steradian	sr	-	-	-
síla	newton	N	kg m s ⁻²	(=Nm ⁻²)	odvozená
tlak	pascal	Pa	kg m ⁻¹ s ⁻²	-	-
energie	joul	J	kg m ² s ⁻²	-	-
výkon	watt	W	kg m ² s ⁻³	(=J s ⁻¹)	-
elektrický náboj	coulomb	C	A s	-	-
elektrické napětí	volt	V	kg m ² s ⁻³ A ⁻¹ (=J A ⁻¹ s ⁻¹)	-	-
elektrický odpor	ohm	Ω	kg m ² s ⁻³ A ⁻² (=V A ⁻¹)	-	-
elektrická vodivost	siemens	S	kg ⁻¹ m ⁻² s ³ A ² (=A V ⁻¹ =Ω ⁻¹)	-	-
elektrická kapacita	farad	F	A ² s ⁴ kg ⁻¹ m ⁻² (=A s V ⁻¹)	-	-
magnetický tok	weber	Wb	kg m ² s ⁻² A ⁻¹ (=V s)	-	-
indukčnost	henry	H	kg m ² s ⁻² A ⁻² (=V A ⁻¹ s)	-	-
magnetická indukce	tesla	T	kg s ⁻² A ⁻¹ (=V s m ⁻²)	-	-
světlený tok	lumen	lm	cd sr	-	-
osvětljení	lux	lx	cd sr m ⁻²	-	-
kmitočet	hertz	Hz	s ⁻¹	-	-

III. Názvy a symboly obecně používaných veličin
(výběr z IUPAP 1965)

1. Základní fyzikální veličiny

délka	l
hmota (hmotnost)	m
čas	t
elektrický proud	I
termodynamická teplota	T
svítivost	I _V

2. Jiné fyzikální veličiny

prostorové souřadnice	x, y, z
šířka	b
výška	h
poloměr	r
plocha	S, A
objem	V
plošný úhel	α, β, γ, δ, θ, ϕ
prostorový úhel	ω, ω _R
vlnová délka	λ
vlnočet $\sigma = \frac{1}{\lambda}$	ν, σ
perioda	T
kmitočet ($f = \frac{1}{T}$)	ν, f
rychlost	v, u
rychlost (průměrná)	v, u
rychlost světla (ve vakuu)	c, c ₀
úhlová rychlosť ($2\pi f$)	ω
tlak	p
síla	F
energie, práce	E
výkon (energie za čas)	P

* ν se užívá výlučně v molekulární spektroskopii

v spektroskopii, f v elektrotechnice

IV. Názvy, symboly a jednotky zářivé energie.

4.1 Při popisu zdrojů zářivé energie používáme veličin, názvů a symbolů, z nichž nejdůležitější jsou shrnutы v připojené tabulce (str. 9). 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, popřípadě speciálními jednotkami, jsou nadbytečné.

Poznámky k veličinám 3 - 8 :

Třeba mít na zřeteli, že základní veličina v tomto systému, tok záření Φ , se může měnit v prostoru a směru /pozorování/. Plocha S, prostorový úhel ω a objem V v definičních rovnících 3 - 8 musí být tak malé, abychom dostali pro odvozené veličiny místní hodnoty, které mají reálný smysl.

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 nesouhlasu k návrhu IUPAP 1965, který doporučuje pouze L. IUPAC 1969 uznává B jako alternativu k L. Symbol L by neměl být používán pro zář v oboru spektrochemické analýzy, protože L je symbolem pro spektrální čáru, pro orbitální kvantové číslo nebo pro indukčnost.

Poznámka k 2, 5, 6, 8 :

V případech, kdy význam termínu je jasny z kontextu, může být doplňující adjektivum "zářivý" vynecháno. Nemělo by být vynecháváno u pojmu zářivý tok a zářivá intensita /tok záření, intensita záření/.

4.2 Zářivé veličiny v tabulce uvedené, na př. Φ , B, I, J a U budou obecně funkcemi vlnové délky či vlnočtu nebo kmitočtu. Mohou záviset také na jiných proměnných (na př. teplotě) přítomných prvcích atd.

TAB. 4.1 Názvy, symboly a jednotky zářivé energie

Název	Symbol	Definice	Rozměr	SI jednotka	Praktická jednotka
1 Zářivý tok energie	Q	$Q = \int \Phi dt$	energie	J	$W \cdot s = J$
2 Zářivost	I	$I = \frac{\Phi}{\omega}$	Výkon prostorový úhel	$W \cdot sr^{-1}$	$W \cdot sr^{-1}$
3 Zář	B	$B = \frac{\Phi}{S \cdot \omega}$	Výkon prostorový úhel • plocha	$W \cdot sr^{-1} \cdot m^{-2}$	$W \cdot sr^{-1} \cdot cm^{-2}$
4 Zářivá emisivita	J	$J = \frac{\Phi}{V \cdot \omega}$	Výkon prostorový úhel • objem	$W \cdot sr^{-1} \cdot m^{-3}$	$W \cdot sr^{-1} \cdot cm^{-3}$
5 Hustota (zářivé) energie	u	$u = \frac{Q}{V}$	energie objem	$J \cdot m^{-3}$	$J \cdot cm^{-3}$
6 Ozáření	E	$E = \frac{\Phi}{S}$	výkon plocha	$W \cdot m^{-2}$	$W \cdot cm^{-2}$
7 (zářivá) exposice	H	$H = \int E \cdot dt$	výkon • čas plocha	$J \cdot m^{-2}$	$W \cdot s \cdot cm^{-2} =$ $= J \cdot cm^{-2}$

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

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 analyse popisuje vlnová délka obvykle posici ve spektru. V jiných oblastech spektrální analýzy jsou používány jako proměnné vlnočet $\tilde{\nu}$, kmitočet ν nebo perioda T. Považujeme proto za účelné podat zde přehled vztahů mezi spektrální šíří vyjádřenou různými proměnnými a mezi spektrálními zářivými veličinami, na př. Φ_λ , B_λ atd.

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

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

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

4.4 Různé zářivé veličiny vztahující se na černé těleso, hrají důležitou úlohu jako přirozené /základní/ standardy. Mohou se rozlišovat indexem b; na př. spektrální zářivost černého tělesa B_λ^b .

4.5 Působí-li záření jako "světlo" na lidské oko, měříme záření odlišným způsobem, opírajícím se nejenom o fysikální ale také o fysiologické pochody. Měření světla nazýváme fotometrií.

Protože v moderní spektrální analyse je visuální měření velmi zřídka používáno, je užitečné podat zde několik vysvětlení k pojmu fotometrie. Dříve vznikalo totiž mnoho zmatku nenáležitým používáním fotometrických termínů a jednotek při měření zářivých veličin.

a. Jednotlivým zářivým veličinám v tabulce 4.1 odpovídají analogické jednotky světelné. Používáme

těchž znaků a pro jejich rozlišení indexů : u zářivých veličin -e (energy), u světelných -v (visible). V případě, kdy měrenou veličinou je počet kvant záření, doporučuje se index q.
 b. Základní SI jednotkou je candela /cd/ pro svítivost I_v ; lumen /lm/, který odpovídá zářivé jednotce watt a je jednotkou světelného toku, je roven součinu cd . sr .
 c. Vztah mezi zářivými a světelnými veličinami byl upraven definicí t.zv. normálního oka (standardního pozorovatele). Normální adaptované oko je charakterizováno funkcí závislosti 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. Poměr mezi hodnotou K pro dané λ a K_m , tj.

$$\frac{K(\lambda)}{K_m} = V(\lambda)$$

bývá nazýván světelná výkonnost. Vztah mezi zářivým tokem Φ_v a světelným tokem Φ_v je dán rovnici:

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

Hodnoty K_m a $V(\lambda)$ jsou obsaženy v posledních publikacích mezinárodní komise pro osvětlení International Commission on Illumination (CIE).

V. Názvy a symboly pro popis spektrálních přístrojů.

5.1 Geometrické veličiny.

V tomto oddílu jsou podány názvy a znaky s ohledem na spektrograf. Příslušné změny při uvažování jiných spektrálních přístrojů jsou samozřejmé.

5.1.1 Spektrograf je konstruován s ohledem na zachycení určité celé nepřerušované oblasti spektra na fotografickou desku.

Je-li místo fotografické desky užito zařízení k měření lokálních intenzit ve spektru, přístroj se označuje jako spektrometr.

Je-li ohnisková plocha zakryta s vyjímkou jediné štěrbiny, přístroj se nazývá monochromátor. Přístroje s více výstupními štěrbinami v ohniskové ploše a propouštějící v několika spektrálních šířích se nazývají polychromátory.

5.1.2 Světlo /záření/ vstupuje do spektrografového štěrbinou, o šířce s a výšce h .

5.1.3 Světlo prochází kolimační čočkou, která má vstupní otvor o průměru D , nebo vstupní otvor má pravouhlý světlý průřez plochy S o šířce D_s (paralelní k šířce štěrbiny) a výšce D_h . Účinný průřez pro vstupní otvor jiného tvaru než kruhového o ploše $S(D_{eff})$ je dán výrazy :

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

5.1.4 Ohnisková délka kolimační čočky je f a lámost 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 svažky paprsků různé vlnové délky zaostřuje do obrazu vstupní štěrbiny na různá místa fotografické desky podél ohniskové plochy.

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

5.1.7 Konstruktéři optických přístrojů rozlišují čárkováním veličiny v obrazovém prostoru od veličin jím odpovídajícím v předmětovém prostoru. Toto pravidlo zachováváme i zde. Odtud f' u kamerového objektivu v předchozím odstavci. U monochromátoru na př. označujeme šířku výstupní štěrbiny s' a výšku h'.

5.1.8 Svažek paprsků procházející přístrojem má šířku W , případně lze rozlišovat W_s a W_h .

5.1.9 Dispersní soustavou může být hranol nebo několik hranolů. Celkovou efektivní délku základen všech hranolů označujeme b . Tato efektivní základna je rovna rozdílu druh

dvou krajních paprsků uvnitř hranolu, z nichž jeden prochází blízko základen a druhý blízko vrcholu.

Dispersním systémem může být také mřížka. Celkový počet rysek označujeme N_r , počet rysek na jednotku délky n_r . Vykažují-li rysky úhel odlesku (blaze-angle) tj. úhel mezi odrážející stěnou rysky a plochou mřížky, dostaneme mřížku s odleskem (s blaze-efektem), která soustředuje 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 šíři svažku ve vlnových délkách, značíme ji $\Delta\lambda$. Pro pološítku spektrální čáry (šířka spektrální čáry odpovídající polovině intenzity maxima) v daném spektru získaném spektrálním přístrojem užijeme znaku $\delta\lambda$. Vlastní šířku čáry, jak bychom ji získali v přístroji s velmi značnou rozlišovací schopností, můžeme označit $\sigma_L\lambda$. 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 pohybem) je značena $\delta_o\lambda$.

Rozlišovací schopnost R_o (teoretická) spektrálního přístroje je definována vztahem

$$R_o = \frac{\lambda}{\delta_o\lambda}$$

Často nemůže být této rozlišovací schopnosti v praxi dosaženo (tj. $\delta_L\lambda > \delta_o\lambda$) pro vady zobrazení, konečnou šířku štěrbiny atd. V těchto případech (praktická) rozlišovací schopnost je definována vztahem

$$R = \frac{\lambda}{\delta\lambda}$$

5.2.3 Disperze $dz/d\lambda$ má různý význam podle toho, co rozumíme pod veličinou z . Značí-li z index lomu n , dostaneme disperzi materiálu $dn/d\lambda$. $d\varphi/d\lambda$ je úhlová disperze, $dx/d\lambda$ je lineární disperze, kde x značí vzdálenost čar ve spektru.

5.2.4 Častěji se užívá reciproká hodnota lineární disperse $d\lambda / dx$, jejíž rozměr je $[\text{\AA} \cdot \text{mm}^{-1}]$.

5.2.5 Reciproká lineární disperse každého spektrografu, u něhož minimální dosažitelná šířka čáry je určena ohýbem, je dána vztahem :

$$\frac{d\lambda}{dx} = \frac{W'}{R_0 \cdot f'}$$

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 tok záření vstupující do soustavy, potom ony tři veličiny jsou dány vztahy :

$$\text{transmisní faktor } \tau = \frac{\Phi_{tr}}{\Phi_o}$$

$$\text{reflexní faktor } \varphi = \frac{\Phi_r}{\Phi_o}$$

$$\text{absorpční faktor } \alpha = \frac{\Phi_a}{\Phi_o}$$

5.3.2 Málo známá, ale užitečná veličina je optická vodivost G^+ , která popisuje geometrické omezení toku záření (svazku paprsků) vstupní a výstupní aparaturou přístroje a jejich vzdálenosti. Je definována vztahem : $\Phi = B \cdot G \cdot \tau$, tj. tok záření přístrojem Φ je dán součinem záře zdroje B , optické vodivosti G a transmisního faktoru τ . G má rozměr plocha . prostorový úhel.

⁺/ Poznámka překl. : veličina byla zavedena Hansenem pod názvem Lichtleitwert, resp. geometrischer Fluss. Od tuz symbol G a anglický název optical conductance.

VI. Názvy a symboly vztahující se na analytický postup.

6.1 Kvalitativní názvy vztahující se na vzorek

6.1.1 Z daného materiálu se odebere vzorek, který se podrobí analyse. Část vzorku se spotřebuje, zůstává zbytek relativní množství závisejí na materiálu a na metodě. Materiál má určité složení, obsahuje určitý počet složek. Hodnoty změřené při analyse, vztahující se na jednotlivé složky, mohou být rozlišovány indexy nebo znaky prvků.

6.1.2 Jestliže jedna ze složek převažuje, označuje se jako hlavní složka. Toto označení je třeba rozlišovat od popisu celkového charakteru vzorku, na př. žula, organická tkáň, vodný roztok a pod., což je tzv. základ /baze/.

Obsahuje-li vzorek větší počet složek, hovoříme o osnově vzorku. Souhrn vlivů, kterými působí jednotlivé složky vzorku na měřenou hodnotu analysovaného prvku, označujeme jako vliv osnovy (matrix efekt).

6.2 Kvantitativní názvy vztahující se na vzorek.

6.2.1 Množství látky jako výsledek analýzy se označuje q^+ / a jednotky, ve kterých je měřeno, musí být explicitně uvedeny (tj. g, mg, μ g). Koncentrace je značena symbolem c. Ať se definuje na základě váhy objemu, počtu častic nebo jiným způsobem, jednotky musí být výslově udány. Pro tuhé látky může být pro označení velmi nízkých koncentrací užito značení ppm (parts per milion) podle váhy. Toto označení je bezobsažné, jestliže celek, na nějž se část vztahuje, není výslově určen. Proto nutno dát přednost značení $\mu\text{g/g}$, $\mu\text{g/ml}$ a pod. Výraz parts per billion /ppb/ třeba zahrhnout pro dvojsmyslnost slova "billion".

6.2.2 Koncentrace se obvykle vztahuje na vzorek jako na celek. Poměr koncentrace některého z prvků ke koncentraci

⁺/ Symbolu q je zde použito pro výsledek analýzy. Množství látky se obecně podle IUPAC 1969 značí n.

jiného prvků, jehož koncentrace je obvykle velká, se nazývá koncentrační poměr ($x : y$) a značí se symbolem c_r . Ve spektrochemické analýze je obvykle koncentrace srovnávacího prvku R ve jmenovateli, kdežto koncentrace prvku určovaného X v čitateli.

Srovnávacím prvkem může být podstatná složka vzorku nebo může být k tomuto účelu úmyslně ke vzorku přidán. Je-li užito koncentračního poměru, obě koncentrace musí být vyjádřeny ve stejných jednotkách.

6.3 Názvy vztahující se na analytický postup.

6.3.1 Fyzikální veličina, která je používána v emisní spektrální analýze jako charakteristika míra určované koncentrace, se označuje jako intensita. Intensita je jedním z nejčastěji používaných slov ve spektroskopii a ve spektrochemické analýze. Hovoříme o intensitě spektrální čáry, pozadí, absorpčního pásu nebo svažku paprsků. Intensita je obecně užitečné slovo, ale bez přesně definovaného vědeckého významu a proto přestupkem proti názvoslovnému vědeckému svědomí. Užívání terminu intensita musí být učiněno přípustným, aniž by byla obětována jeho všeobecnost. To je podstatou těchto úvah :

Účelem jakékoli spektrochemické analýzy je určit koncentraci c nebo množství q látky na základě měření. Fyzikální veličina, která je odvozena z pokusu (na př. údaj galvanometru) se vztahuje na zářivou veličinu. Ve fotografických měřeních obyčejně na exponaci H, ve fotoelektrických měřeních na zářivou energii Q. V praxi je obvykle lhostejně, která zářivá veličina byla skutečně měřena. Také je zbytečné vztahovat měřenou veličinu na konkrétní míru zářivé emise zdroje (zář nebo zářivou intensitu). Blíže nedefinovaný výraz intensita může být proto použit pro vyjádření "relativní síly spektrální čáry". Záměna se zářivou intensitou, rovněž značenou symbolem I, je nepravděpodobná, význam je obvykle zřejmý z kontextu. Intensita spektrální čáry nebo pozadí ve spektru je tedy relativní vyjádření vztahené na zářivou veličinu měřenou receptorem. Takto vyjádřená intensita má rozdíl jedna.

Relativní povaha "intensity" je zřejmá, použijeme-li vnitřní vztahové čáry. Náhodné změny ve fyzikálních podmínkách

pokusu (zejména ve zdroji záření) mají malý vliv, neboť měříme intenzitu čáry určovaného prvků I_x vztahenou na intenzitu I_R vhodně zvoleného srovnávacího prvků. V ideálním případě mají obě čáry reagovat na změnu experimentálních podmínek stejně a stejnou mírou (Gerlachovy homologické čáry, homologický pář).

6.3.2 Je-li analytická funkce (viz 7.1) vyjádřena graficky v oboustranně logaritmických souřadnicích a zavedeme-li koncentrační poměr, dostaneme obvykle přímku :

$$\log c_r = \gamma \cdot \log \frac{I_X}{I_R} + \log c_o$$

která odpovídá Lomakinově - Scheibeho rovnici :

$$c_r = c_o \cdot \left(\frac{I_X}{I_R} \right)^\gamma$$

V této rovnici c_o bývá označováno jako koncentrační index. Sklon přímky bývá blízký jedné.

6.3.3 Kromě spektrální čáry je na témže místě ve spektru přítomno ještě záření, které nepochází od specifického přechodu elektronu vytvářejícího spektrální čáru. Toto záření pochází jednak od kontinua, jednak od molekulárních pásů s nerozlišenou strukturou a nazýváme je pozadí.

Při fotografickém zářením spektra je třeba rozlišovat toto pozadí od závoje desky, rovnomořného zešednutí desky způsobeného vyvolávacím procesem, stárnutím a pod. Veličiny týkající se čar odlišujeme od těchž veličin týkajících se pozadí písmeny L a U (L - Line, Linie, U - Untergrund. Symbol B je vyhrazen pro září).

6.3.4 Kromě pozadí mohou rušit měření intenzity požadované čáry ostatní blízké čáry, které nazýváme interferující čáry (rušící). Náhodný souhlas posice dvou čar různých prvků ve spektru označujeme jako koincidenci.

6.3.5 Jiným druhem nežádoucího záření je rozptýlené záření (rozptýlené světlo). Je to záření, které dopadne na receptor, ale neubírá se ve spektrálním přístroji zamýšlenou regulérní cestou.

VII. Názvy a symboly vztahující se na analytické křivky, citlivost, mez důkazu a přesnost.

7.1 Analytická funkce.

V analytické chemii obecně a tedy i ve spektrochemické analytice, analytický postup nedává přímou odpověď na analytickou otázku; poskytuje změřené hodnoty "indikujících veličin" (váha, objem, absorbance, intensita spektrální čáry atd.).

Tyto míry musí být interpretovány a vyhodnoceny, abychom získali konečný analytický výsledek. Hledaný vztah mezi mírou x (případně více: $x, y, z \dots$) a koncentrací c se nazývá analytická funkce postupu symbol: $c = f(x)$. Takováto funkce vždy mezi mírou a koncentrací existuje; je neoddělitelnou částí analytického postupu. (Tato skutečnost se často přehlíží, zvláště v případech, že se funkce redukuje na stehiometrický přeponočitávací faktor.)

Analytická funkce se stanovuje (nebo potvrzuje) řadou kalibračních měření pomocí vzorků o známém složení (srovnavací vzorky). Kalibrační proces udává v prvním stupni hodnoty míry x odpovídajícím údajům koncentrace v jednotlivých srovnávacích vzorcích. Tato funkce $x = g(c)$ se nazývá kalibrační funkce; její grafické vyjádření kalibrační křivka. Analytická funkce $c = f(x)$, která se používá k vyhodnocování analytických měření je inversní k funkci kalibrační. Graf analytické funkce je analytická křivka⁺; (rozlišování mezi analytickou a kalibrační funkcí se může zdát zbytečné. Je skutečně triviální v případě stanovení jediné složky, je však velmi důležité pro vícесložkové analýzy, když míry jednotlivých složek jsou zájemně závislé v důsledku různých interferencí).

7.2 Citlivost.

Pod citlivostí analytického postupu rozumíme první derivaci kalibrační funkce podle koncentrace

⁺/ Výraz "pracovní křivka" nebo "kalibrační (cejchovní) křivka" místo analytická křivka se nedoporučuje.

$$\frac{dx}{dc} = \frac{dg(c)}{dc}$$

(t.j. "směrnicí" kalibrační křivky). Vzhledem k analytické křivce $c = f(x)$ je to reciproká hodnota první derivace analytické funkce

$$\left(\frac{df(x)}{dx} \right)^{-1}$$

Tato vědecká definice je ve shodě s obecným užíváním slova citlivost. Všeobecně nazýváme analytickou metodu "citlivou", jestliže malá změna koncentrace vyvolá velkou změnu míry x (ve spektrochemické analytice intenzity spektrální čáry I). Je třeba poznámenat, že citlivost je funkci koncentrace; pouze tehdy, je-li kalibrační funkce lineární, je citlivost konstantní. Jednotka, ve které je citlivost měřena, je poměrem mezi jednotkami měřené veličiny a jednotkami koncentrace.

Je důležité zdůraznit, že:

a/ Pojmu "citlivost" může být použito v celém rozsahu koncentrace. Není nikterak omezena na rozsah nízkých koncentrací.

b/ Citlivost není nikdy koncentrace (na př. v atomové absorpční spektroskopii byl často používán pojem "citlivost" pro vyjádření koncentrace vyvolávající 1% absorpcí).

c/ Citlivost analytického postupu není naprosto synonymem meze postřehu (meze důkazu) téhož postupu. Mez postřehu je určitá koncentrace, definovaná na základě statistických úvah. Výraz "citlivost postřehu" nelze naprosto schválit.

7.3 Mez postřehu (důkazu).

Numerická hodnota meze postřehu je kvantitativní odpovědí na otázku jaká je nejmenší koncentrace c (nebo množství látky q), která může být zaznamenána při zvoleném stupni jistoty (na dané hladině spolehlivosti) určitým úplným analytickým postupem. Odpovědí na tuto otázku je údaj charakteristický pro daný postup a vyjadřující jeho analytické možnosti.

Všeobecně použitelná definice meze postřehu musí být založena na matematicko-statistickém zpracování "poměru signálu k šumu".

Při velmi nízkých koncentracích je nejisté, je-li pozorovaná hodnota měřené veličiny vyvolána přítomností určovanej látky, nebo náhodnými poruchami, které mohou způsobovat nečistoty v reagenciích, ztráty rozprášením nebo absorpcí, chyby vážení, chyby titrační, kolísání teploty ve zdrojích, sekundární reakce, termický šum v zesilovačích, chyby odečítání a znečištění. Všechna tato náhodná kolísání jsou zahrnuta pod pojmem "analytického šumu". Rozsah kolísání (fluktuací) a jejich vliv na měřenou veličinu může být zpracován jenom na základě statistických představ.

V praxi můžeme určit velikost kolísání každého analytického postupu provedním dostatečného počtu /nejméně 20/ "slepých analys" a statistickým zpracováním změrených hodnot x_{bl} . Vypočítá se průměrná hodnota \bar{x}_{bl} a standardní odchylka s_{bl} .^{+/}

Každá serie analys slepých vzorků musí být plánována tak, aby všechny rušivé děje vyvolané analytickým postupem se mohly plně uplatnit (pozor na idealisované analysy!).

Rozhodujícím kriteriem zda pozorovaná hodnota může být přijata jako pravá nebo má-li být odvržena pro podezření, že jde jenom o náhodnou velkou hodnotu slepého pokusu, je dáno rovnicí :

$$x \geq \bar{x}_{bl} + 3 \cdot s_{bl}$$

Z této rovnice můžeme odvodit vztah pro míru x , na mezi důkazu :

$$x = \bar{x}_{bl} + 3 \cdot s_{bl}$$

Z analytické funkce $c = f(x)$ plyne pro koncentraci na mezi postřehu $c = f(x)$. To je tedy nejmenší koncentrace dosažitelná určitým analytickým postupem.

Faktor 3 ve výše uvedené rovnici by měl zaručovat 99,86 %ní hladinu věrohodnosti. Při nízkých koncentracích však nelze předpokládat normální Gaussovo rozdělení. Je nutno vzít v úvahu i širší nebo asymetrické rozdělení. Navíc hodnoty \bar{x}_{bl} a s_{bl} jsou pouze odhady určené z omezeného počtu členů série pokusů. To vyvolává dodatečnou nejistotu, takže měřená míra x

^{+/} / poznámka překladatele : v textu jde o odhad standardní odchylky, kterou značíme σ_{bl} .

blízká x může být nesprávně přijata nebo zavržena dokonce i v případě normálního rozdělení míry. Hladina věrohodnosti 99,86 % odpovídající faktoru 3 může být jen zřídka realizována. Hodnota okolo 90 % je realističtější a obráží zkušenosti s různými druhy analýzy. Faktor 3 byl tedy zvolen přiměřeně a hladina věrohodnosti 90 % odpovídá tomu, co analytik očekává.

7.4 Přesnost.

Přesnost může být charakterizována několika způsoby. Obvyklý a doporučený je popis odhadem relativní standardní odchylky s_r , který je definován jako poměr odhadu standardní odchylky s a průměrné (střední) hodnoty \bar{x} (přesné definice těchto pojmu viz IUPAC Information-Bulletin, No. 26, August 1966).

7.5 Poznámky k názvosloví.

a/ Obvyklý numerický popis "přesnosti" hodnotou relativní standardní odchylky σ_{rel} má tu nevýhodu, že velká přesnost je charakterizována malou číselnou hodnotou. Tuto nesnáz můžeme obejít exaktní definicí přesnosti Γ jako reciproké hodnoty odhadu relativní standardní odchylky :

$$\Gamma = \frac{1}{s_r} = \frac{\bar{x}}{s}$$

b/ Výraz "mez postřehu" byl zaveden s ohledem na analytický úkol. Abychom v tomto smyslu charakterisovali analytický postup hovoříme o jeho postřehové schopnosti ^{+/}

^{+/} / poznámka překladatele : v originále "power of detection" je anglický ekvivalent původního Kaiserova "Nachweisvermögen". Volit pro tento pojem český termín je dosti nesnadné. Navrženy byly na př. "důkazuschopnost", "dokazatelnost" a pod. Je-li v češtině ekvivalent pro Sehvermögen zrak, bylo by možno pro Nachweisvermögen volit "postřeh" nebo "postřeh metody. Bylo by to sice jednoduché vyjádření, ale nezvyklé. Snad z připomínek vyplynou ještě jiné možnosti.

VIII. Názvy a symboly vztahující se na základní děje ve zdrojích záření.

8.1 Intensity spektrálních čar vysílaných zdrojem závisí na základních vlastnostech atomů, molekul a ostatních přítomných častic, na jejich koncentraci a na fyzikálních poměrech panujících ve zdroji. Názvy a symboly musí tvořit vhodnou a jednoduchou soustavu pro jednoznačné vyjádření těchto vlastností, koncentrací a fyzikálních stavů, jejíž rozsah by byl pro analytické účely postačující.

Tehdy a jen tehdy lze značit druh častic znaky prvků v závorkách, jestliže jsou částice různého druhu přítomny současně. Na př. hmotové číslo hoříku by se značilo A (Mg).

Elektrický náboj častic lze rozlišit indexy o, +, 2+, ... pro neutrální částice, jednou ionizované, dvakrát ionizované atd. (odpovídajícím způsobem pro částice nabité záporně). Symboly vztahující se na elektron mají index e, na př. N_e značí počet elektronů, p_e tlak elektronů atd. Symbol e sám o sobě představuje elektron. V rovnících rovnovážných stavů, kde by symbol e mohl být zaměněn se základem přirozených logaritmů, doporučuje se, abychom se vyvarovali záměny, použít pro expotenční funkci symbol "exp".

8.2 Fyzikální konstanty a vlastnosti častic.

Avogadrova konstanta	N_A , L
Boltzmannova konstanta	k
Planckova konstanta	h
plynová konstanta	R
Rydbergrova konstanta	R
hmota atomu	m
atomová váha /M = 12 pro uhlík ^{12}C /	M
hmota atomu prvku X	m/X , m_X
atomová váha prvku X	M/X , M_X
Elementární náboj	e
hmota elektronu	m_e

8.3 Názvy a symboly pro měřitelné veličiny

počet častic	N
počet častic druhu X	N/X , N_X
hustota častic (počet na jednotku objemu)	n
hustota častic ve stavu q	n_q
hustota častic v základním stavu	n_o
hustota volných atomů /M/	n_a , n_M
hustota volných iontů /M+/	n_i , n_{M^+}
pozn. : je-li třeba rozlišit různé druhy častic lze použít značení n/M , n/M^+ , atp. Jsou-li explicitně uvedeny jednotky, lze použít i značení M, M^+ , MX atp.	
celková hustota prvku v různých formách /atom, ion, molekula/ v plynném stavu	n_t
celková hustota prvku X v různých formách v plynném stavu	$/N_t/X$, X_t
hustota elektronů	n_e
tlak plynu	p
celkový tlak plynné směsi	p_t
parciální tlak častic X	P_X , p/X
excitační (budicí) energie	E _{exc}
ionisační energie	E _i
excitační (budicí) potenciál	V _{exc}
ionisační potenciál	V _i
disociační energie (minimální energie potřebná k disociaci molekuly nebo molu látky při 0 K v plynném stavu)	
statistická váha stavu q	E_{dis} , D_o
statistická váha základního stavu	g_q
statistická váha stavu q částice X	g_o
partiční funkce	$g_q(X)$, $(g_q)_X$
partiční funkce částice X	Z, Q
přechodová pravděpodobnost spontánní emise při přechodu ze stavu q do stavu p	$Z(X)$, Z_X
přechodová pravděpodobnost absorpčního přechodu ze stavu p do stavu q	A _{qp}
disociovaný podíl (souboru častic)	B _{pq}
$M^- / M^+ / MX$	β_d

ionisovaný podíl $M^+ / M + M^+$	β_i
disociační konstanta částic MX při teplotě T	$K_d, K_d(T)$
$n_{MX}^{n_a}/n_{MX}$	
ionisační konstanta prvku M při teplotě T	$K_i, K_i(T)$
$n_i n_e/n_a$	
kmitočet spektrální čáry vyvolané přechodem ze stavu q do stavu p	ν_{qp}
"intensita" spektrální čáry vyvolané přechodem ze stavu q do stavu p	I_{qp}
thermodynamická teplota	T

8.4 Přepočítávací faktory.

V úvahách o buzení částic ve zdrojích záření hrají důležitou úlohu určité hodnoty energie. Protože se v běžném hovoru s odpovídajícími pojmy nesprávně zachází, třeba o věci obširně pojednat. Aby byla částice přivedena do vzbuzeného (excitovaného) stavu (nebo na vyšší hladinu energie), je třeba jí dodat jistou energii. Tato energie se nazývá budící (excitační) a značí se symbolem E_{exc} . Příslušná jednotka SI je joule.

Pro snazší výpočet vlnových délek jsou často hladiny energie částic uváděny jako (spektrální) termý T, v jednotkách cm^{-1} . Odpovídající energii v joulech dostaneme vynásobením číselné hodnoty v cm^{-1} číselnou hodnotou $10^2 \cdot h \cdot c$ v $\text{kg} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-2}$, tzn. faktorem přibližně $2 \cdot 10^{-23}$.

S podobnými poměry se setkáváme při buzení srážkami s elektrony. Kinetická energie, kterou získá elektron v elektrickém poli, je dána součinem náboje elektronu a rozdílu potenciálů, kterým elektron proběhne. Protože náboj elektronu je konstantní, může být kinetická energie elektronu charakterizována údajem rozdílu potenciálů ve voltech. S ohledem na budící pochody je tento rozdíl potenciálů nazýván budícím potenciálem V_{exc} a měří se ve voltech. Pro odpovídající energii byla zavedena jednotka elektron-volt, eV. Je číselně rovna rozdílu potenciálů. Jako jednotka je nekohernentní se soustavou SI. 1 eV je velmi přibližně roven $1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$.

Energii právě postačující k uvolnění elektronu z částice nazýváme ionisační energií E_i a analogicky hovoríme o ionisačním potenciálu V_i . Ionisace může probíhat postupně,

takže hovoříme o prvním, druhém atd. ionisačním potenciálu.

Užívání elektronvoltu jako jednotky energie se v materiálech IUPAC nedoporučuje, i když excitační potenciál udaný ve voltech zapadá do soustavy SI.

8.5 Názvy často se vyskytujících elektrických veličin.

Elektrické množství	Q
Potenciál	V
Rozdíl potenciálů (napětí)	U t.j. U = I . R
Elektrický proud	I
Kapacita	C
Odpor (resistance)	R
(vlastní) indukčnost	L
vzájemná indukčnost	M, $L_1 L_2$
jalový odpór (reaktance)	X
vazební koeficient	k
intensita elektrického pole	E
proudová hustota	J
práce	P

8.6 Speciální výrazy.

8.6.1 Spektrální čáry. Tento název je odvozen z vnějšího vzhledu atomového (optického) spektra, pořízeného spektrálním přístrojem malé rozlišovací schopnosti. Jednotlivé čáry jsou monochromatické obrazy vstupní štěrbiny. Tento původ spektrálních čar byl dříve ve spektroskopii nejasný; v současné době se výrazu spektrální čára používá k popisu velmi úzkých frekvenčních pásem elektromagnetického záření vysílaných při elektronových přechodech v atomech. Má-li atom úplný elektronový obal, přechod vede k atomové čáře. Tento typ čar je značen symbolem prvku doprovázeným římskou I. Je-li atomový elektronový obal ochuzen o jeden nebo více elektronů, přechod vede k iontové čáře. K rozlišení stupně ionisace označujeme typ čáry symbolem prvku s připojenou římskou číslicí, jejíž numerická hodnota je o jednotku větší než počet nepřítomných elektronů. Tedy na př. Al III značí čáru vyslanou dvakrát ionisova-

nými atomy hliníku, Mg II čáru vyslanou jednou ionisovanými atomy hořčíku, Na I atomovou čáru sodíku atd. Výrazů "oblouková" příp. "jiskrová" čára, které nedovolují popsané rozlišení, se nemá užívat.

8.6.2 Samoabsorpce je jev, který je vyvolán absorpcí záření atomy nebo molekulami téhož druhu, které záření vysírají ve zdroji konečné tloušťky. Absorbovaná energie je nejčastěji rozptýlena přenosem energie srážkami nebo emisí záření též nebo změněné frekvence. V důsledku toho intensita spektrální čáry (nebo čarové složky pásu) vysílané zdrojem (oblouk, jiskra, výbojky) může být menší než by byla intensita též čáry vysílané optický tenkým zdrojem za předpokladu, že v obou zdrojích je stejný počet zářících atomů. Samoabsorpce může probíhat do jistého stupně ve všech emitujících zdrojích ať jsou homogenní nebo ne.

8.6.3 Samozvrat (obrácení spektrální čáry), popisuje vliv samoabsorpce na profil čáry vyzařované ve zdrojích, které nejsou homogenní ani pokud se týká teploty, ani budicích podmínek ve směru pozorování. Projeví se poklesem intensity při vlnové délce středu čáry. V krajních případech se střed čáry tak zeslabí, že zůstanou prakticky pouze obě křídla čáry, napodobující dvě samostatné difusní čáry.

8.6.4 Křivka závislosti intensity na čase. Ve spektrochemické analýze je velmi důležité studium časových změn intensity spektrální čáry. Je-li účelem sledovat vypařování a buzení vzorku ve spektrochemické analýze zejména pak pro volbu optimální expozice, nazýváme grafické vyjádření závislosti intensity na čase "křivkou závislosti intensity na čase". Doba při takovém studiu sledovaná se může pohybovat v časovém intervalu od desítek sekund do několika minut. Časový úsek vybraný pro exposici označujeme jako exponiční dobu. Případný časový úsek na počátku budicího cyklu, po který neexponujeme, nazýváme u jiskrových zdrojů předjiskrovací u obloukových předpalovací dobou, nebo jiným podobným výrazem. Sledujeme-li časový rozvoj intensitního záznamu po dobu řádově milisekundy nebo mikrosekundy, abychom vysetřili fyzikální podmínky buzení ve zdroji, hovoříme o spektroskopii s časovým rozvojem resp. o časově rozvinutých spektrech.

8.7 Třídění spektrochemických příměsí.

8.7.1 Příměsi jsou látky přidávané ke vzorkům za různým účelem. Pro tyto látky existuje řada označení, která vznikla spíše historicky než systematicky. Následující schema je pokusem vytvořit systém kde by sám název naznačoval funkci příměsi.

8.7.2 Spektrochemické tlumiče (pufry) se přidávají ke vzorkům i srovávacím vzorkům, aby se snížil vliv proměnlivé koncentrace interferujících složek na míru (intensitu čáry) stanovovaného prvku.

8.7.3 Ředitlo je látka přidávaná ke vzorku hlavně proto, abychom zvětšením celkového množství usnadnili manipulaci. Tento přídavek může být i jinak na prospěch, na př. potlačením nežádoucího vlivu složení původního vzorku (viz 6.1.2 vliv osnovy vzorku).

8.7.4 Látka přidávaná ke vzorku, aby se zvětšila jeho těkavost nebo těkavost některé jeho složky, je příměs zvyšující těkavost⁺. Je-li podávána pro opačný účinek, hovoříme o příměsi snižující těkavost. Příklady pro první typ : AlF_3 nebo NaF pro uran, bor nebo křemík. Typická příměs snižující těkavost je uhlík při analýze wolframu nebo boru, který podporuje tvorbu netěkavých karbidů.

8.7.5 Spektrochemický nosič je příměs, která tvorbou plynu (par) napomáhá přenosu vzorku do budící zony zdroje, na př. ve vzduchu uhlík tvorbou CO_2 . Je-li vývin plynu (par) zvláště silný, takže částečky vzorku jsou strhávány do výboje, příměs lze označit jako dmýchač (na př. chlorid amonný).

⁺/ Pozn. překladatele : originální výraz volatilizer resp. devolatilizer nelze přeložit jedním slovem; snad by bylo možno uvažovat i o termínu zplyňovač v analogii s karburátorem spalovacího motoru.

IX. Fotografické měření intenzity (fotografická fotometrie).

9.1 Úvod.

Fotografická fotometrie hraje významnou úlohu ve spektrografii a ve spektrochemické analýze. Je dáná velkou informační kapacitou fotografické citlivé vrstvy, která v jedné expozici reprodukuje rozsáhlý (obsáhlý) obraz spektra. Ve spektrogramu jsou zachyceny nejenom analytické spektrální čáry, ale i mnohé další charakteristické rysy spektra.

Postup měření ve spektrochemické analýze je poměrně jednoduchý : Porovnávají se intenzity čar v jednom spektru (nebo v malém počtu spekter), kde fyzikální podmínky buzení jsou známy a mohou být zachovány konstantní.

9.2 Nástin postupu měření.

9.2.1 Cílem fotografické fotometrie, jak je používána ve spektrochemické analýze, je určení poměrných intensit spektrálních čar. /Symbol I a v případě logaritmického vyjádření $Y = \log I/$

9.2.2 Fyzikální veličina, která v expoziční době vyvolá měřitelnou změnu ve fotografické citlivé vrstvě (deskách, filmu) je (zářivá) exposice H. Obvykle předpokládáme, že H je úměrné intenzitě, takže v největším počtu případů není nutné vyjadřovat H explicitně. Tento krok je mělký zahrnut do kalibrace fotografické citlivé vrstvy.

9.2.3 Exposice se projeví vyloučením stříbra ve vyvolané citlivé vrstvě. Mírou této reakce je (fotografická) transmitance T_p změřena na příslušném místě desky. Optický přístroj sloužící ke změření transmitance se obecně nazývá mikrofotometr. Tento název je poněkud nevhodný, ale není dvojznačný a je tak rozšířen, že může být přijat. Naproti tomu by se nemělo pro takovýto přístroj užívat název densitometr.

9.2.4 Transmitance T_p je pouze pomocnou a zprostředkovující veličinou, jejíž význam není nezávislý na podmírkách měření. (To je naznačeno indexem p, vztahujícím transmitanci na fotografickou desku.) Numerická hodnota transmitance T_p nezávisí jenom na expozici, na vlastnostech citlivé vrstvy a na vyvo-

lávacím postupu, ale i na uspořádání měřicího přístroje (na př. na prostorovém úhlu otevření svazku paprsků, který prochází měřenou deskou). Není nutné definovat obecné standardní podmínky pro měření T_p . Je jenom nutné, aby v serii měření, jejichž výsledky mají být vzájemně porovnávány, byly zachovány konstantní podmínky měření.

9.3 Matematické zpracování změřených hodnot T_p (transformace).

9.3.1 Exposice obecně souvisí složitým vztahem s výslednou fotografickou transmitancí T_p , což činí další početní zpracování nepohodlným. Je tedy výhodné 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 logaritem exposice H (nebo místo toho logaritem intenzity I spektrální čáry). Žádná matematická transformace nemůže však vylepšit špatně změřená fotometrická data.

9.3.2 Vztah mezi logaritem intenzity I a fotografickým parametrem P je dán kalibrační funkcí fotografické citlivé vrstvy (emulze) nebo v grafickém podání kalibrační křivkou citlivé vrstvy (emulze).

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

$$P = \gamma_p \cdot \log \frac{I}{I_0}$$

$$\text{nebo } P = \gamma_p (Y - Y_0), \text{ kde } Y = \log I$$

γ_p je směrnice kalibrační křivky emulze. Index P může být ponechán, je-li zřejmé pro jaký parametr platí.

I_0 a Y_0 odpovídají hodnotě exposice, pro niž $P = 0$.

9.3.4 Speciální třídu transformací T_p na P, které vedou k přibližně přímkovým kalibračním křivkám emulze, dostaneme zobecněním Bakerovy-Sampsonovy-Seidelovy transformace /viz i 9.3.6/

$$P = \kappa \log /1 - T_p/ - \log T_p$$

Vhodnou volbou transformační konstanty χ 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 charakterisována třemi čísly, a to χ , 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 rovnice jedna z konstant zdánlivě vymizet, na př. γ_p , je-li zvoleno rovno 1.

9.3.5 Vhodnou kalibraci můžeme pořídit různými metodami, na př. graficky 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 určení intensitního poměru na ní nezávisí, pokud zvolený postup provedeme správně. Proto je navrženo používat symbolu P pro každý fotografický parametr, který vede ke "kalibrační křivce citlivé vrstvy (emulze)" přibližně přímkové. Je-li nutno, může se druh transformace vyjádřit v kontextu. Tolik diskutujeme-li přednosti různých transformací, můžeme použít vhodných rozdílných symbolů. Pro fotografické parametry a pro odpovídající transformace, které linearisují kalibrační křivky, byly použity mnohé odlišné symboly, na př. S, D, W, P, T, L, I, K, A, atd. Doporučuje se proto používat výhradně symbol P.

9.3.6 Historická poznámka.

První transformací, která sloužila k napřímení kalibrační křivky, i když ne v oblasti malých intensit, 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 9.3.4 s transformační konstantou

$\chi = 0$. V anglosaské literatuře je zčernání často vyjadřováno

termínem "optická hustota (optical density)" D, což může vést k nedorozumění, zvláště, je-li vynecháno slůvko "optická". Ve spektrochemické analyse je třeba termín "optická hustota" zamítnout, právě tak jako užívání termínu "H. a D. křivka" pro kalibrační křivku citlivé vrstvy.

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

$$P = \log\left(\frac{1}{T_p} - 1\right) = \log(1 - T_p) - \log T_p$$

Je to táž rovnice jako v 9.3.4, je-li $\chi = 1$. Tato transformace byla znova objevena Seidelem v r. 1936 a postupně stále více používána ve spektrochemické analyse. Později byl navržen a prozkoumán větší počet transformací.

9.4 Praktická kalibrace fotografické citlivé vrstvy.

9.4.1 Praktická kalibrace citlivé vrstvy je založena na fotometrickém proměření t.zv. intensitních značek (značeno indexem m), které byly vyvolány expozicemi o stejně expoziční době a o známém poměru intensit. Intensitní známky se pořizují pomocí zařízení umožňujícího intensitní kalibraci, na př. stupňový šedý filtr se známým poměrem transmise jednotlivých stupňů :

$$T_m = \frac{I_{m,1}}{I_{m,2}}$$

Také může být použito páru spektrálních čar, jejichž poměr intensit za stanovených podmínek je znám.

9.4.2 Kalibrační postup je jednoduchý, jestliže je určován poměr intensit dvou spektrálních čar, jejichž vlnové délky jsou blízké /kvasinochromatická = homochromatická fotometrie/ a jestliže se použije fotografického parametru P, skytajícího lineární kalibrační křivku citlivé vrstvy. V tomto případě je jen třeba určit sklon γ_p . Změří se hodnoty fotografických parametrů P_1 a P_2 obou intensitních známk. Sklon kalibrační křivky je potom dán vztahem :

$$\gamma_p = \frac{\Delta P_m}{\Delta Y_m}$$

kde $\Delta P_m = P_1 - P_2$

$$\text{a } \Delta Y_m = \log I_{m1} - \log I_{m2} = \log \tau_m .$$

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

9.4.4 Jestliže vlnové délky λ_a a λ_b obou srovnávaných spektrálních čar se liší tak značně, že kalibrační křivky citlivé vrstvy (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 X , volených tak, aby obě kalibrační křivky byly přímkové. Směrnice 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 intensitního zařízení jeou pro obě vlnové délky známy. Navíc je nutný intensitní most od λ_a do λ_b , aby obě kalibrační křivky emulze byly dány do vztahu a umožněn tak výpočet rozdílu odezvy citlivé vrstvy při obou vlnových délkách $Y_{a,o} - Y_{b,o}$. Poměr odpovídající intensitnímu mostu

$$\log \frac{I_a}{I_b} = \Delta Y_{ab}$$

může být odvozen ze spektra se známým rozdělením intenzity. Na př. spektrum standardního stejnosměrného oblouku mezi uhlíkovými elektrodami, spektrum žárovky s wolframovým páskem atd. Tato idea intensitního 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 protiváhu výrazu "vnitřní standard", výrazu, který v budoucnu má být nahrazen termínem srovnávací prvek.

Mezinárodní praktická teplotní stupnice 1968.

Měření teploty, jako jedné ze šesti základních fyzikálních veličin, je ve všech vědních i technických odvětvích velmi významné. Doposud se měření teploty opíralo o Mezinárodní praktickou teplotní stupnici z roku 1948, jejíž doplněné znění bylo přijato v r. 1960. Protože se tato stupnice v současné době již dosti lišila od experimentálních hodnot získaných přesnými termodynamickými měřeními, bylo XIII. Generální konferencí pro váhy a míry v roce 1967 usneseno, aby byla dosavadní mezinárodní praktická teplotní stupnice náležitě revidována a nahrazena novým zněním, jež bylo z hlediska termodynamiky přesnější a jež by definičně zasahovalo i do oblasti nízkých teplot, čemuž u dosavadního znění stupnice nebylo. Mezinárodní výbor pro váhy a míry, který byl touto akcí pověřen, přijal na svém říjnovém zasedání v roce 1968 nové znění Mezinárodní praktické teplotní stupnice 1968, jež má být od 1. ledna 1969 postupně zaváděna ve všech signatářských zemích metrické konvence. I v ČSSR se tato nová teplotní stupnice zavádí.

Jak je z dalšího textu zřejmé, dotýká se nově definovaná mezinárodní teplotní stupnice většiny stávajících teplotních hodnot, jež jsou s pomocí předepsaných interpolačních měřicích zařízení vázány na základní pevné teplotní body. Ty jsou nově stanoveny tak, aby byly v mezích dosažitelných přesnosti co nejbližší příslušným hodnotám termodynamické teplotní stupnice. Bude proto zapotřebí prověřit všechny dosavadní teplotní údaje v normách a jiných předpisech, technické dokumentaci apod., s ohledem na příslušné změny a všude tam, kde to bude nutné, normy a jiné předpisy pozměnit nebo novelisovat.

Aby bylo možno odpovědně přikročit k zavedení nové mezinárodní praktické teplotní stupnice, je nutné seznámit celou technickou veřejnost a především ovšem zainteresované odborníky s doslovním zněním této nové teplotní stupnice.

I. Úvodem

Základní teplotou je termodynamická teplota, značená T (v ČSSR se používá značení θ), s jednotkou kelvin, značenou K. Kelvin je 273, 16-tá část termodynamické teploty trojného bodu vody (podle usnesení č. 7. Třinácté generální konference pro váhy a míry, z roku 1967).

Celsiova teplota, značená t (v ČSSR se používá též značení ϑ), definovaná vztahem

$$t = T - T_0 ,$$

kde $T_0 = 273,15$ K. Jednotkou používanou pro vyjádření Celsiových teploty je Celsiův stupeň (značený $^{\circ}\text{C}$), který je shodný s kelvinem (ovšem pokud jde o teplotní diferenci). Teplotní rozdíly se vyjadřují v kelvinech; stejně tak je možno vyjadřovat takové rozdíly i v Celsiových stupních.

Mezinárodní praktická teplotní stupnice 1968 (E IPT-68) ^{+/} byla volena tak, aby se teplota měřená v této stupnici přiblížila co nejtěsněji k termodynamické teplotě, přičemž odchylky (od termodynamické teploty) leží v mezích nepřesnosti prováděných měření.

V mezinárodní praktické teplotní stupnici 1968 rozlišujeme Kelvinovu mezinárodní praktickou teplotu se značkou T_{68} a Celsiovu mezinárodní praktickou teplotu se značkou t_{68} – vztah mezi oběma teplotami zní

$$t_{68} = T_{68} - 273,15 \text{ K}.$$

Jednotkami teplot T_{68} a t_{68} jsou kelvin (značený K), resp. Celsiův stupeň (značený $^{\circ}\text{C}$), podobně jako tomu bylo u termodynamických teplot T a t .

Mezinárodní výbor pro váhy a míry přijal Mezinárodní praktickou teplotní stupnici na svém zasedání v říjnu 1968, v souladu s pravomocemi, které mu udělila XIII. Generální konference pro váhy a míry svým 8. usnesením. Tato stupnice nahrazuje Mezinárodní praktickou teplotní stupnici 1948 (v doplněném znění z r. 1960).

^{+/} Z francouzského Echelle internationale Pratique de Temperaturre de 1968; IPTS-68 z anglického International Practical Temperature Scale of 1968.

II. Definice mezinárodní praktické teplotní stupnice 1968 (E IPT-68) ^{+/}.

1. Definice E IPT-68 a pevné definiční body.

Mezinárodní praktická teplotní stupnice 1968 (E IPT-68) je založena (resp. spočívá) na určitých hodnotách teplot přisouzených určitému počtu reprodukovatelných rovnovážných stavů (jmíž jsou pevné definiční body) a na určitých (etalonových) přístrojích navázaných na tyto teploty.

Interpolace mezi teplotami pevných bodů provádí se pomocí vzorců, vyjadřujících vztahy mezi údaji těchto přístrojů a mezi hodnotami Mezinárodní praktické teploty.

Pevné definiční body jsou založeny na realizacích určitých rovnovážných stavů mezi fázemi čistých látek. Tyto rovnovážné stavy a jim přísluzející (přesné) hodnoty Mezinárodní praktické teploty jsou uvedeny v tabulce.

Mezi $13,81$ K a $630,74$ $^{\circ}\text{C}$ je etalonovým přístrojem platinový odporný teploměr. Odporové tělesko tohoto teploměru musí být z čisté platiny, musí být vyžíháno a prosté všechn pnutí. Redukovaný odpor $W(T_{68})$, definovaný rovnicí

$$W(T_{68}) = \frac{R(T_{68})}{R(273,15 \text{ K})}$$

kde R značí odpor, který nesmí být menší nežli $1,392\ 50$ při teplotě $T_{68} = 373,15$ K. Pod $0\ ^{\circ}\text{C}$ obdržíme vztah mezi odporem a teplotou teploměru pomocí referenční funkce a určitých odchylkových rovnic. Mezi $0\ ^{\circ}\text{C}$ a $630,74\ ^{\circ}\text{C}$ vyjadřují vztah odpor-voda dva polynomy.

^{+/} V tomto dokumentu jsou všeobecně používány Kelvinovy teploty pod $0\ ^{\circ}\text{C}$ a Celsiové teploty nad $0\ ^{\circ}\text{C}$. Tím se můžeme vyhnout používání záporných hodnot a shodujeme se také s běžnou praxí.

Tab. 1. Definiční pevné body EIPT-68^{+/}

Rovnovážný stav	Určené hodnoty Mezinárodní praktické teploty	
	T_{68}	t_{68}
Rovnováha mezi pevnou a kapalnou fází a parou u rovnovážného vodíku (trojny bod rovnovážného vodíku)	13,81 K	-259,34 °C
Rovnováha mezi kapalnou fází a parou rovnovážného vodíku při tlaku 33 330,6 N.m ⁻² (tj. 25/76 normálního atmosférického tlaku)	17,042 K	-256,108 °C
Rovnováha mezi kapalnou fází a parou rovnovážného vodíku (bod varu rovnovážného vodíku)	20,28 K	-252,87 °C
Rovnováha mezi kapalnou fází a parou neonu (bod varu neonu)	27,102 K	-246,048 °C
Rovnováha mezi pevnou a kapalnou fází a parou kyslíku (trojny bod kyslíku)	54,361 K	-218,789 °C
Rovnováha mezi kapalnou fází a parou kyslíku (bod varu kyslíku)	90,188 K	-182,962 °C
Rovnováha mezi pevnou a kapalnou fází a parou vody (trojny bod vody) ^{++/}	273,16 K	0,01 °C
Rovnováha mezi kapalnou fází a parou vody (bod varu vody) ^{++/} ⁺⁺⁺	373,15 K	100 °C
Rovnováha mezi pevnou a kapalnou fází zinku (bod tuhnutí zinku)	692,73 K	419,58 °C
Rovnováha mezi pevnou a kapalnou fází stříbra (bod tuhnutí stříbra)	1235,08 K	961,93 °C
Rovnováha mezi pevnou a kapalnou fází zlata (bod tuhnutí zlata)	1337,58 K	1064,43 °C

Mezi 630,74 °C a 1064,43 °C je etalonovým přístrojem termočlánek platina-platinarhodium (s 10 % rhodia), u něhož je závislost mezi teplotou a termoelektrickým napětím (v originále se používá termín "elektromotorická síla") vyjadřována rovnicí druhého stupně.

Nad 1337,58 K (1064,43 °C) definuje se Mezinárodní praktická teplota 1968 pomocí Planckova vyzařovacího zákona, přičemž referenční teplotou je 1337,58 K a pro c_2 je dána hodnota.

Nad teplotou 1337,58 K (tj. 1064,43 °C) je teplota T_{68} definována rovnicí

$$\frac{\frac{\partial L}{\partial \lambda} (T_{68})}{\frac{\partial L}{\partial \lambda} T_{68} (\text{Au})} = \frac{e^{\frac{c_2}{\lambda T_{68} (\text{Au})}} - 1}{e^{\frac{c_2}{\lambda \cdot T_{68}}} - 1}$$

viz str. 36

⁺/ Vyjma trojných bodů a jednoho bodu rovnovážného vodíku (17,042 K) rozumí se určené hodnoty teplot pro rovnovážné stavby za normálního atmosférického tlaku ($p_0 = 101 325 \text{ N.m}^{-2}$).

Při realizaci uvedených pevných bodů je nutné počítat s tím, že určené hodnoty mohou být zatíženy malými chybami; mohou být způsobeny rozdílnou hloubkou ponoru teploměru nebo tím, že se nepodařilo zcela přesně získat předepsaný tlak. Berou-li se v úvahu tyto malé teplotní diferenze, není porušena přesnost realizace stupnice.

^{++/} Rovnovážný stav mezi pevnou a kapalnou fází cínu (bod tuhnutí cínu) má za určenou hodnotu $t_{68} = 231,9681 \text{ °C}$ a může být použit namísto bodu varu vody.

⁺⁺⁺/ Použitá voda má mít izotopické složení jako voda z oceánu.

v němž $\frac{\partial L}{\partial \lambda}$ (T_{68}) a $\frac{\partial L}{\partial \lambda}$ $T_{68}(\text{Au})$ jsou spektrální záře
záření černého tělesa při vlnové délce λ ⁺/ při teplotě T_{68}
a při bodu tuhnutí zlata $T_{68}(\text{Au})$; $c_2 = 0,014\ 388\ \text{m.K.}$

Podle V. Šindeláře, Normalizace 7 - 8 - 1969.

⁺/ Jestliže $T_{68}(\text{Au})$ se blíží termodynamické teplotě bodu tuhnu-
tí Au a c_2 se blíží druhé konstantě Planckova zákona, není nut-
né určovat hodnotu vlnové délky používané při měření (viz Metro-
logia, Vol. 3 (1967), p. 28.)

Britská Society for Analytical Chemistry připravuje vydávání
nové serie publikací pod názvem : Annual Reports in Analytical
Atomic Spectroscopy.

V jednotlivých svazcích, které budou pokrývat období zhruba
jednoho roku budou souborně uvedeny a kriticky zhodnoceny po-
kroky v oboru analytické atomové spektroskopie v oblasti vlno-
vých délek 1800 - 9000 Å. Obsah bude rozčleněn do kapitol :
"Základy", "Přístroje", "Metodika" a bude doplněn tabelárním
shrnutím analytických aplikací, indexem autorů s adresami a
věcným rejstříkem.

Tato publikace vedle rychlého zveřejnění prací publikovaných
v národních i mezinárodních časopisech má zejména zpřístupnit
obtížněji dosažitelné informace z místních, národních i mezi-
národních sympozií a konferencí v oboru atomové spektroskopie.
První svazek pokryvající rok 1971 má vyjít na jaře 1972.

Pouze pro vnitřní potřebu. Vydává Československá spektroskopická společnost při ČSAV se sídlem ve Výzkumném ústavu ČKD, v Praze 9 Na Harfě 7. Za ČSSS zodpovídá Dr. B. Moldan CSc. Redakce Ing. F. Valeška. Redakční uzávěrka dne 15. října 1971.

Vytiskla Státní tiskárna, n.p., závod 5, Praha 8. ACADEMIA - MTS
IT - 0205 - 1971