

BULLETIN

ČESKOSLOVENSKÉ SPEKTROSKOPICKÉ SPOLEČNOSTI PŘI ČSAV

ČÍSLO 14

DUBEN 1973



Dne 6. prosince 1972 se konalo v Ústavu makromolekulární chemie ČSAV v Praze 14. zasedání hlavního výboru Čs. spektroskopické společnosti.

Z hlavních bodů jednání uvádíme : Schůzi zahájil a celý její průběh řídil doc.dr.E.Plško DrSc.

Zprávu o činnosti PHV přednesl dr.Schneider. V otázce zahraničních styků upozornil, že PHV bude napříště pouze činit zásadní rozhodnutí (schvalovat návrhy na pozvání hostů a pod.) Veškerou další agendu, včetně korespondence, bude vyřizovat s pomocí sekretariátu odpovědný pracovník, který návrh podal.

Dále oznámil, že se dr.Nová vzdala funkce předsedy atomové sekce. Hlavní výbor podal návrh na obsazení této funkce Ing.Svobodou s tím, že bude předložen valnému shromáždění.

Zprávu o činnosti AS podala dr.Nová. Pracovní schůze probíhaly podle připraveného plánu. Všechny zájmové skupiny pracují úspěšně. Úspěšné byly i větší akce pořádané ZS.

Ing. Pisárčík referoval o práci molekulové sekce.

Konstatoval, že v rámci MS byla v souladu s plánem uspořádána řada akcí, některé z nich velmi úspěšné (např. Symposium o vysokém rozlišení). Přesto by sekce jako celek mohla v budoucnu svou práci zlepšit, zejména v některých zájmových skupinách (chemická spektroskopie, radiofrekvenční spektroskopie) případně by bylo možno uvažovat o zřízení dalších.

Ve zprávě o činnosti komisi konstatoval dr. Rubeška, že názvoslovná, školská i přístrojová komise pracují úspěšně. Překládá se terminologie týkající se plamenové spektroskopie, hmotové spektrometrie a radioanalytických instrumentálních metod. Školská komise doplnila seznamy přednášek o spektroskopii a zhodnotila výuku spektroskopie na vysokých školách. Vybraným nakladatelstvím byl zaslán dopis se žádostí o zasílání knih k recenzi v Bulletinu.

Dr. Moldan zhodnotil ediční činnost. Bulletin bude vydáván častěji a v menším rozsahu. Předpokladem rychlejšího vydávání Bulletinu je to, aby autoři zasílali resumé přednášek bez zbytečných průtahů. Protože technickou redakci bude vykonávat s. Vampolová, bude ukončena spolupráce s Ing. Valeškou a bude mu zaslán děkonný dopis.

V otázce členské základny se konstatuje, že počet kolektivních členů Společnosti i individuálních zájemců se zvyšuje. Příspěvková morálka je uspokojivá. Členské příspěvky až dosud zaplatilo 239 členů kolektivních a 6 individuálních.

Z předloženého rozpočtu Společnosti vyplynula nutnost zvýšení členského příspěvku na 280 Kčs v důsledku vyšší režie a většího rozsahu Bulletinu. Hlavní výbor souhlasil s tím, aby návrh na zvýšení členského příspěvku byl předložen Valnému shromáždění.

Plán práce na další období. Proti plánu uveřejněnému v Bulletinu č. 12 nastávají tyto změny :

Symposium o analýze nerostných materiálů optickými metodami (jaro 1973) nebude pořádáno ČSSS.

Zájmová skupina instrumentálních radioanalytických metod pořádá v červnu 1973 v Písku Konferenci IAA 73 (zodpovídá Ing. Vobecký).

Dr. Horák navrhuje v roce 1974 soustředit pracovní schůze sekcí na tři dny. Molekulová sekce kromě plánovaných akcí uspořádá letní školu na téma : Vibrační spektroskopie krystalů.

Dne 7. prosince 1972 se konalo Valné shromáždění v Ústavu makromolekulární chemie ČSAV v Praze.

Program :

9,00 Zahájení

Zpráva o činnosti ČSSS

Zpráva revizní komise o hospodaření ČSSS

Plán práce na rok 1973

10,30 Prof. Dr. Horst Wegener, Universität Erlangen-Nürnberg :

Mössbauer Spectroscopy, one Tool among Others (přednáška byla proslovena anglicky).

11,30 Doc. dr. Ing. Zbyněk Ksandr CSc, VŠCHT Praha :

Výuka spektroskopie na vysokých školách v ČSSR

Valné shromáždění kooptovalo za člena hlavního výboru Ing. Vratislava Svobodu a pověřilo ho vedením atomové sekce. Jmenovaný funkci přijal. Valné shromáždění odhlasovalo zvýšení příspěvku kolektivních členů na 280 Kčs.

ATOMOVÁ SEKCE

17. pracovní schůze se konala dne 23. listopadu 1972 v Domě mladých hutníků v Ostravě. Schůzi řídil Ing. K. Kuboň.

Na programu byly přednášky :

A. Lavrin, Katedra analytické chemie Hutnické fakulty VŠT, Košice : Nový postup programového výpočtu konstant 1-transformácie a všeobecnej P-transformácie, ako aj verifikácia ich správnosti.

Práca naväzuje na predchádzajúce riešenie, ktoré bolo prednesené na 11. pracovnom zasadaní záujmovej skupiny nevodivých materiálov ČSSS.

Bol vypracovaný algoritmus na vypočítanie strmosti kalibračnej krivky fotografickej emulzie (γ) a transformačných konstant 1-transformácie a všeobecnej P-transformácie. Program je riadený konverzáciou so strojom. Tento spôsob umožňuje rýchle a pestré využitie všetkých vlastností programu.

Konverzácia so strojom je umožnená pomocou inštrukcie button, ktorá je zahrnutá aj vo všeobecnom popise programovacieho jazyku ALGOL-60 a je možná aj vo viacerých aplikáciách jazyku FORTRAM-IV. Program si riadi a umožňuje konverzáciu pomocou serií zastavení, ktoré predchádza vždy inštrukcia vystupujúca na spriahnutej riadiacej jednotke. Vytlačená inštrukcia označuje stav, ku ktorému došiel program, udáva možnosti voľby ďalšieho postupu vo výpočte.

Program podľa želania zadávateľa umožňuje výpočet γ a transformačných konstant k a X s predom zvolenou presnosťou; overenie vypočítaných transformačných konstant; kontrolu priebehu výpočtu v jednotlivých fázach programu; pružnú zmenu iteračných, prípadne riadiacich podmienok výpočtu. Program nesie označenie GAMA/KAPAKA-IM-72. Je vypracovaný v jazyku ALGOL-60, prípadne v autokode ROST-2.

M. Matherny, Katedra analytickej chemie Hutnickej fakulty VŠT, Košice : Komplexný program pre výpočet lineárne prebiehajúcich kalibračných priamok.

V predchádzajúcich programových verziách (AF-IM-69) sa diskutovala možnosť konštruovania kalibračných priamok pri emisnej spektrochémii metódou najmenších štvorcov (1) ako aj testovanie ich linearít programom LIN-IM-71 (2). Dokázalo sa, že je účelné niektoré parametre kalibračnej priamky testovať, lebo jedine na základe takýchto testov možno objektívne zhodnotiť vhodnosť preloženej kalibračnej priamky pre analytické účely.

Vyššie uvedené programy sa preto spojili v jednotný program KF-FLM-72, ktorý vykoná nielen uvedené úkony, ale súčasne umožňuje vstupovať do výpočtovej procedúry buď hodnotami sčernaní, alebo ľubovoľnými transformovanými hodnotami, prípadne i hodnotami ΔY . Korekcia na pozadie sa uskutočňuje podľa zvolenej inštrukcie pod-programom BC a transformácia sčernania pod-programom ST. Obmedzenie počtu dvojíc ($\Delta Y : \log C_x$) je možno vykonať vypočítaním limitujúcej podmienky, ktorá je vo funkčnom vzťahu s intenzitou pozadia a jej fluktuáciou.

Záverom sa demonštruje komplexný program OKAFU-FLM-73 určený pre výber optimálneho spôsobu vyhodnotenia. Všetky programy, včítane podprogramov, sú prístupné v jazyku ALGOL-60.

Literatúra :

- (1) Matherny M., Bulletin ČSSS 5, 5 (1969)
- (2) Flórián K., Lavrin A., Matherny M., Bulletin ČSSS 11, 5 (1972)

V. S v o b o d a , Ústav pro výzkum, výrobu a využití radioizotopů, Praha : Použití malého počítače v laboratoři ÚVVVR.

Při řešení úloh v oboru aplikované atomové spektroskopie se samočinných počítačů používá od roku 1959, především pro řešení některých základních otázek (intenzita čar v závislosti na složení plasmatu apod.).

Malý počítač VARIAN 620 L se používá v současné době v oboru spektrální analýzy především pro výpočet charakteristických křivek fotomateriálu a výpočet kalibračních křivek metodou přídavek.

Pro sestavení kalibračních křivek se používají dvojice zčernání čar spektra, nafotografovaného přes dvojestupňový filtr se známou propustností. Programem CHACE se provede kalibrace celé spektrální desky v intervalech, vzdálených od sebe cca 100 Å. Pro jednu vlnovou délku se obvykle měří asi 50 - 100 dvojic. Výsledkem výpočtu jsou konstanty charakteristické křivky a tabulky pro převod zčernání na intenzitu.

Při sestavování kalibračních křivek metodou přídavek se používá iterační metody, při které kritériem je dosažení minima odhadu směrodatné odchylky vypočtené kalibrační křivky od naměřených intenzit. Převod zčernání na intenzity se provádí programem, využívajícím výsledků z programu CHACE.

V další etapě se pokusíme zmechanisovat proměřování spektrálních desek na spektrofotometru.

K. F l ó r i á n , Katedra analytické chemie Hutnické fakulty VŠT, Košice : Pomocné programy a organizačné programy pre výskum spektrochemických analytických metod.

Bežná spektrochemická prax si vyžiadala vypracovať okrem sústavy základných programov, používaných pri hodnotení spektrochemických analytických metod (SD-IM-70; GAMA/KAPAKA-IM-72; KF-FLM-72) aj vypracovanie dielčich programov, umožňujúcich zefektívnenie práce. Program ME-FL-72, o ktorom bolo referované aj na zasedaní atómovej sekcie ČSSS v Prahe, slúži ku kontrole matrixefektu jednak v sledovaných sústavách matrixov, jednak pri výbere etalónov-porovnávacích vzoriek pre konštrukciu kalibrač-

ných priamok. Program ECC-F-72 umožňuje rýchly výpočet hodnot integrálnych intenzít pre konštrukciu vzťahových kriviek súčasne pre viac spektrálnych čiar. Po doplnení tento program umožňuje aj priamy záznam týchto závislostí pomocou kresliaceho zariadenia. Program T, pe-F-72 slúži k výpočtu hodnot teplôt za použitia tzv. dvojčiarovej metódy z ľubovoľného počtu dvojíc údajov S, resp. I alebo Y, poprípade priamo z hodnot Y; výpočet priemernej hodnoty T, ako aj príslušnej štandardnej odchýlky a podobne aj hodnot tlakov elektrónov. Program PAC-FLM-72 slúži k výpočtu hodnot presnosti stanovenia analytickej koncentrácie metódou postupného sčítavania kvadratických odchýliek z hodnot $s_{A_{x,r}}^2$, $s_{B_x}^2$ a s_Y^2 , charakterizujúcich presnosť preloženia kalibračnej priamky pre ľubovoľný počet kalibračných údajov. Program MBT-FL-72 slúži k vzájomnému porovnaniu prakticky neobmedzeného počtu kalibračných priamok a to z hľadiska citlivosti (smernica) totožnosti priebehu (testovanie parametrov $A_{x,r}$ a B_x) a veľkosti hodnot s_Y a $s_{C/C} \%$ za použitia štatistických testovacích postupov.

Všetky uvedené programy sú odladené tak v jazyku ALGOL-60 (počítač ODRA 1204), ako aj v jazyku PHEN-ALGOL (počítač ODRA 1013).

J. P i e t r o s z , Třinecké železářny VŘSR, Třinec : Číslicový počítač Mincal 4 N v chemické laboratoři.

V TŽ VŘSR byla uvedena do provozu nová moderní chemická zkušebna. Spektrografická laboratoř je vybavena 3 vakuovými emisními spektrometry typu 31 000 a 1 rentgenovým fluorescenčním spektrometrem typu 72 000, všechny od firmy ARL. Ve spektrometrické laboratoři jsou výše uvedené 3 emisní vakuové spektrometry napojeny na malý číslicový počítač Mincal 4 N od firmy Dietz.

Mincal 4 N je binární číslicový počítač s jednoadresovou instrukcí, s konstantní délkou slova a pevnou řadovou čárkou. Délka slova je 18 bitů, bitu znaménkové číslice a kontrolního bitu (≤ 20 bitů). Délka jednoho slova je μ S. Kapacita paměti s možností použití od 4096 do 32 768 slov, s možností napojení diskové nebo bubnové paměti. Počítač pracuje v 8 programo-

vých úrovních s možností napojení až 8 vyrovnávacích pamětí vstup/výstup. V našem případě máme kapacitu paměti 8 K slov a máme napojeno 6 vyrovnávacích pamětí.

I když se jedná o velmi různorodý materiál technického železa, je program sestaven tak, že pro každý analyzovaný prvek u všech druhů ocelí se pracuje jen s jednou kalibrační křivkou s korekcí mezivprvkových vlivů a to pro všechny 3 spektrometry společně. Do programu jsou zabudovány poměry závislosti C_{X1}/C_{Fe} k poměru $I_{X1} : I_{Fe}$, při čemž integrace se provádí za konstantní čas.

V daném případě počítač odvodí metodou polygonů a vypočte hodnoty k_i , kde

$$k_i = \frac{C_{X1}}{C_{Fe}}$$

U této hodnoty se provádí korekce mezivprvkových vlivů a to ze zkušeností v TŽ, kdy se dodržuje tuhnutí a ochlazení vzorků v kokilce za konstantních podmínek.

Výsledný způsob výpočtu není závislý na obsahu Fe ve vzorku a navíc eliminuje (při konstantní době integrace) možné chyby vzniklé pozadím či tmavým proudem. V neposlední řadě při konstantním způsobu odběru vzorků a zavedením mezivprvkových korekcí zajišťuje vysokou reprodukovatelnost a přesnost výsledků.

Velká přednost zavedení číslicového počítače v kvantometrické stanici je provádění automatické kalibrace spektrometrů. Způsob zabezpečuje větší jistotu provozování spektrometru.

L. Š v a r d a l a, Výzkumný a zkušební ústav NHIKG, Ostrava-Kunčice : Zkušenosti s provozem analogového počítače FA 130 pro přepočtení výsledků kvantometru E 600 Polyvac.

Přednáška se zabývala zkušenostmi s provozem analogového počítače FA 130 a dálkopisného sdělovacího zařízení FA 9024 zapojených na kvantometr E 600 Polyvac, výrobek firmy Hilger & Watts v období 1965 - 1972.

V první části přednášky byly popsány cíle, kterých mělo být dosaženo použitím těchto zařízení a to : zrychlení analýzy, zpřesnění analýzy, vyloučení chyby operátora,

zjednodušení práce operátora, zrychlení přenosu výsledků. Všechny těchto základních cílů bylo dosaženo. Původní analytický čas se zkrátil ze 4 na 2,5 min.

V další části byly popsány základní části analogového počítače FA 130 a jeho možnosti včetně nastavování kalibračních křivek a odstranění vlivů mezivprvkových korekcí otáčecího a posunovacího charakteru.

Na tuto část navazoval popis činnosti analogového počítače FA 130 spolu s jeho možnostmi :

- 1) maximální počet kalibračních křivek - 80
- 2) maximální počet korekcí mezivprvkového ovlivnění otáčecího charakteru - 4
- 3) maximální počet korekcí mezivprvkového ovlivnění posunovacího charakteru - 8
- 4) maximální počet programů - 12
- 5) čtyři základní rozsahy kalibračních křivek a to 0 - 0,1 %, 0 - 1 %, 0 - 10 %, 0 - 100 %.

Bylo dosaženo těchto výsledků :

krátkodobá stabilita lepší než 0,1 % a dlouhodobá 0,5 % z celého rozsahu; dlouhodobá stabilita karty posunovací $\pm 0,02$ % a karty otáčecí $\pm 1,5$ % z nastavení.

Na závěr přednášky byly popsány nové systémy pro přepočtení výsledků a pro přenos dat a to hlavně popis nového kvantometru E 1000 Polyvac, který je řízen číslicovým počítačem. Při použití tohoto systému se předpokládá dosažení těchto cílů :

- 1) celková doba analýzy od příchodu vzorku po napsání by měla být 1 - 1,2 min. (jiskřeno 2 x)
- 2) automatická rekalibrace by měla přispět k tomu, že doba nastavení přístroje by měla být kratší než 12 - 15 min za celou směnu (rekalibrace na počátku a uprostřed směny)
- 3) podstatné zpřesnění analýz
- 4) zjednodušení práce operátora
- 5) zjednodušení odeslání výsledků
- 6) možnost analyzování asi dvojnásobného množství vzorků
- 7) zlepšení dlouhodobé stability přístroje.

Zájmová skupina rentgenospektrální analýzy

10. schůze se konala dne 22. listopadu 1972 ve Společenském domě TŽ VŘSR v Třinci. Schůzi řídila Dr. J. Waňková CSc.

Na programu byly přednášky :

R. W e d z e l , Třinecké železářny VŘSR, Třinec :
Rentgenový fluorescenční kvantometr ARL 72 000.

Rentgenový fluorescenční kvantometr ARL 72 000 je plně automatizovaný spektrometr simultánního typu, jenž dovoluje analýzu Fe, Mn, Cu, Ni, V, Si, Ti, Cr, Co, S, P, Al, Mg, Ca případně i jiných prvků v celé řadě hutních materiálů.

Generátor budícího záření je rtg. lampa typ OEG-75. Pro každý analyzovaný prvek je vestavěn zvláštní monochromátor, který je typu Johansonova monochromátoru. Celá monochromátorová část spektrometru je trvale vakuována, včetně prostoru do něhož je podán analyzovaný vzorek. Vysoký výkon rtg. lampy, vhodná konstrukce analyzačního prostoru a použité vysoce citlivé rentgenoelektrické měniče, včetně Johansonových monochromátorů, dovolují podle údajů výrobce analýzu prvků, které jsou obsaženy v analyzovaném vzorku ve velmi nízkých koncentracích (10^{-2} - 10^{-3} %). Přístroj je vybaven automatickým přísunem a podáváním vzorků.

Bloková konstrukce, realizovaná formou snadno vyměnitelných panelů, umožňuje vysokou variabilitu a snadnou přizpůsobitelnost požadavkům uživatele. Přístroj je možno doplnit např. výstupem v sériovém chodu pro dálnopis, jednorúčelovým analogovým počítačem pro přímý výpočet koncentrace, včetně jednoduché korekce na vzájemné ovlivňování prvků. Rovněž je možno vybavit kvantometr ARL 72 000 elektronickou přizpůsobovací jednotkou pro připojení na universální číslicový řídicí počítač. Elektronické obvody kvantometru jsou realizovány na bázi křemíkových diskretních a integrovaných polovodičových prvků.

S ohledem na pojetí, konstrukci, technologii provedení, kapacitní možnosti a stupeň automatizace, je možno závěrem uvést, že rtg. kvantometr ARL 72 000 reprezentuje špičkovou třídu simultánních přístrojů pro rentgenovou spektrální analýzu.

J. C z y ž , Třinecké železářny VŘSR, Třinec :
Metodika chemických rozborů vysokopecních strusek, ocelářenských strusek, aglomerátů, homogenizačních směsí a ferromanganu na rtg. fluorescenčním spektrometru ARL 72 000.

V našem případě pro rtg. fluorescenční analýzu hutních práškových materiálů jsme použili metody vnějšího standardu. Doba expozice při měření vzorku je řízená nabitím integračního kondenzátoru externího standardu na předem zvolená napětí 4000 mV. Napětí rtg. Rh-lampy 40 kV, intenzita proudu 50 mA, doba integrace 30 sekund. Z možných chyb ovlivňujících přesnost stanovení při rtg. fluorescenční analýze je možno pro práškové vzorky v prvním přiblížení rozlišovat :

- a) vlivy způsobené absorpcí mimo fluoreskující zrna - vlivy matrice,
- b) vlivy způsobené krystalickou strukturou a chemickými vazbami uvnitř fluoreskujících zrn,
- c) vlivy způsobené tvarem fluoreskujících zrn.

Za účelem bližšího definování vlivu granulometrického složení vzorku na intenzitu čáry stanovovaného prvku jsme provedli rozbor závislosti intenzity záření stanovovaného prvku v daném práškovém materiálu od doby mletí, které přísluší určité granulometrické složení tohoto vzorku. Vyhodnocením grafických závislostí jsme obdrželi optimální doby mletí (4 - 5 min.) na mlýnku fmy Bleuler.

Pro eliminaci absorpčních vlivů jsme použili zřeďovací techniky s dusičnanem draselným, který kromě toho se projevil jako dobré pojivo pro tabletování vzorků. Výpočtem byla stanovena korekce, která umožňuje stanovit tvar korekční rovnice a získání lineárnosti kalibrační křivky.

Pro ocelářenské strusky, aglomerát (absorpce K Fe vápníkem) má korekční rovnice tvar

$$\log \cdot I_0 = \log \cdot I + 3,1 \cdot 10^{-3} \cdot \% \text{ CaO}$$

Pro ferromangan (zesílení K Mn železem) má korekční rovnice tvar

$$\log \cdot I_0 = \log \cdot I - 5,0 \cdot 10^{-3} \cdot \% \text{ Fe}$$

Pro žáromateriál (zesílení K Al křemíkem) má korekční rovnice tvar

$$\log \cdot I_0 = \log \cdot I - 3,5 \cdot 10^{-3} \cdot \% \text{SiO}_2$$

I_0 - pulsy korigované

I - pulsy měřené

J. W a ň k o v á , Výzkumný ústav anorganické chemie, Ústí nad Labem : Referát o rentgenospektrální konferenci v Drážďanech ve dnech od 11. - 15. září 1972.

Přednášející seznámila v krátkém referátě přítomné s programem mezinárodní konference "Röntgenspektrometrie als Analysenmethode", která se konala v Drážďanech od 11.-15.9.1972.

Konference se zúčastnili pracovníci v oboru rentgenové spektrální analýzy z NDR, SSSR, ČSSR, PLR, BLR a MLR. Tato konference byla v pořadí druhá v tomto oboru v zemích RVHP. První konference se konala v roce 1969 rovněž v Drážďanech, její rozsah byl však v podstatě menší.

Na zasedání zástupců jednotlivých zúčastněných zemí, které se konalo během konference v Drážďanech bylo rozhodnuto, pořádat tyto konference pravidelně každé 3 roky v některé zemi RVHP. Jako příští pořadatel konference v r.1975 byl vybrán SSSR.

Na konferenci bylo předneseno celkem 45 přednášek a to jak z oblasti teorie rentgenové spektrální analýzy tak i aplikace této metody k řešení konkrétních úkolů v praxi. Zastoupena byla rovněž problematika aparaturní. Vedle velké většiny přednášek z oboru krystalové rentgenové spektrální analýzy bylo předneseno několik přednášek i z oboru bezkrystalové rtg. spektrální analýzy.

Zasedání konference bylo jednotné bez členění do sekcí. Tato koncepce se ukázala být správná, protože umožnila lepší vzájemné poznání problematiky řešené na jednotlivých pracovištích a usnadnila navázání osobních kontaktů mezi specialisty.

V rámci konference byla zahraničním účastníkům umožněna exkurse na katedru experimentální fyziky II. Technische

Universität Dresden. Vedle rtg. spektrografu fy. Zeiss VKA-2 byl prohlédnut především rtg. spektrograf japonské fy. Jeol JPX-3 s primárním buzením.

Zájmová skupina spektroskopie nevodivých materiálů

5. pracovní schůze se konala 24. listopadu 1972 v Domě mladých hutníků NHKG v Ostravě. Schůzi řídil doc. Ing. M. Matherny CSc.

Na programu byly přednášky :

E. P l š k o , J. K u b o v á , J. M e d v e ě ,
Geologický ústav PF UK, Geologický ústav SAV , Bratislava :
Kvantitativná spektrochemická analýza mikroprvkov v magnezitoch.

Predložená kvantitativná spektrochemická metóda umožňuje v magnezitoch stanoviť mikroprvky B, Mn, Pb, Ti, Cu, V, Ni, Co, Cr, Ba a Sr. Pracuje sa mriežkovým spektrografom PGS-2 a spektrá sa budia oblúkom jednosmerného prúdu 6 A. Ako vnútorné porovnávacie prvky sa použili Ge, Pd, Eu.

Pri analyzovaní prvkov v magnezitoch sa vo zvýšenej miere prejavuje nežiaduci matrixefekt, ktorý je spôsobený variabilitou makrozložiek najmä Ca, Mg, Fe a Si.

Pre ohodnotenie vplyvu matrix sme vypracovali nasledovný postup : k čs. analytickému normálu 6 - O2 - 001, druh magnezit O II sme pridali 5% grafitového prášku, 5% Al₂O₃, 5% Fe₂O₃, 5% CaCO₃ a 5% SiO₂. Tým sme získali päť vzoriek o tom istom obsahu mikroprvkov, avšak v rôznom zložení matrix. Šňali sme paralelné spektrá uvedených vzoriek a vyhodnotili obsahy piatich zvolených mikroprvkov. S takto zistených desiatich údajov obsahov sme vypočítali príslušné relatívne štandardné odchylky. Tieto sa v ďalšom za použitia Snedecorovho F testu zrovnali so štandardnými odchýlkami stanovenia uvedených mikroprvkov vypočítaných s 10 x opakovaného spektra pôvodného štandardu magnezit O II.

Z porovnania s experimentálnymi výsledkami vyplynulo, že rozdiely štandardných odchýliek získaných na analytickom normále 6 - O2 - O01, druh Magnezit O II a na vzorkách s meniacou sa matrix sú spôsobené náhodilými chybami a teda matrix meniacou sa o 5 % (abs.) v jednotlivých základných prvkov neovplyvňuje signifikantne získané výsledky.

Presnosť metódy bola počítaná z analytických výsledkov paralelných meraní vykonaných na 50 vzorkách prírodných magnezitov výpočtom relatívnej štandardnej odchylky pre jedno meranie.

Správnosť výsledkov spektrochemickej analýzy mikroprvkov v magnezitoch sa sledovala zrovnáním získaných hodnôt s obsahmi stanovenými pre niekoľko zvolených mikroprvkov metódou atómovej absorpčnej spektrometrie a spektrofotometrie.

N. P l i e š o v s k á , Katedra analytickej chémie Hutníckej fakulty VŠT, Košice : Porovnanie hraníc dôkazu roztokovej a práškovej metódy pri stanovení stopových prvkov v magnezitoch, dolomitoch a kalcitoch.

Práca sa zaoberá vyhodnotením hraníc dôkazu a relatívnej presnosti koncentračného stanovenia pre prvky : Al, Cu, Cr, Fe, Mn, Ni, V a W vo vápencovom matrixe za použitia nasledovných metód budenia vzorky. Vyparovanie z vrátania uhlíkovej elektródy, vnesenie vzorky do plazmy z presypovej medenej elektródy, roztokovej metódy využívajúcej kapilárne elektródy. Ako porovnávací prvok bol použitý kobalt, spektra sa budili oblúkom striedavého prúdu.

Ako vstupný údaj pre výpočet c a s_c/C slúžili parametre kalibračnej funkcie vypočítané s korekciou analytických a porovnávacích čiar na pozadie. Okrem toho sa spočítali aj príslušné rozptylové diagramy.

Bolo zistené, že hranice dôkazu sú rádovo lepšie pri použití budenia z vrátania uhlíkovej elektródy, kdežto hodnoty relatívnej presnosti koncentračného stanovenia vo väčšine prípadov sú lepšie pri použití metódy roztokovej analýzy.

J. M e d v e ě , E. P l š k o , J. C u b í n e k , Geologický ústav SAV, Geologický ústav PF UK, Geologický ústav D.Štúra, Bratislava : Sledovanie správnosti stanovenia stopových prvkov v kremičitanových horninách.

Práca sa zaoberá problémom správnosti, presnosti a dôkazuschopnosti výsledkov mikroprvkov v kremičitanových horninách získaných spektrochemickou analýzou.

Na kontrolu správnosti a presnosti boli použité U.S. geologické štandardy AGV-1, BCR-1, GSP-1, W-1 ako i kontrolné analýzy robené v spektrochemickom laboratóriu GÚDŠ. Získané obsahy mikroprvkov v U.S. geologických štandardoch boli porovnané s doporučenými hodnotami, pričom možno konštatovať celkom dobrú zhodu výsledkov.

Na výpočet presnosti bol použitý príslušný parameter lognormálneho rozloženia výsledkov spektrochemickej analýzy zodpovedajúci štandardnej odchylke. Výhodou použitého hodnotenia je, že na charakterizovanie presnosti možno využiť i údaje získané z paralelných meraní na rôznych vzorkách s meniacim sa obsahom toho-ktorého prvku, pričom lepšie charakterizuje výsledky konkrétnych analýz zodpovedajúce príslušnému v praxi sa vyskytujúcejmu koncentračnému rozmedziu. Presnosť stanovenia sledovaných mikroprvkov sa v priemere pohybuje okolo $\pm 10\%$.

Z výsledkov kontrolných analýz boli skonštruované korelačné diagramy na základe ktorých je možné konštatovať pomerne dobrú koreláciu medzi hodnotami získanými v spomenutých dvoch laboratóriách.

Záverom možno povedať, že správnosť, presnosť i dôkazuschopnosť analyzovaných mikroprvkov v kremičitanových horninách plne vyhovuje pre geochemické uzávery.

E. P l š k o , J. C h u ď ý , Geologický ústav PFUK, Bratislava : Spektrochemická analýza stopových prvkov v antimonitoch.

Predložená spektrochemická metóda umožňuje stanovenie obsahu nasledujúcich osemnástich mikroprvkov : Ag, As, Au, Bi, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sn, Ti, V, Zn v antimonitoch.

Pracuje sa so spektrografom PGS-2, pričom sa vzorka budí prerušovaným oblúkom striedavého prúdu. Ako vnútorné porovnávacie prvky sa používajú In a Ge. Štatistická analýza ukázala, že presnosť dosiahnutá ako s jedným tak i druhým porovnávacím prvkom je rovnaká a ich výber sa robil podľa blízkosti jednotlivých analytických čiar. Uvedená okolnosť sa potvrdzuje aj vzťahovými krivkami a tvarom rozptylových diagramov zostrojených z výsledkov paralelných meraní.

Analytické štandardy boli zhotovené za použitia spektrálne čistého syntetického antimonitu.

Dosiahnutá presnosť i dôkazuschopnosť je dostatočná pre geochemické štúdium antimonitov.

Zájmová skupina spektroskopie kovů

Ve spolupráci s Národním technickým museem a Výzkumným ústavem ČKD byla pořádána ve dnech 4. - 8. září 1972 v Praze pracovní porada "Vizuální spektroskopie".

Byly předneseny tyto přednášky :

Kuba :
Prehistorie spektroskopie.

Polej :
Specifické problémy teoretických základů vizuální spektroskopie.

Kučera :
Význam vizuální spektroskopie pro rozvoj spektrochemických analytických metod.

Lego :
Aplikace vizuální spektroskopie v oblasti výzkumu a vývoje.

Píček , Mráz :
Zhodnocení analytických možností vizuální spektroskopie.

Plško :
Perspektivy vývoje vizuální spektroskopie.

Tóth :
Spektroskopische Lösungsanalyse von Legierungen auf Eisenbasis.

Krasznai :
Die Vergangenheit und Gegenwart der Spektroskopische Untersuchung in der Ungarischen Maschinenindustrie.

Kéthelyi :
Genelektrode bei der Prüfung von Stählen.

Vig, Zentai :
Visuelle Spektralanalyse Geologischer Proben.

Perman J., Žlof, Perman E., Lečnik :
Die Analyse von Kupferlegierungen mit dem "Spektralvist".

Perman J., Perman E., Žlof, Merkač :
Die Spektroskopische Überprüfung von Stahlkonstruktionen.

Žlof, Perman J., Perman E., Grobelnik :
Die Sortierung von Aluminium- und Kupferlegierungen mit dem Metaskop.

Žlof , Perman J., Lečnik :
Die Analyse von Aluminiumlegierungen mit dem "Industriespektroskop".

Perman J., Perman E., Jezernik :
Die Analyse von Ni Legierungen mit dem Stiloskop SL 11 A.

Paukner, Litomiský :
Pokus o vizuální polokvantitativní stanovení lithia v silikátech na stilometru ST 7.

Dvořák, Zdražilová :
Vizuální spektrochemické stanovení vápníku a sodíku v hliníkových slitinách.

Dvořák :
Vizuální spektrochemická analýza strusek.

Plško :
Příspěvek k problematice buzení.

Picek :

Možnosti aplikací matematicko-statistických metod v oblasti vizuální spektroskopie.

Mráz :

Studium vlastností spektrálních čar při vizuální spektrochemické analýze železných slitin.

Referáty byly doplněny praktickými ukázkami na instalovaných přístrojích : Industriespektroskop, stiloskop Fuess, stiloskop ČKD, přenosný stiloskop SL P 1, Stilometr ST 7.

Zájmová skupina instrumentálních radioanalytických metod

Ve spolupráci s odbornou skupinou "Radioisotopy" Komise jaderné techniky ČVTS byla v Praze dne 22.listopadu 1972 pořádána "Panelová diskuse k některým otázkám zpracování spekter záření gama". Diskuse byla pokračováním při vyjasňování některých problémů ze semináře na Zvíkově v květnu 1972.

Diskuse probíhala na tato temata :

- a) Různé způsoby úpravy spekter pro zprašování
- b) Metody vyhledávání píků
- c) Metody určení plochy píků
- d) Tabulky, atlasy spekter, návrh termínů podle IUPAC

MOLEKULOVÁ SEKCE

15.pracovní schůze molekulové sekce se konala dne 15.listopadu 1972 v Ústavu makromolekulární chemie ČSAV v Praze. Schůzi řídil Dr.Ing.B.Schneider DrSc.

Na programu byly tyto přednášky :

Č. Č e r n ý , Katedra fyzikální chemie VŠCHT,
Praha : Výpočty termodynamických veličin ze spektrálních a
strukturních dat.

V úvodu je pojednáno o významu termodynamických veličin pro výpočty tepelných bilancí a chemických rovnováh a o experimentálních metodách zjišťování těchto veličin pomocí kalorimetrických měření.

V řadě případů nelze termodynamické veličiny zjišťovat kalorimetricky a je nutno je počítat metodami statistické termodynamiky ze spektrálních a strukturních dat. Jsou diskutovány základní principy, na nichž je statistická termodynamika vybudována, tj. Schrödingerova rovnice pro výpočet dovolených hodnot energie molekul a Boltzmannova statistika pro popis chování velkého souboru molekul.

Jsou uvedeny vztahy pro výpočet molekulární partiční funkce, molární partiční funkce ideálního plynu a termodynamických veličin látek v ideálním plynném stavu. Je ukázáno, jak lze molekulární partiční funkci faktorizovat na příspěvek translace a vnitřních pohybů a jaká zjednodušení pro výpočet přináší

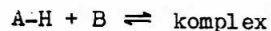
zavedení zjednodušeného modelu tuhého rotoru pro rotace molekul a harmonického oscilátoru pro vibrace molekul.

V dalším jsou uvedeny příklady molekulárních partičních funkcí pro jednoatomové, dvouatomové a víceatomové molekuly a je pojednáno o spektrálních a strukturních datech, potřebných pro výpočet partičních funkcí a o získávání těchto dat. Jsou rovněž diskutovány příspěvky elektronických přechodů k partiční funkci a případy složitějších molekul, vykazujících volnou i brzděnou vnitřní rotaci. Je učiněna zmínka o výpočtu partičních funkcí čtvrtého skupenství hmoty, tj. plasmatu.

V závěru jsou diskutovány výhody a nevýhody výpočtů termodynamických veličin látek v ideálním plynném stavu pomocí metod statistické termodynamiky v porovnání s metodami, založenými na kalorimetrických měřeních.

V. Š á r a , J. M o r a v e c , Ústav jaderného výzkumu, Řež, M. H o r á k , ÚFChE J. Heyrovského ČSAV, Praha : Metodika studia termodynamických veličin tvorby komplexů.

Infračervená spektroskopie se stala významnou metodou pro studium stabilizační energie komplexů, vznikajících interakcí (obvykle na bázi vodíkové vazby) molekuly protondonoru s molekulou protonakceptoru v nepolárním rozpouštědle (nejčastěji CCl_4 nebo C_2Cl_4). Pracujeme-li s extrémně zředěnými roztoky komplexotvorných sloučenin, kdy se již neuplatní jejich vlastní asociace, je zmíněný pochod rovnovážný a je možno jej vyjádřit jako reakci typu :



Rovnovážnou konstantu, nazývanou při tomto druhu reakcí konstantou asociací, lze vyjádřit vztahem :

$$K_{\text{as}} = \frac{[\text{komplex}]}{[\text{A-H}] [\text{B}]}$$

$[\text{A-H}]$ = koncentrace protondonoru, $[\text{B}]$ = koncentrace protonakceptoru.

Infračervená spektroskopie se užívá pro analýzu rovnovážné směsi. Hodnoty asocičních konstant a termodynamických veličin ΔH , ΔG a ΔS tvorby komplexů mezi jediným protondonorem (nejčastěji je užíván fenol) a různými protonakceptory, naměřené

v témže prostředí a za týchž experimentálních podmínek, referují o rozdílech ve vlastnostech molekul protonakceptoru v závislosti na jejich strukturních změnách a mohou být tedy použity jako relativní míra bazicity u látek z porovnávané řady sloučenin. Mohou však být studovány i opačné případy, kdy je určována kyselost serie protondonorů vůči jedné standardní bázi.

Koncentrace jednotlivých složek studované ternární směsi je ve většině případů určována pomocí hodnoty extinkce absorpčního pásu valenční vibrace O-H neasociovaného fenolu, projevujícího se v oblasti kolem 3600 cm^{-1} . K tomuto účelu byla zkonstruována temperovaná kyveta o tloušťce 10 mm s okénky z CaF_2 . Během registrace ič. spektra byla měřena teplota ternární směsi pomocí termistoru vloženého do měřeného roztoku. Nebezpečí kondenzace atmosferické vodní páry na okénkách kyvety bylo odstraněno pomocí proudu ohřátého a vysušeného dusíku, zaváděného do kyvetového prostoru.

Jednou z velmi důležitých podmínek pro měření ič. spekter ternárních směsí s cílem výpočtu asocičních konstant je vhodná volba koncentrací protondonoru a protonakceptoru. Fenol podléhá při koncentracích vyšších než 0.006 M vlastní asociaci. Při našich měřeních se koncentrace fenolu v ternární směsi pohybovala kolem 0.002 M , takže tvorbu dimeru resp. trimeru nebylo třeba při výpočtech hodnot asocičních konstant uvažovat. K výpočtu hodnot asocičních konstant jsme používali postup, při kterém je využito podílu hodnot dvou maximálních extinkcí jako míry koncentrace volného protondonoru. Tento podíl nám udává disociační (α) vznikajícího komplexu. Konečný výraz pro výpočet hodnoty asociční konstanty tvorby komplexů při různých teplotách je :

$$K_T = \frac{(1 - \alpha)}{\alpha [C_b - C_a (1 - \alpha)]}$$

C_b = konc. protonakceptoru, C_a = konc. protondonoru v mol/l a $(1 - \alpha)$ = konc. komplexu. Z teplotní závislosti K_T byly pomocí známých vztahů vypočteny hodnoty ΔH , ΔG_{25} a ΔS .

Pro testování zkonstruované aparatury bylo zvoleno porovnání hodnot ΔH interakce acetonu a acetonitrilu s fenolem s literárními údaji. Toto porovnání, které poskytlo prakticky

shodné výsledky, je vhodné vždy před a po měření ternární směsi pro posouzení konstantnosti experimentálních podmínek ve vymezeném časovém intervalu. Přesnost stanovení termodynamických veličin byla vyjádřena hodnotou střední chyby jednotlivého měření, získanou 10ti násobným měřením ternární směsi protondonor-protonakceptor- CCl_4 . Její hodnota činila ± 0.1 kcal/mol.

Zabývali jsme se studiem relativní basicity řady izomerních dibutylsulfidů a dibutylsulfoxidů v závislosti na povaze jejich substituentů. Závislost hodnot Taftových konstant σ jednotlivých butylových skupin na hodnotách ΔH tvorby komplexů mezi fenolem a jednotlivými sulfidy resp. sulfoxidy vykazují v obou studovaných případech lineární průběh odpovídající poznatku, že s úbytkem +I efektu jednotlivých substituentů se hodnoty ΔH interakce zmenšují. Korelací mezi hodnotami ΔH a ΔG je možné indikovat přítomnost sterických efektů v molekule protonakceptoru. V hodnotách ΔH se projeví v některých případech i tak malé efekty, jako je prostorová poloha volného elektronového páru v molekule protonakceptoru. Pomocí uvedené metodiky byl přesvědčivě demonstrován vliv jednotlivých substituentů fenolu umístěných v polohách m- a p- na sílu vodíkové vazby s difenylsulfoxidem.

Uvedená problematika je fundamentálně studována v řadě prací Axnese, Gramstada, Westa aj., publikovaných v letech 1960 - 66 v Acta Chim. Scand., Spectrochim. Acta a J. Am. Chem. Soc.

Zájmová skupina chemické spektroskopie

3. schůze se konala dne 15. listopadu 1972 v Ústavu makromolekulární chemie ČSAV v Praze. Schůzi řídil Dr. Ing. Bohdan Schneider DrSc.

Na programu byly tyto přednášky :

M. H o r á k , O. H e l m i c h , Ústav fyzikální chemie a elektrochemie J. Heyrovského ČSAV, Praha : Problémy identifikace chemických sloučenin s použitím spektroskopických metod.

V referátu byly vyloženy obecné zásady i praktické aspekty identifikace chemických sloučenin; k ověření stanovených zásad byly analyzovány velké soubory sloučenin (především soubor spekter a fyzikálních vlastností 1000 alkaloidů ze stejnojmenné sbírky J. Holubka). Identifikační proces byl přitom pojat jako disciplína z oblasti teorie informace. Problém byl řešen s ohledem na možnost využít samočinných počítačů k urychlení mechanických operací při identifikaci.

Při identifikaci, tj. "znovuobjevení" chemické sloučeniny se zjišťuje, zda patří do souboru již dříve poznanych a popsanych sloučenin. Srovnání se provádí pomocí množin identifikačních znaků. Byly studovány vlastnosti těchto množin a jednotlivých znaků. Ukázalo se, že hodnoty znaků jsou pro soubory sloučenin normálně rozloženy a že se tedy chovají jako náhodně proměnné. Byly probrány způsoby testování účinnosti identifikačního procesu stochastickými metodami a vysvětleny zásady vhodnosti jednotlivých typů identifikačních znaků.

Spektra, nesoucí obvykle velké množství k identifikaci užitečné informace, mohou být snadno transformována do podoby vhodné pro strojové zpracování. Bylo ukázáno, jak se takové transformace provádějí s elektronovými a vibračními spektry s ohledem na to, že spektra jsou pojímána fenomenologicky.

V. K u b e l k a , VŠCHT Praha : Hmotová spektrometrie ve spojení s plynovou chromatografií za účelem identifikace organických látek.

Hmotová spektrometrie je poměrně stará analytická metoda (1911). Její použití pro účely organické analýzy se však datují do období až po druhé světové válce (1950-1960). Pro svou vysokou citlivost a rychlost záznamového řetězce je doposud jedinou analytickou metodou, kterou lze úspěšně přímo spojit se separační metodou jako např. plynovou chromatografií. Nevýhodou hmotové spektrometrie je její destruktivnost vůči analyzované látce - nemůžeme získat látku zpět.

1. Vznik hmotových spekter.

Před vlastní hmotově spektrometrickou analýzou jsou molekuly převedeny do ionizovaného více či méně excitovaného stavu. Ionizace může být dosaženo různými způsoby :

1. Ionizace nárazem elektronů
2. Ionizace polem
3. Chemická ionizace (ion-molekulární reakce)
4. Fotoionizace
5. Jiskrová ionizace
6. Ionizace zachycením elektronu (negativní ionty)

2. Interpretace hmotových spekter.

Diskuse hmotově spektrometrické fragmentace pro účely analýzy struktury dané látky musí být založena na struktuře molekuly v základním stavu před ionizací, jelikož struktury resultujících iontů jsou neznámé. Fragmentace molekulárního iontu je popsána s minimální strukturální změnou v každém reakčním kroku. Existují v podstatě dvě kvalitativní teorie hmotové spektrometrie, které se ukázaly být velmi významnou pomocí při určování struktur. První z nich je založena na posuzování stability produktů fragmentace a druhá na určení lokalizace kladného náboje v daném iontu. Hlavním přínosem těchto teorií je, že jsou s to klasifikovat mnoho typů fragmentačních procesů do několika obecných kategorií chování iontů. Jestliže známe tyto kategorie je mnohem snazší diskutovat hmotově spektrometrické fragmentace nových sloučenin známé nebo neznámé struktury.

3. Dávkování.

Základní podmínkou dávkování do iontového zdroje hmotového spektrometru je, aby vzorek byl v plynném stavu a jeho nátok byl dostatečný pro získání intenzivního hmotového spektra tj. asi 10^{-9} g/sec pro většinu problémů z oblasti organické hmotové spektrometrie plně vyhovuje výběr ze tří základních druhů dávkování :

1. Pro chemicky čisté sloučeniny, plyny nebo kapaliny, popřípadě velmi těkavé pevné látky, lze použít vytápěného reservoáru spojeného molekulárním sítím s iontovým zdrojem hmotového spektrometru.

2. Pro chemicky čisté, ale málo těkavé sloučeniny se používá přímého vstupu do iontového zdroje.
3. Směsi organických látek se dávkuje do plynového chromatografu přímo spojeného s hmotovým spektrometrem.

4. Přímé spojení GC-MS.

Obě metody jsou téměř ideálně komplementární. Plynová chromatografie je dosud neúčinnější separační metoda pro velmi malá množství organických látek (řádově 10^{-5}) a hmotová spektrometrie je rychlá identifikační metoda s malými nároky na množství vzorku (10^{-6} g). Pro spojení s hmotovým spektrometrem je možné použít kterýkoliv běžný plynový chromatograf. Pracuje se všemi možnými typy chromatografických kolon : plněné, semikapilární a kapilární.

Plynový chromatograf pracuje většinou za atmosférického tlaku a iontový zdroj hmotového spektrometru za tlaku 10^{-6} torr. Mimo to jsou látky rozdělené v plynovém chromatografu velmi zředěné nosným plynem. Tyto dva problémy spojení se řeší vřazením separátoru nosného plynu mezi plynový chromatograf a hmotový spektrometr. Pouze v případě kapilárních kolon s průtokem nosného plynu $1 \text{ cm}^3/\text{min}$ je možné opravdu přímé spojení s iontovým zdrojem hmotového spektrometru. Přímé spojení plynového chromatografu a hmotového spektrometru je dosud jediný způsob, jak určit struktury organických sloučenin ve směsích, které jsou dostupné jenom v malých množstvích (10^{-3} g), např. extrakty z rostlinných a živočišných tkání. Také určování stopových nečistot ve směsích je nesnadný problém bez pomoci GC-MS metody. Navíc je možno pomocí této metody určit i struktury látek, které nelze rozdělit na plynovém chromatografu. V tomto případě je nutno zaznamenat hmotová spektra v několika bodech chromatografické vlny, která představuje směs obou látek a získaná hmotová spektra navzájem odečíst. Pole použití moderního GC-MS systému je velmi široké. Bez nadsázky lze říci, že je revolucí v oblasti organické analýzy pro vědecké účely a potřeby průmyslu. O vysokých schopnostech GC-MS kombinace svědčí také to, že byla zařazena do výzkumu vesmíru. Byl zkonstruován malý kombinovaný GC-MS s dvojitou fokusací, rozlišením 200, k analýze vypařitelných organických sloučenin obsaže-

ných na povrchu Marsu. Váha přístroje je 20 kg a citlivost 0,1 ppm na váhu celkového vzorku půdy. Přístroj má analyzovat šest vzorků za 90 dní pobytu na Marsu a údaje předat na Zem.

5. Způsob zpracování dat.

Je důležité si uvědomit, že doba potřebná pro získání experimentálních podkladů je zhruba 20 minut pro jednu analýzu. Z toho plyne, že při použití GC-MS vzniká velké množství experimentálního materiálu. Tento přístroj při plném vytížení produkuje až stovky spekter denně. Zpracování údajů vyžaduje práci poměrně velkého týmu vědeckých pracovníků. Pomoc malého samočinného počítače přímo řídicího takový přístroj se ukazuje nezbytná. Malý řídicí počítač nejenže redukuje množství papírové práce, ale zvyšuje kvalitu získaných informací. Umožňuje totiž okamžité odečtení pozadí, korekci na změnu parciálního tlaku v iontovém zdroji během záznamu chromatografického píku a zaznamenávání průměrného hmotového spektra.

Již poměrně dlouhou dobu jsou laboratorně vyráběny přístroje, kterými lze digitalizovat celočíselné hodnoty m/e a jim odpovídající intenzity celého spektra, resp. jeho vybrané části. Tyto systémy však nenašly hlubšího použití pro malou spolehlivost. První použité analogo-digitální převodníky byly příliš pomalé pro běžnou rutinní práci (př. GC-MS), měly malou kapacitu.

V nedávné době nastal nebyvalý vzrůst v počtu a různorodosti přístrojů pro zpracování MS dat. Téměř všechny používají počítače s velkou operační rychlostí. Jejich spojení s hmotovým spektrometrem je buď přímé "on line" (tzv. současně se záznamem spektra a bezprostředně po probíhá zpracování dat, přičemž činnost spektrometru je řízena povely z počítače, nebo nepřímé "off line" (data jsou zpracována odděleně). Přesto, že bylo vyvinuto několik velmi úspěšných "off line" systémů, "on line" systémy mají podstatné výhody pro GC-MS a high resolution, což jsou základní aplikace hmotové spektrometrie.

6. Interpretace dat pomocí počítače.

Doposud existují dva způsoby interpretace hmotových spekter pomocí počítače. První spočívá v mechanickém porovnávání

získaného spektra se standardními spektry uloženými v paměti počítače. U druhého způsobu vycházíme při interpretaci ze znalostí vztahů mezi chemickou strukturou látky a jejím hmotově spektrometrickým chováním. Strukturálně spektrální korelace mohou být programovány různým způsobem :

1. Prvý způsob zpracování programu pro strojovou interpretaci vychází ze skutečnosti, že ve spektrech majících stejné strukturní stavební jednotky se objevují stejné, pro ně charakteristické fragmenty (tak lze odlišit uhlovodíky od esterů mastných kyselin, aminů apod.). Tímto způsobem určíme typ struktury dané neznámé látky a vlastní identifikace struktury pak provedeme s použitím vhodného standardního programu.
2. Počítač může generovat nejruznější struktury odpovídající svou hodnotou molekulárnímu iontu neznámé látky a pak zjišťovat, která ze struktur by měla stejné fragmenty jako má daná látka. Mnohem lepší výsledky v identifikaci struktury lze dosáhnout, používáme-li současně informaci jiných spektrálních metod (např. NMR).
3. Velmi slibný postup, který se v současné době prudce rozvíjí, je založen na korelaci spekter různých látek, majících jednu i více funkčních skupin. Interpretace spektra probíhá tak, že si zvolíme jednu funkční skupinu (C=O, CH₂-O-CH₂, NH, OH atd.) a zjišťujeme porovnáním našeho spektra se standardními spektry všech látek majících danou skupinu, má-li studovaná látka tuto skupinu. Odpověď počítače je pak pouze ano nebo ne. Opakujeme-li tuto operaci se všemi známými funkčními skupinami a pak i se základními skelety (furanový cyklus, aromatický cyklus atd.), získáme s velkou pravděpodobností věrný obraz struktury dané látky.

Zájmová skupina spektroskopie s vysokým rozlišením a stimulované emise

Ve dnech 4.-8. září 1972 konal se v budově Elektrotechnické fakulty ČVUT v Praze II. Mezinárodní seminář o infračervené spektroskopii s vysokým rozlišením, který ve spolupráci

s Československou spektroskopickou společností při ČSAV pořádal Ústav fyzikální chemie a elektrochemie J. Heyrovského ČSAV. Semináře se zúčastnilo více než 100 účastníků z 19 zemí, většinou zvučných jmen v čele s nositelem Nobelovy ceny G. Herzbergem.

V průběhu semináře bylo proslouveno více než 45 odborných přednášek především z oblasti obecné teorie rotačně-vibračních spekter; zvláštní pozornost byla přitom věnována problémům molekul s velkou amplitudou vibrace. Část přednášek byla věnována způsobům získání a analýzy vysoce rozlišených infračervených a submilimetrových spekter. V průběhu semináře se uskutečnila exkurse na pracoviště oddělení molekulové spektroskopie ÚFCHE J. Heyrovského ČSAV, kde je budován vysokorozlišovací infračervený spektrometr vlastní konstrukce.

Bylo velkou ctí pro pořadatelské organizace, že se na půdě ČSSR podařilo zajistit schůzku špičkových pracovníků z molekulové spektroskopie. S potěšením může být konstatováno, že tato schůzka proběhla k uspokojení všech přítomných a stala se tak jak po odborné tak i společenské stránce významnou událostí roku 1972.

Zájmová skupina Mössbauerovy spektroskopie

3. pracovní schůze se konala dne 5. prosince 1972 v Ústavu fyzikální metalurgie ČSAV v Brně. Schůzi řídili dr. Tomáš Zemčík a M. Prejsa.

Vzhledem ke konání 5. konference soc. zemí o Mössbauerově spektrometrii v Bratislavě v září 1973 se program práce skupiny bude převážně vztahovat k této akci. Na 4. pracovní schůzi budou v abstraktech presentovány a prodiskutovány čs. příspěvky pro uvedenou konferenci.

Na programu byla přednáška :

H. W e g e n e r , Universität Erlangen-Nürnberg :
Mössbauer Spektren und Spinwaves in Ferricamoniumpulver und other Mössbauer Experiments in Erlangen.

ZPRÁVY Z KOMISÍ

Komise pro výchovu a školství

Nová přednáška : "Úvod do molekulární vibrační spektroskopie".

přednášející : Růžička A., Toužín J. a Černík M. Přírodovědecká fakulta University J.E. Purkyně v Brně.

Přednáška je výběrová a je určena posluchačům 4. a 5. ročníku oboru chemie i učitelských kombinací.

Je zaměřena na využití molekulární spektroskopie pro řešení problémů struktury anorganických látek.

Přístrojová komise

F o t o c h e m a n.p. Hradec Králové

nabízí k zapůjčení a pozdějšímu odkoupení tyto přístroje :

Laser Mikrospektral Analysator LMA-1

UV - Spektrograph Q - 24

Spektrenprojektor SP2

Přístroje jsou v dobrém technickém stavu, prakticky nepoužité, rok výroby 1970.

Dne 15. února 1973 zemřel ve věku 51 let
po krátké, těžké nemoci

Ing. Ludvík K u č e r a CSc,

člen a funkcionář bývalého Sdružení pro výzkum
ve spektrální analýze, zakládající člen a dlouho-
letý hospodář Čs. spektroskopické společnosti.

Nám, kteří jsme s ním úzce spolupracovali,
způsobil jeho odchod velkou bolest.

Budiž čest jeho památce.

Členy zájmové skupiny plamenové spektrometrie a
všechny ostatní zájemce o atomovou absorpční spektrometrii upo-
zorňujeme, že závod VEB NARVA, Berliner Glühlampenwerk (NDR)
jako první a vůbec jediný v zemích RVHP začíná v tomto roce 1973
s výrobou prvních typů

v ý b o j e k s ě t ů k a t o d o u .

Dle informačního bulletinu, který jsme od výrobce obdrželi, bu-
dou zpočátku k dispozici výbojky pro následující prvky :

vápník	typ Ca HK
měď	Cu HK
železo	Fe HK
hořčík	Mg HK
molybdén	Mo HK
olovo	Pb HK
zinek	Zn HK

VEB NARVA má již značné zkušenosti s výrobou spektrálních výbo-
jek a k výrobě výbojek s dutou katodou přistupuje na základě
dlouhodobého výzkumu a dokonalé přípravy výroby - zaručuje pro-
to vysokou jakost uvedených zdrojů.

Výbojky lze použít jak se stejnosměrným, tak s im-
pulsním buzením (čtvercový průběh napětí). Udávaná životnost vý-
bojky při impulsním napájení je 3000 mAh, tzn. že za danou dobu
klesne intenzita záření (viz tab. 2) zhruba na polovinu. Pro stej-
nosměrné napájení je uváděna životnost poněkud vyšší. Rozměry vý-
bojek VEB NARVA jsou uvedeny v tabulce 1, elektrická a spektrál-
ní charakteristika jednotlivých typů výbojek v tabulce 2. Výrob-
ce však neuvádí žádné podrobnější konstrukční údaje (zda se jed-
ná o stíněný typ, jaký je materiál a tvar katody, zda bylo použi-
to vnitřního gettru a je možné občasné čištění přepolováním apod.)
ani nutné komerční údaje (cena, dodací lhůta, plánované rozšíře-
ní sortimentu apod.). Proto případným zájemcům doporučujeme obrá-
tit se s dotazy přímo na výrobce.

Vydává Československá spektroskopická společnost při ČSAV
se sídlem ve Výzkumném ústavu ČKD v Praze 9, Na Harfě 7

Za ČSSS zodpovídá dr.B.Moldan CSc
Redakce P.Vampolová. Redakční uzávěrka dne 20.února 1973

Pouze pro vnitřní potřebu.

NČSAV - MTS IT 0273/1973

Vytiskla Státní tiskárna, n.p., závod 5, Praha 8.