



Československá spektroskopická společnost

Bulletin

17

1974

Čs. spektroskopická spol.
Pří ČSAV
KNIHOVNA
Přírůstk. č. 94

V období od 12.června 1973 do 5.prosince 1973
pořádala Čs.spektroskopická společnost při ČSAV tyto akce :

Seminář "Rtg spektroskopie jako analytická metoda"
ve Zvíkovském Podhradí

3.pracovní schůzi odborné skupiny hmotové spektrometrie
v Praze

4.pracovní schůzi odborné skupiny hmotové spektrometrie
v Bratislavě

1.pracovní schůzi odborné skupiny elektronové spektroskopie
a fotochemie v Pardubicích

4.pracovní schůzi odborné skupiny Mössbauerovy spektroskopie
v Kutné Hoře

6.pracovní schůzi odborné skupiny instrumentálních radioanaly-
tických metod v Praze

7.pracovní schůzi odborné skupiny plamenové spektroskopie
v Praze

13.pracovní schůzi odborné skupiny lokální elektronové mikro-
analýzy v Praze

16.zasedání hlavního výboru ČSSS

Volební valné shromáždění

Dne 4.prosince 1973 se konalo v Národním technickém museu v Praze 16.zasedání hlavního výboru. Schůzi zahájil a řídil předseda Čs.spektroskopické společnosti doc.dr.E.Plško DrSc.

Zprávu o činnosti předsednictva přednesl dr.Moldan. Předsednictvo se pravidelně schází v sekretariátě v Praze 6, Kozlovská 1. Veškerá činnost je zachycena v zápisech, které jsou pro případné zájemce k dispozici. Dr.Moldan upozornil, že z pozvaných zahraničních hostů na V.čs.spektroskopickou konferenci nebyl nikdo ČSAV schválen.

Ve zprávě o činnosti molekulové sekce konstatoval Ing.Pisárčík, že těžší práce bude přeneseno do větších akcí a bude se pokračovat ve výchově nových kádrů.

Na podzim 1974 se připravuje letní škola "Vibrační spektroskopie krystalů".

Dr.Horák referuje o zřízení odborné skupiny elektro- nové spektroskopie a fotochemie, kterou vede Ing.Nepraš. Vedení odborné skupiny chemické spektroskopie převezme Ing.Pisárčík. Na příštím hlavním výboru budou referovat jednotliví vedoucí odborných skupin molekulové sekce o práci svých skupin.

Ve zprávě o činnosti atomové sekce podali zprávu vedoucí odborných skupin.

OS spektroskopie kovů připravuje kurz statistiky.

OS Rtg spektrální analýzy pořádala seminář "Rtg spektroskopie jako analytická metoda", který byl účastníky kladně hodnocen. Skupina plánuje na příští rok opět monotematický seminář.

OS spektrální laserové mikroanalýzy neuspořádala žádnou schůzi, ale zúčastní se několika přednáškami V.čs.spektroskopické konference.

OS instrumentálních radioanalytických metod uspořádala konferenci o instrumentální aktivační analýze - IAA 73. Na příští rok plánuje konferenci IAA 74.

OS spektroskopie nevodivých materiálů - v příštím volebním období povede skupinu Ing.Flórián. Na V.čs.spektroskopické konferenci bude několik referátů týkajících se problému matrixefektů.

OS automatické spektroskopie uspořádala setkání pracovníků kvantometrických stanic. Na příští rok se opět plánuje kurz "Automatická spektroskopie".

OS plamenové spektroskopie povede v příštím volebním období dr.Rubeška. Skupina uspořádala II.čs.konferenci o plamenové spektroskopii a pracovní schůzi, kde byly předneseny 2 referáty. V příštím roce bude mimo účast na V.čs.spektroskopické konferenci uspořádáno 1 zasedání.

OS elektronové lokální mikroanalýzy uspořádala dvě pracovní schůze zaměřené na techniku a metodiku práce na přístrojích. Byl vysloven požadavek, aby pracovníci na scanning mikroskopech byli zapojeni do práce odborné skupiny.

Zprávu o činnosti komisí přednesl dr.Rubeška.

Přístrojová komise - připravuje výstavku přístrojů na V.čs.spektroskopické konferenci v Havířově.

Školská komise - rozvíjí recenzní činnost odborných publikací.

Komise názvoslovná - doc.Polej navrhuje zpracovat názvosloví molekulové spektroskopie.

Dr.Moldan zhodnotil ediční činnost. Vzhledem k tomu, že v nakladatelství Akademia jsou s tiskem Bulletinu značné potíže bude Bulletin tištěn v Ústředním ústavu geologickém. (Při dodržení termínu odevzdání čísla do tisku je přislíben výrobní termín 6 neděl). Dr.Moldan upozornil, že je nutné včas odevzdávat resumé přednášek.

O stavu členské základny podala zprávu dr.Nová.

Společnost má 264 kolektivních členů a 13 individuálních (to je 764 osob). Příspěvková morálka je dobrá - nezaplátilo 10 kolektivních členů.

Příprava voleb hlavního výboru. Kandidátka hlavního výboru byla schválena Kolegiem pro chemii a chemickou techniku.

O přípravě V.čs.spektroskopické konference referoval Ing.Kuboň. Přípravy probíhají úspěšně - dosud se přihlásilo 300 účastníků, kteří přihlásili 90 referátů.

za organizaci zodpovídá

Ing.Kuboň

za přednášky

dr.Horák

za kulturní program

Ing.Jánošíková

za výstavu přístrojů

Ing.Pietrosz

Po konferenci bude vydán sborník přednesených referátů.

Hlavní výbor doporučil, aby byla uvolněna jedna místnost pro výstavu přístrojů.

Dr.Moldan referuje, že bylo Československu uděleno právo pořádat v roce 1977 XX.Colloquium Spectroscopicum Internationale.

Dne 5.prosince 1973 se konalo v přednáškovém sále Ústavu makromolekulární chemie ČSAV v Praze 6 valné shromáždění Čs.spektroskopické společnosti. Na schůzi byla zhodnocena činnost společnosti v období od roku 1970 do roku 1973. Odstupujícímu výboru bylo uděleno absolutorium a na funkční období 1974 až 1976 byl zvolen nový výbor. Nový hlavní výbor je složen takto:

Předseda : Dr.Josef K u b a CSc, Národní technické museum,
Praha 7

Místopředseda : Doc.Ing.Eduard P l š k o DrSc, Geologický
ústav University Komenského, Bratislava

Místopředseda : Ing.Andrej Š v e h l a CSc, Oravské ferozliatinárske závody, Istebné

Vědecký tajemník : Dr.Milan H o r á k CSc, Ústav fyzikální chemie a elektrochemie J.Heyrovského ČSAV, Praha

Organizační tajemník : Dr.Bedřich M o l d a n CSc, Ústřední
ústav geologický, Praha

Hospodář : Dr. Alena Nová CSc, Ústřední ústav geologický,
Praha

Předseda atomové sekce : Dr. Jan Mráz, Výzkumný ústav ČKD,
Praha

Předseda molekulové sekce : Ing. Jaromír Moravec CSc,
Ústav jaderného výzkumu ČSKAE, Řež u Prahy

Referent pro zahraniční styky : Dr. Ivan Rubeška CSc,
Ústřední ústav geologický, Praha

Referent pro komise : Dr. Karel Ulbert CSc, Ústav makro-
molekulární chemie ČSAV, Praha

Revizní komise :

Ing. Ondrej Filo, Katedra chemie, hutnická fa-
kulta VŠT, Košice

Ing. Dana Kolihová CSc, Katedra technolo-
gie ropy a petrochemie VŠCHT, Praha

Ing. Eduard Martiny, Geologický ústav SAV,
Bratislava

Členové hlavního výboru :

prof. Dr. Vojtěch Kellö, člen korespondent ČSAV,
Katedra fyzikální chemie, chemická fakulta SVŠT,
Bratislava

Dr. Jana Kubová, Geologický ústav UK,
Bratislava

Ing. Vratislav Svoboda CSc, Ústav pro výzkum,
výrobu a využití radioisotopů, Praha

doc. Ing. Mikuláš Matherny CSc, Katedra che-
mie, hutnická fakulta VŠT, Košice

Ing. Ján Šustek, Výzkumný ústav agrochemickej
technológie, Bratislava

Miroslav Vída prom. chem., Katedra fyzikální
chemie, chemická fakulta SVŠT, Bratislava

Náhradníci hlavního výboru :

Dr. Danica Doskočilová CSc, Ústav makro-
molekulární chemie ČSAV, Praha

Doc. Dr. Ing. Zbyněk Ksandr CSc, VŠCHT, Praha

Členy hlavního výboru jsou i vedoucí odborných skupin :

Ing. K. Flórián - OS spektroskopie nevodivých materiálů

Ing. O. Staňková - OS spektroskopie kovů

Dr. I. Rubeška CSc - OS plamenové spektroskopie

Ing. K. Kuboň - OS automatické spektroskopie

Dr. J. Waňková CSc - OS rentgenospektrální analýzy

Ing. F. Štorek - OS lokální elektronové mikroanalýzy

Ing. J. Jánošíková - OS spektrální laserové mikroanalýzy

Ing. M. Vobecký CSc - OS instrumentálních radioanalytických metod

Ing. M. Pisárčík CSc - OS chemické spektroskopie

Dr. A. Vaško DrSc - OS spektroskopie pevného stavu

Doc. Dr. D. Papoušek CSc - OS spektroskopie s vysokým rozlišením
a stimulované emise

Ing. J. Sitek - OS Mössbauerovy spektroskopie

Dr. Z. Herman CSc - OS hmotové spektrometrie

Ing. M. Nepraš CSc - OS elektronové spektroskopie a fotochemie

Doc. Dr. Ing. B. Polej CSc - předseda komise pro názvosloví

Ing. J. Jokl CSc - předseda komise pro přístroje

Ing. J. Štefanec CSc - předseda komise pro výchovu a školství



Na valném shromáždění byly prosloveny přednášky :

P. K o u b s k ý , Astronomický ústav ČSAV, observa-
toř Ondřejov : Spektroskopie z paluby umělých družic Země.

Astronomická pozorování mimo zemskou atmosféru jsou jednou z nejvýznamnějších technik, které ovlivnily vývoj astronomie a astrofyziky v posledních letech. Před třiceti lety využívala astronomie pozorování v oboru 4000 - 7000 Å. Tím byl obor studia kosmických těles omezen na zdroje tepelného záření o teplotě několika tisíc stupňů. Studené, horké objekty a zdroje netepelného záření zůstávaly mimo možnosti astronomie. Postupně se obor spektra začal rozšiřovat. Po studiu kosmického záření a radiových vln z vesmíru se začínají astronomové zajímat o obory, které absorbují zemská atmosféra - X záření, vakuové ultrafialové a některá pásma infračervená a radiová. Pokrok v této oblasti byl umožněn především použitím balonů, výškových raket a umělých družic. Astronomie získává možnost studovat nebeská tělesa v širokém oboru elektromagnetického spektra. Tím se podstatně zlepšují metody testování hypotéz v astrofyzice. Navíc se objevují nové třídy objektů (quasary, pulsary, kolapsary). Kosmická astronomie dovolí také plné využití rozlišovací schopnosti optických přístrojů. Vlivem turbulence atmosféry jsou rozlišovací schopnosti pozemských astronomických přístrojů asi o řád horší než teoretické. Mnohem nižší úroveň šumu v kosmickém prostoru dovolí přesnější měření nebo sledování slabších objektů.

Dosud získané výsledky v oboru kosmické astronomie se převážně týkají studia spekter v rentgenovém a ultrafialovém oboru. Družice zatím nepřinesly žádné snímky, které by svou rozlišovací schopností převyšovaly pozemní možnosti. Jedinou výjimkou je studium povrchu Měsíce a Marsu. Tyto výsledky však byly získány z bezprostředního okolí těchto těles. Dobré snímky Slunce a planet byly získány při letech výškových balonů.

V budoucnu se uvažuje o zřízení velké kosmické observatoře, která by získávala jak spektra s velkou rozlišovací schopností, tak přímé snímky. Reálně se uvažuje o vypuštění dalekohledu o průměru objektivu 3 metry. Vybudování stálé observatoře by také znamenalo zpřístupnění této nadějně techniky širší-

mu okruhu odborníků, protože v současné době jsou finanční otázky rozhodujícím faktorem kosmické astronomie. Náklady spojené s vývojem, konstrukcí, vypuštěním a sledováním jedné astronomické družice, jejíž životnost je sotva několik let, jsou nejméně o řád vyšší než vybudování velkého optického astronomického přístroje na Zemi se životností desetkrát delší.

V. D a n i e l i s , Ústav fyzikální chemie a elektrochemie J. Heyrovského ČSAV, Praha : Detekce a identifikace mezihvězdných molekul.

Přednáška je ve zkráceném znění otištěna na konci tohoto Bulletinu.



ATOMOVÁ SEKCE

Odborná skupina rentgenospektrální analýzy

Ve dnech 1. - 5. října 1973 pořádala odborná skupina rentgenospektrální analýzy ve Zvíkovském Podhradí seminář "Rentgenová spektrometrie jako analytická metoda". První část přednášek semináře byla věnována teoretickým základům rentgenové fluorescenční analýzy s úplným a systematickým odvozením potřebných teoretických vztahů, s přihlédnutím k jejich uplatnění v praxi. Na úvodní část navázaly přednášky věnované především experimentální metodice, transformacím naměřených veličin na chemické složení analyzovaného vzorku a ověření chyb a přesnosti stanovení.

Semináře se zúčastnilo 50 pracovníků z výzkumných ústavů i průmyslových laboratoří z celé republiky. Mimo odborného přínosu umožnil tento seminář navázat bližší osobní kontakty pro metodickou i technickou spolupráci jednotlivých laboratoří.

Na závěr semináře bylo rozhodnuto navázat na tuto akci a pořádat v budoucnu obdobné semináře se specializovaným zaměřením na jednotlivé detailní problémy rentgenové spektrální analýzy.

Byly předneseny přednášky :

J. Drahokoupil

Fyzikální základy rentgenospektrální analýzy

(1. Charakteristické a spojitě rtg spektrum, 2. Interakce rtg záření s hmotou, 3. Detekce záření, 4. Spektrometry).

J. Marek

Experimentální metodika kvantitativní rentgenfluorescenční analýzy s použitím standardů.

Z. Ersepke

Rentgenová fluorescenční analýza

M. Novotný

Přístroje pro rentgenofluorescenční spektrální analýzu

J. Fiala

Chyby při rentgenospektrální analýze

M. Vejs

Bezkrystalová rentgenofluorescenční analýza

Texty přednášek byly účastníkům předány jako materiály semináře.

Odborná skupina instrumentálních radioanalytických metod

6. pracovní schůze se konala dne 21. listopadu 1973 v Ústavu makromolekulární chemie ČSAV v Praze. Schůzi řídil Ing. M. Vobecký CSc.

Byly předneseny přednášky :

M. V o b e c k ý , Ústav experimentální mineralogie a geochemie ČSAV, Praha; L. P a v l í k , Izotopová laboratoř biologických ústavů ČSAV, Praha : Úvaha o výběru referenčního materiálu rostlinného původu.

Stoupající význam výzkumu stopových prvků v objektech rostlinného a živočišného původu klade značné nároky na oblast elementární analýzy. Je to třeba chápat ve smyslu citlivosti

a přesnosti stanovení se zvláštním důrazem na správnost hodnot stanovovaných prvků. Toto poslední kritérium je v současné době mimořádně aktuální proto, že při interpretaci výsledků analýz biologických materiálů získaných různými metodami a na rozličných pracovištích může docházet k nesprávným závěrům. K omezení tohoto nebezpečí slouží standardní referenční materiály (SRM), které jsou svým elementárním, ale též molekulárním složením a fyzikálními vlastnostmi blízké analyzovaným materiálům. Druhovú příbuznost je významná zvláště pro metody destruktivní, neboť především rozklad (mineralisace) biologických materiálů není vždy jednoduchou operací a bývá často spojen s nebezpečím ztrát nebo kontaminace stanovovaným prvkem (při užití neaktivačních metod).

I když aktivační analýza je ve své podstatě metodou velice objektivní, přesto při ověřování nových postupů, při průběžné kontrole zvláště destruktivních radiochemických postupů, jakož i pro srovnání s ostatními analytickými metodami je nezbytné užívat SRM. Je to dokonce v rámci mezinárodních výzkumných projektů předepisováno.

Za SRM je považován materiál vyhovující podmínkám elementární homogenity a znalosti elementárního složení založené na stanovení alespoň dvěma nezávislými metodami, přičemž materiál zaručující pouze homogenitu se klasifikuje jako standardní materiál.

V analytické praxi se nyní užívá hlavně dvou SRM připravených v National Bureau of Standards, které jsou realizovány ovocným listím a hovězími játry (SRM 1571 a SRM 1577). Dále je neméně často užíván i Bowenův standard představovaný kapustou (Bowen's kale).

Při výběru vhodného materiálu k přípravě SRM se říjíme především požadavkem dosažení maximální elementární (chemické) homogenity. Splnění tohoto požadavku je v živé přírodě a to jak v oblasti živočišné tak i rostlinné velice problematické. Proto výsledek homogenisace materiálu je předmětem důkladné kontroly konečného produktu. Nutno poznamenat, že s ohledem na splnění požadavku homogenity SRM se dodržuje i jeho minimální množství brané k analýze (v případě SRM NBS 1571 a 1577 činí mini-

mální navážka 250 mg). Dalším významným faktorem je možnost přípravy dostatečného množství materiálu. Domníváme se, že toho lze dosáhnout při pěstování nebo výrobě realizované v homogenním systému. Příkladem takto připraveného materiálu jsou řasy nebo kvasinky. Výsledný produkt se v případě řas oddělí odstředěním a suší se sprayově, což vede samo o sobě k homogenisaci materiálu. Kvasnice jako polotuhý produkt pastovitého charakteru lze ještě dodatečně homogenisovat, sušení lze provést loyfilisací s ohledem na možné ztráty tékáním. Obsah některých prvků však můžeme během produkce uvažovaných materiálů do jisté míry regulovat.

Při orientačním průzkumu rostlinných materiálů dostupných ve větším množství jsme do souboru zkoumaných vzorků zařadili :

- a) přírodní rostlinné materiály
- b) materiály vyráběné v roztoku

Soubor prvků stanovitelných instrumentální neutronovou aktivační analýzou je zhruba stejný jak v již zavedeném SRM NBS 1571 tak i ve všech námi uvedených materiálech. Z hlediska elementárního složení jsou tyto materiály vyhovující. Požadavku na homogenitu a dostupnost ve větším množství potřebném pro výrobu celé vsázky SRM nejlépe vyhovují kvasnice. Vysušené kvasnice jsou mírně hygrokopické, zatímco řasy tuto vlastnost neprojevují. Řasy, které jsou tedy vhodnější, nejsou v současné době dostupné ve větším množství, neboť se vyrábějí pouze v pokusném měřítku a celou produkci spotřebuje farmaceutický průmysl. Proto z dosavadního průzkumu se jeví kvasnice jako perspektivní materiál. Zbývá ještě odpovědět na otázku, proč jsme se začali zajímat o možnosti přípravy SRM, když NBS disponuje vhodnými materiály.

V následující tab. 1 jsou uvedeny referenční a informativní hodnoty elementárních obsahů pro některé prvky obsažené v SRM NBS 1571 a 1577. Z uvedeného je zřejmé, že SRM 1571 neposkytuje referenční hodnoty pro řadu v současné době nejaktuálnějších prvků z hlediska výzkumu v biologii, medicíně, ekologii, atd. Lze namítnout, že stačí tedy stanovit interesantní prvky alespoň dvěma nezávislými metodami a problém je vyřešen. Zbývá však ještě zvládnout zcela praktický problém, a to je nepříliš snadné získávání SRM v dostatečném množství a nakonec i

Standardní referenční materiály rostlinného a živočišného
původu National Bureau of Standards

| Prvek | SRM 1571 (listy ovocných stromů) | SRM 1577 (hovězí játra) |
|-------|-------------------------------------|----------------------------|
| B | (24) | |
| N % | $(2,76 \pm 0,02)$ | $10,6 \pm 0,6$ |
| F | (4) | |
| Na % | 82 ± 10 | $0,243 \pm 0,013$ |
| Mg % | $(0,62 \pm 0,01)$ | (605) |
| P % | $(0,209 \pm 0,003)$ | |
| Cl | | (2600) |
| K % | $(1,47 \pm 0,03)$ | $0,97 \pm 0,06$ |
| Ca % | $2,09 \pm 0,03$ | (123) |
| Cr | (2,3) | |
| Mn | (100) | $10,3 \pm 1,0$ |
| Fe | (300 ± 20) | 270 ± 20 |
| Co | (0,2) | (0,18) |
| Ni | $1,3 \pm 0,2$ | |
| Cu | 12 ± 2 | 193 ± 10 |
| Zn | (28) | 130 ± 10 |
| As | (14) | (0,055) |
| Se | (0,08) | $1,1 \pm 0,1$ |
| Rb | | $18,3 \pm 1,0$ |
| Sr | | (0,14) |
| Mo | | (3,2) |
| Ag | | (0,06) |
| Hg | (0,2) | $0,016 \pm 0,002$ |
| Tl | | (0,05) |
| Pb | | $0,34 \pm 0,08$ |
| Bi | (0,1) | |
| U | | (0,0008) |

Obsahy jsou vyjádřeny v ppm pokud není označeno jinak
Nereferenční (informativní) hodnoty jsou v závorkách

jeho poměrně vysoká cena. Protože se při stanoveních stopových prvků stále více doporučuje, ba předepisuje užívání SRM, poroste i spotřeba v jednotlivých laboratořích. Dokonce se formulují požadavky, aby na každých 10 vzorků byl současně analyzován jeden vzorek SRM.

Rostoucí počet československých pracovišť provádějících a požadujících analýzy biologických objektů si vyžádá podle našeho názoru přípravu po jednom SRM pro biologické materiály rostlinného a živočišného původu. Znamená to však spojit síly a schopnosti naší národní analytické základny, abychom mohli kromě kontrolních analýz provést i stanovení nezávislými metodami.

I. O b r u s n í k , Ústav jaderného výzkumu, Řež;
P. K o t a s , Výzkumný ústav pro sdělovací techniku, Praha :
Standardní referenční materiály v NBS.

Pro ověření správnosti a přesnosti analytických rozborů se ve stále větší míře uplatňují standardní referenční materiály (SRM), tj. homogenní materiály se známým, certifikovaným složením. National Bureau of Standards (NBS) se problematikou SRM zabývá již od r. 1910. První SRM byly standardizovány na koncentraci makrosložky, dnešní mají certifikovány i hladinu stopových prvků. Tyto materiály jsou pro aktivační analýzu nejdůležitější. NBS připravuje a prodává následující SRM vhodné pro aktivační analýzu : standardní oceli, skla, horniny a biologické materiály.

Úsilí potřebné pro přípravu a certifikaci SRM je možné ilustrovat na příkladu standardních skel a standardních biologických materiálů. Standardní skla SRM 610-619 byla připravena dopováním extrémně čistého skla firmy Corning 61 prvky tak, aby dala nominální koncentrace 0,02 ppm; 1 ppm; 50 ppm; 500 ppm. Každá vsázka (asi 100 kg) byla přetavena v platinovém kelímku a z ní vytažena tyč délky okolo 200 m a průměru 1,2 cm Czochralského technikou. Pro SRM byl vybrán úsek tyče mezi 60 - 180 m, ze kterého byly diamantovou pilou nařezány destičky tlusté 1 a 3 mm. Zatím byly certifikovány obsahy těchto prvků : Co, Cu, Fe, Pb, Ni, K, Ag, Sr, Th, U. Cena jedné sady destiček (6 kusů o stejné úrovni koncentrací) je 50 \$.

Standardní referenční materiál SRM 1571 - listí z ovocných stromů - byl připraven sušením, mletím (40 mesh) a po rozetření znovu usušen při 85 °C a pečlivě rozmíchán. Následovala sterilizace 4,9 megarady ⁶⁰Co. Homogenita byla kontrolována stanovením N, K a Mg ve vzorcích minimální váhy 250 mg. SRM 1571 je certifikován pro hlavní složky (N, Ca, K), vedlejší složky (Mg, P) a stopové prvky (Fe, Mn, Na, Pb, B, Zn, As, Cu, Rb, Ni, Hg, Cd, Se, U). Cena za 75 g je 72 š.

Standardní referenční materiál SRM 1577 - hovězí játra - je prvním SRM živočišného původu v NBS pro analýzy z oboru biologie a medicíny. Základní surovinou bylo 600 kg čerstvých hovězích jater, zbavených cév, blan a tuku. Po umletí a homogenizaci následovala lyofilizace. Homogenita byla kontrolována stanovením Na, K (atom. absorpce) a Fe, Zn (rtg. fluorescence). SRM 1577 je certifikován pro Cd, Cu, Fe, Pb, Mn, Hg, N, K, Se, Na, Rb, Zn. Pro další prvky (As, Ca, Cl, Co, Mg, Mo, Ag, Sr, Tl, U) byly stanoveny informativní hodnoty. Cena za 50 g je 92 š.

K certifikaci bylo použito atomové absorpce, plamenové fotometrie, gravimetrie, hmotové spektrometrie, isotopového zředění, Kjeldahlovy metody, neutronové aktivační analýzy, fotoaktivační analýzy, polarografie, titrace, trackové techniky. Certifikace je provedena teprve tehdy, shodují-li se výsledky dvou nebo více odlišných metod anebo když dva nebo více výsledků dobře známé metody o známé správnosti dosažené dvěma nebo více pracovišti se shodují. NBS uvádí, že certifikace je nejnáročnějším a nejrozsáhlejším dosud prováděným analytickým úkolem v této společnosti.

P. K o t a s , Výzkumný ústav pro sdělovací techniku, Praha; I. O b r u s n í k , Ústav jaderného výzkumu, Řež : Dosavadní zkušenosti s použitím standardních referenčních materiálů v aktivační analýze.

Výsledky analytických rozborů jsou často v publikacích uváděny bez podrobnější diskuse spolehlivosti, která je funkcí dvou nezávisle proměnných : přesnosti a správnosti. Přesnost metody lze určovat snáze, např. opakováním analýz. Z tohoto důvodu je často užívána jako jediné kritérium spolehlivosti.

Správnost, tj. stupeň shody mezi zjištěnou a pravdivou hodnotou se zjišťuje obtížněji. Obvykle se provádí opakovancu analýzou vzorků různými metodami nebo různými pracovníky při použití téže metody. Jakákoliv odchylka společná všem metodám nebo postupům, např. použití nesprávných standardů, znehodnocuje výsledky. Druhá cesta, srovnání výsledků analýz konkrétního vzorku různými laboratořemi, je časově náročná a vyskytuje se zřídka. Nejužitečnější a nejspolehlivější je užití standardních referenčních materiálů (SRM). Shoda mezi certifikovanými a zjištěnými hodnotami je přímým měřítkem správnosti analytického postupu.

Prvním vážným pokusem o vytvoření SRM s určeným obsahem jak makrosložek, tak stopových příměsí byla příprava dvou standardních hornin, žuly (G-1) a diabasu (W-1) Fairbarnem v USA (1951). Po rozeslání prvních 100 g hornin 34 analytikům v 25 laboratořích a zveřejnění výsledků nastala taková poptávka, že původní materiál G-1 byl po 15 letech úplně vyčerpán. Zatímco v r. 1951 byly známy výsledky pouze pro 25 prvků při maximálním počtu 11 analytiků na prvek, v r. 1965 bylo stanoveno 77 prvků více než 100 laboratorí. 59 prvků bylo stanoveno aktivační analýzou. Na údajích získaných v průběhu 15 let je vidět, jak stoupala přesnost a správnost výsledků. Tak např. hodnota pro obsah medi v G-1 byla $20,2 \pm 17,4$ a $11,9 \pm 3,0$ v r. 1951 resp. 1965. Standardní horniny G-1 a W-1 způsobily revoluci v přesnosti geochemických analýz a na základě získaných poznatků byly navrženy další SRM pro geochemii.

V oblasti biologie připravil první standardní materiál ve formě kapustového prášku Bowen (1964). Do roku 1969 v něm bylo stanoveno 44 prvků prostřednictvím 34 laboratorí. Statistické zpracování výsledků ukazuje, že určité techniky dávají soustavně vyšší nebo nižší hodnoty pro určité prvky. Co se týče aktivační analýzy (AA), přesnost je dobrá při stanovení As, Au, Br, Ca, Co, Cu, Hg, Mn, P, Rb, Sb, Se, W a Zn a horší pro Ag, Al, Cd, Ce, Cl, Cr, Ga, Ir, Mo a Se. Správnost AA je pochybná v případech Al, As, Hg, I.

Po Bowenově kapustovém prášku byly připraveny další biologické standardní materiály jak rostlinného tak živočišného původu. Jejich společnou nevýhodou však je, že u nich ne-

byla provedena důsledná certifikace, tzn. že nebylo dosaženo stanovení většího počtu jednotlivých složek s 95 % hladinou spolehlivosti. Tento požadavek byl splněn teprve u SRM NBS.

Vzhledem k naléhavé potřebě SRM a k vysokým cenám SRM NBS je jejich příprava u nás nutná. Jedná se zejména o standardní skla a standardní biologický materiál, protože některé standardní horniny a oceli byly již v ČSSR připraveny.

Odborná skupina plamenové spektroskopie

7.pracovní schůze se konala dne 4.prosince 1973 v Ústavu makromolekulární chemie ČSAV v Praze. Schůzi řídil Dr.B.Moldán CSc.

Byly prosloveny tyto přednášky :

V. S y c h r a , VŠCHT, Praha : XVII.Colloquium Spectroscopicum Internationale 16.-22.září 1973 ve Florencii. Vědecký program tématické skupiny "Plamenová spektrometrie".

Metodám "plamenové spektrometrie" bylo v sekcích, které zasedaly denně, paralelně s ostatními sekcemi, věnováno celkem 38 referátů a 1 plenární přednáška (tj.celkem 39 příspěvků z celkového počtu 194). Z tohoto počtu bylo věnováno atomové absorpční spektrometrii (AAS) 32 sdělení, atomové fluorescenční spektrometrii (AFS) 5 sdělení a atomové emisní plamenové spektrometrii (AEPS) 2 sdělení. (Problematice excitace v plasmových hořácích bylo věnováno 6 přednášek ve zvláštní sekci).

Z celkového počtu přednášek věnovaných AAS se ve 12-ti přednáškách autoři zabývali bezplamenovými atomizátory a bezplamenovými technikami atomizace, 10 přednášek bylo věnováno praktickým analytickým aplikacím, zbytek byl pak věnován studiu atomizace některých elementů v plamenech (3 přednášky), přístrojové technice (např. použití laseru pro vypařování a atomizaci pevných vzorků), studium profilu emisních a absorpčních čar (2 přednášky), atd.

Z pěti prací věnovaných AFS se ve dvou autoři zabý-

vali studiem excitačních zdrojů (laserů a termostatovaných bez-elektrodoových výbojek), jedna byla věnována problematice automatické korekce rozptylu, jedna měření teplotních profilů plamene a jedna praktické aplikaci (stanovení rtuti).

Obě přednášky z AEPS se zabývaly praktickou analytickou aplikací (stanovením sodíku v korundu přímo z pevných vzorků a stanovením lithia v geochemických materiálech).

Svou náplní lze do problematiky metod plamenové spektrometrie zahrnout ještě dvě ze čtyř tzv. "diskuzí okolo stolu"; první z nich byla uspořádána na téma "Trace analysis and detection limits" a druhé "Flames as spectroscopic light sources".

K velmi dobré úrovni přednášek v uvedené sekci přispěly i příspěvky československých autorů - Dr.I.Rubeška "Tin atomisation in hydrogen supported flames" a Ing.V.Svoboda "Plasmatron with dry aerosol as a light source in emission spectroscopy".

Závěrem lze konstatovat, že největšímu zájmu se neustále těší atomová absorpční spektrometrie, zejména techniky bezplamenové atomizace. V této oblasti bylo též dosaženo nejvýznamnějších úspěchů. V atomové fluorescenční spektrometrii bylo dosaženo významného pokroku v oblasti excitačních zdrojů, tzn. zejména v přípravě a použití laserů a termostatovaných bez-elektrodoových výbojek. Základní i aplikovaný výzkum v oboru atomové emisní plamenové spektrometrie za oběma dříve jmenovanými metodami značně zaostává.

I. R u b e š k a , Ústřední ústav geologický, Praha: IV.International Conference on Atomic Spectroscopy v Torontu.

IV.Mezinárodní konference atomové spektroskopie se konala spolu s X.kanadským spektroskopickým symposiem od 29.října do 2.listopadu 1973 v Torontu. Jak se dalo očekávat, většina z 350 účastníků byla z USA a Kanady. Bylo předneseno 8 plenárních přednášek (Walsh, Winefordner, West, Alkemade, Fassel, Willis, Skogerboe, Rubeška) a 228 přednášek ve 4 paralelních sekcích.

Velký zájem v přednáškách byl věnován bezplamenovým metodám atomizace a to jak pomocí grafitových pecí či tyček, tak i pomocí elektricky zahřívávaného tantalového pásku. Řada autorů

se zabývala atomizačními reakcemi a mechanismem interferencí. Z praktického hlediska byla důležitá přednáška C.Veillona, který doporučuje k plynu tvořícímu inertní atmosféru přidávat metan. Při žhavení pece dochází k tvorbě pyrolytického grafitu na jejím povrchu, čímž se kompenzuje poréznost vznikající při opakovaném žhavení grafitu.

Pozornosti se těšila i plasmata generovaná stejnosměrným výbojem (plasmové trysky) nebo indukovaná radiofrekvenčně či mikrovlnně. Řada firem se zabývá vývojem těchto zdrojů pro víceprvkovou simultánní analýzu s minimálním efektem osnovy vzorku.

Naproti tomu lze pozorovat snížení zájmu o atomovou fluorescenční spektrometrii jako analytickou metodu. AFS bylo věnováno pouze 5 přednášek (v roce 1971 v Paříži 11). I když použitím laserů se otevírají velké možnosti AFS, jejich využití pro analytiku naráží dosud na neúměrně vysokou cenu potřebného zařízení.

V panelové diskusi, která proběhla na téma "atomová fluorescenční spektrometrie - současný stav a budoucnost", bylo konstatováno, že AFS nenachází analytické uplatnění v praxi zejména proto, že většinu stanovení lze řešit atomovou absorpční spektrometrií, i když komerční přístroje jsou optimalizovány pro AAS a ne pro AFS takže meze postřehu dosahované na těchto přístrojích nedávají správný obraz o možnostech obou metod, výrobci přístrojů neuvažují o zavedení výroby AF spektrometrů, dokud nebudou vypracovány jasné aplikace, jež AAS nepokrývá a zajištěn tak určitý odbyt přístrojů.

Na konferenci bylo rozhodnuto, že V. I.C.A.S. v roce 1975 se bude konat v Melbourne, VI. I.C.A.S. v roce 1976 ve Filadelfii a VII. I.C.A.S. spolu s XX. C.S.I. v Československu.

V diskusi o organizačních záležitostech odborné skupiny informoval Dr.B.Moldan o plánu práce na rok 1974. Hlavní akce jsou: účast na V.šs.spektroskopické konferenci a podzimní zasedání v Praze. Dále informoval zástupce firmy Perkin-Elmer G.F.Reisinger o záměru firmy přispět k efektivnímu využití při-

strojů pro AA, instalovaných v laboratořích v ČSSR. Firma bude dávat zdarma k dispozici našim pracovníkům materiály informující o nových výrobcích a metodách vyvinutých v aplikačních laboratořích fy. Perkin-Elmer. Vzhledem k omezenému počtu exemplářů těchto materiálů bude je firma zasílat odborné skupině, která zajistí distribuci podle požadavků zajemců.

Dr.V.Sychra informoval o záměru fy. Varian-Techtron zřídit v ČSSR od roku 1974 stálý servis.

Na závěr přítomní potleskem uvítali nového předsedu odborné skupiny Dr.Ivana Rubešku CSc z Ústředního ústavu geologického v Praze 7, Kostelní 26, který se ujme funkce v novém volebním období.

Odborná skupina lokální elektronové mikroanalýzy

13.pracovní schůze se konala dne 4.prosince 1973 v Geologickém ústavu ČSAV v Praze - Suchdole. Schůzi řídil Ing.F.Štorek.

Na pořadu byly přednášky :

A. R e k , VAAZ Brno : Analýza tenkých vrstev na elektronové mikrosondě a mez detekovatelnosti.

Přednášející informoval o analýze velmi tenkých vrstviček (řádově 10 - 500 Å) napařených na uhlíkové blance nebo na skle. Při analýze na EMA je možno detekovat množství řádově 10^{-15} až 10^{-16} g. Analýza se provádí proudem svazku elektronů cca 300 nA při urychlovacím napětí 30 kV. Při kvantitativním vyhodnocování je hlavním problémem stanovení tloušťky speciálně připravovaných standardů.

M. V o l š i n s k ý , Tesla Brno : Výhled elektronových řádkovacích mikroskopů v ČSSR.

Naši výrobci elektronových mikroskopů věnují pozornost možnostem řádkovacích mikroskopů. Přednáška obsahovala řadu

technických informací, které byly ostatními účastníky doplněny.

V. H u l í n s k ý , VŠCHT Praha : Informace o konferenci EMA v Berlíně.

Fyzikální společnost NDR (Physikalische Gesellschaft der DDR) uspořádala od 4. do 7. dubna 1973 v Domě učitelů na Alexandrově náměstí v Berlíně II.Arbeitstagung "Mikrosonde" (Konference o elektronové mikroanalýze).

Hlavní organizátor konference prof.Dr.O.Brümmer z university Martina Luthera v Halle pozval na konferenci pracovníky z NDR, ČSSR, PLR, MLR, RPR, BLR, SSSR a významné pracovníky z ostatních států.

Konference se již podruhé účastnil prof.Cosslett z Cavendishovy laboratoře Cambridžské university a prof.Borovskij z Bajkovova ústavu metalurgie z Moskvy. Oba profesori, kteří jsou jedni ze spoluzakladatelů této metody pronesli zajímavé referáty.

Konference byla rozčleněna do několika sekcí :

- a) přístrojová a fyzikální problematika
- b) zpracování naměřených dat a způsoby korekcí
- c) metalurgie
- d) polovodiče
- e) silikáty a minerály
- f) biologické materiály

V sekcí a) pronesl zajímavý referát O.Brümmer na téma "Přehled technik mikroanalýzy". Provedl např. srovnání systému EDAX s klasickým krystalovým spektrometrem a zhodnotil výhody a nevýhody obou metod. Dále se orientoval na směry vývoje nových katod pro mikroanalýzátory a řádkovací mikroskopy. Hovořil též o použití Augerova jevu při studiu lehkých prvků, valenčních pásů a chemické vazby. Závěr své přednášky věnoval popisu a zhodnocení metody iontové mikroanalýzy.

Prof.Borovskij přednášel o vlivu chemické vazby na intenzitu a polohu čar char.rtg. spektra. Uvedl, že pro čáry serie K má chemická vazba vliv až do at.č. 17, pro čáry serie L do at.č. 40. Mikronový rozměr svazku umožňuje sledovat krystalografické efekty, jako např. Bormanův efekt, kanálový jev, atd.

Dr.Hedman z Uppsalské university hovořil o elektronové spektroskopii. Srovnával elektronová spektra volných atomů (vzácné plyny) a spektra pevných látek. Uvedl na příkladech jak dochází k rozšiřování linií a posuvu spektrálních čar vlivem chemické vazby.

Prof.Cosslett hovořil o použití EMA v biologii a v medicíně. Pro tyto práce vyvinuli hybridní přístroj, který nazvali EMMA - 4. Tento přístroj představuje kombinaci el.mikroskopu s krystalovými spektrometry. Citlivost metody činí v některých případech až 10^{-17} g.

Prof.Philibert, který přihlásil přednášku na téma "Nejnovější stav kvantitativní elektronové mikroanalýzy", přednášku bohužel odřekl.

Z ostatních přednášek zaujaly :

O.Brümmer, G.Dworzak (Halle NDR)

Možnosti výzkumu mikroobjemů pomocí iontové emise vyvolané energetickými elektrony.

O.Brümmer, G.Dräger und W.Byer (Halle NDR)

Výzkum vlivu chemické vazby a krystalové orientace na tvar a polohu emisních rtg.čar a párů pomocí EMA.

J.Gullasch (Karlsruhe NSR)

Mikroanalýza biologicky zajímavých elektrolytů.

V.Hulínský, K.Jurek, M.Palivcová, A.Cimbáliková, J.Výlupková, V.Prem (Praha ČSSR)

Mikroanalýza lunárních částic.

U.Cobet, W.Uhlmann (Halle NDR)

Některé problémy statistického vyhodnocení nízkých koncentrací.

V.Jüngel (Drážďany NDR)

Kvantitativní analýza tenkých vrstev.

J.Lavrentěv, K.Jurek a V.Hulínský (Praha ČSSR)

Srovnání přesnosti kvantitativních analýz některých minerálů na různých typech mikroanalýzátorů.

K.Schimmang, U.Siegel (Freital NDR)

Problémy spojené s určováním obsahu uhlíku v ocelích pomocí EMA

Fyzikální společnost NDR vydala Sborník abstrakt přednášek, přednesených na této konferenci.

J. Š e v č í k , Tesla Rožnov : Zkušenosti s prvním přístrojem EDAX v ČSSR.

V přednášce byla podána podrobná informace o prvním přístroji EDAX (přístroj pro bezdisperzní rtg analýzu), který je instalován v ČSSR. První dva měsíce práce potvrzují, že je to přístroj velmi účelný, snadný k obsluze, velmi rychle pracující s poměrně značnými možnostmi využití v různých oborech. Skupina lokální mikroanalýzy připraví pro členy zkrácené srovnání pracovních možností krystalových a energetických spektrometrů.



MOLEKULOVÁ SEKCE

Odborná skupina hmotové spektrometrie

3.pracovní schůze se konala dne 4.října 1973
v Ústavu fyzikální chemie a elektrochemie J.Heyrovského ČSAV
v Praze. Schůzi řídil RNDr.Z.Herman CSc.

Byla přednesena přednáška :

J. D u r u p , Université Paris-Sud, Orsay, Francie:
Rozpady iontů indukované srážkou a fotodisociace molekulárních iontů.

Elementární procesy disociace jednoduchých iontů se sledují při vysokých (keV) srážkových energiích při interakcích těchto částic s terčovými atomy nebo fotony produkovanými laserem. Rozdělení kinetické energie fragmentů, sledované hmotovým spektrometrem s vysokým rozlišením, dovoluje stanovit vibrační a rotační hladiny, z nichž došlo k disociaci (spektroskopie disociací srážkou). Získávají se důležité informace o vnitřní struktuře molekulárních iontů, o elektronických vzbuzených stavech iontů a mechanismů procesů disociace a predisociace atd.

4. pracovní schůze se konala dne 15. října 1973
v Chemickém ústavu SAV v Bratislavě.
Schůzi řídil RNDr. Z. Herman CSc.

Byla přednesena přednáška :

H. P. Grützmacher, Universität Hamburg,
NSR : Stereochemické efekty v hmotových spektrech mono- a bicyklopolyolů.

Moderní hmotová spektrometrie poskytuje významné informace o struktuře organických sloučenin. V určité míře jí lze použít i k identifikaci stereoisomerů tak, že se sledují rozdíly v relativních koncentracích určitých iontových druhů v hmotových spektrech stereoisomerů. Zásady, které rozlišení umožňují, nelze formulovat jako obecná pravidla, ale často vyplývají jednoznačně z přesmyků, ke kterým může v molekulárním iontu dojít : (na př. eliminace H_2O , CH_3O), a které jsou mnohdy úzce stereospecifické a poskytují tak cenné informace o struktuře molekuly.

Odborná skupina elektronové spektroskopie a fotochemie

1. pracovní schůze se konala dne 2. listopadu 1973
v hlavní budově VŠCHT v Pardubicích.
Schůzi řídil Ing. M. Nepraš CSc.

Zahájení ustavující schůze provedl Ing. M. Nepraš. Uvítal účastníky a podal návrh na náplň činnosti odborné skupiny s ohledem na současný stav elektronové spektroskopie. V diskusi se pak účastníci vyjádřili k tomuto návrhu a v podstatě jej schválili. Ing. J. Jokl ve svém vystoupení pozdravil účastníky jménem hlavního výboru ČSSS a přednesl návrh, aby předsedou odborné skupiny byl Ing. Nepraš. Účastníci návrh volbou schválili. Dále Ing. Jokl navrhl, aby předmětem zájmu odborné skupiny se staly i problémy ESR, PES, fotochromie a termochromie. Další schůzka byla dohodnuta předběžně na únor 1974 s místem konání ve VÚOS a prohlídkou spektrálních laboratoří.

V. Řehák, VŠCHT Pardubice : Současný stav laserové techniky s ohledem na studium excitovaných stavů. (I. Nanosekundová "laser-flash" fotolýsa).

Objevem pulsních laserů bylo umožněno studium velmi rychlých procesů, které probíhají v polyatomické molekule po její excitaci a studium intermediátů vznikajících primárními fotochemickými procesy.

Byl podán stručný historický přehled vývoje pulsních laserů s ohledem na výstupní energii, délku pulsu a na vlnovou délku emise. Byly popsány lasery pracující v režimu obřích pulsů (rubínový, Nd^{+3} sklo), superradiantní plynové lasery (N_2 , Ne, CO, H_2) a barvivové lasery s možností spojitě změny vlnové délky emise.

Další část přednášky byla věnována popisu nanosekundových laser-flash-fotolytických aparatur s možností spektrografické a fotoelektrické registrace spekter excitovaných stavů. Detailně byla popsána aparatura zkonstruovaná na VŠCHT v Pardubicích. Zdrojem excitačních pulsů je klíčovaný rubínový laser (694,3 nm nebo 2. harmonická 347,2 nm), zdrojem spektrálního kontinua záblesková xenonová výbojka.

Odborná skupina Mössbauerovy spektroskopie

4. pracovní schůze se konala dne 8. listopadu 1973
v Ústavu nerostných surovin v Kutné Hoře.
Schůzi řídil RNDr. T. Zemčík CSc.

Byly předneseny přednášky :

J. B e n a d a , Ústav nerostných surovin, Kutná
Hora : Použití Mössbauerovy spektrometrie v mineralogii.

Mössbauerova spektrometrie našla při studiu nerostných materiálů široké uplatnění. Existuje již pouze malý počet členů mineralogického systému, na které nebyla tato metoda zatím aplikována. Všechny horninotvorné minerály jsou ve světě

soustavně proměřovány a u některých je stupeň poznání o vztahu parametrů M-spektra k podmínkám geneze značně vysoký (např. olivín). V současné době jsou hlavními objekty zájmu magnetické vlastnosti minerálů (magnetit, pyrrhotin, chalkopyrit) dále skupina pyroxenů a jílové minerály. Mössbauerova spektrometrie je často aplikována i na atraktivní materiály jako jsou meteority, tektity nebo vzorky měsíčního povrchu.

Na většině pracovišť se M-spektra počítají ve výpočetních střediscích korespondenčním způsobem. Málo jsou využívána předběžná zpracování spekter jako jsou vyhlazení spektra, zlepšení rozlišení s pomocí Fourierovy transformace atd. Pracoviště vlastní počítač by však mohla provádět analýzu spekter konverzačním způsobem: připojit k počítači obrazovku, z jednotlivých programů (hlazení, Fourierova transformace, proklad metodou nejmenších čtverců, různé přesuny, lineárního skládání spektra ze spekter standardů atd.) utvořit bloky, které operátor může vyvolat a zadat příslušné parametry k provedení výpočtu. Výsledky jednotlivých úkonů by se zobrazovaly na obrazovce zároveň s výpisem výsledků. Analýza jednoho spektra se tímto způsobem značně urychlí.

J. S i t e k , Katedra jadrovej fyziky a techniky,
Elektrotechnická fakulta SVŠT, Bratislava : Niektoré otázky štúdia dynamiky mriežky metódou Mössbauerovho efektu.

Štúdium dynamiky kryštalickej mriežky cez Debye-Wallerov faktor pomocou Mössbauerovej spektroskopie si vyžaduje prísne podmienky na postavenie experimentu. Zo sledovania vplyvu geometrie na parametre Mössbauerovho spektra sa ukázalo, že približovaním zdroja k absorbátoru dochádza k rozširovaniu šírky čiary, k jej posunu a k znižovaniu hodnoty efektu. Vhodným postavením experimentu je však možné vylúčiť za určitých podmienok uvedený vplyv pod experimentálnu chybu.

Nerezonančné pozadie od zdroja $Ba^{119}SnO_3$ bolo eliminované pomocou paládiovkej fólie, ktorej optimálna hrúbka $130 \mu m$ bola určená zo série meraní so štandardným absorbátorom β -cínu.

Zvláštna pozornosť bola venovaná koncentračnej zá-

vislosti Debye-Wallerovho faktoru Sn - Sb v hraniciach od 3 at % do 30 at % cínu v antimóne pri teplotách $5^\circ K$, $80^\circ K$ a $295^\circ K$. Zvyšovaním koncentrácie cínu pritom dochádza k poklesu Debye-Wallerovho faktoru, pričom klesanie je prudšie pri hélíovej teplote ako pri dusíkovej a izbovej. S rastúcou koncentráciou cínu súčasne dochádza k oslabovaniu väzieb medzi prímiesnymi atómami a atómami základnej mriežky a nastáva posun rezonančnej frekvencie prímiesnych atómov smerom k nižším frekvenciám.



ZPRÁVY

V. Mezinárodní konference atomové spektroskopie

Na IV. mezinárodní konferenci atomové spektroskopie 29.10. až 2.11.1973 v Torontu bylo rozhodnuto, že následující konference se bude konat pod záštitou Australské akademie věd ve dnech 25. až 29. srpna 1975 v areálu Monash University, nedaleko Melbourne. Tak jako ostatní konference této řady (Praha 1967, Sheffield 1969, Paříž 1971, Toronto 1973) bude věnována zejména analytickým aplikacím atomové spektroskopie.

Bližší informace podá :

Dr. J. B. Willis
Secretary
5th International Conference on Atomic Spectroscopy
C.S.I.R.O. Division of Chemical Physics
P.O. Box 160
Clayton, Victoria 3168, Australia

Atomový absorpční spektrometr AAS-1 firmy Zeiss, Jena.

Firma Zeiss uvádí letos na trh atomový absorpční spektrometr model AAS-1. Je to jednopaprskový přístroj s pulsním napájením výbojek s dutou katodou o frekvenci 300 Hz. Proud z fotonásobiče je po zesílení usměrňován fázově citlivým usměrňovačem. Na ručičkovém galvanoměru se měří transmise s možností dvojnásobného, pětinásobného a desetinásobného roztažení stupnice. K zvýšení citlivosti lze změnou polohy výbojky s dutou katodou nastavit jednoduchý nebo trojnásobný průchod paprsku plamenem. Monochromátor s mřížkou 1300 rysek/mm má reciprokovou lineární dispersi 15 Å/mm a pracuje v rozsahu 1900 - 8000 Å podle spektrální odezvy násobiče.

Přístroj umožňuje automatické nulování i automatické nastavení výchylky na předem zvolenou hodnotu stiskem tlačítkového spínače (tzv. auto zero a auto concentration). V přístroji mohou být umístěny 4 výbojky s dutou katodou, z nichž jedna může být předehřívána na zvolený proud. K přístroji se dodávají dva hořáky, kruhový pro emisní měření a tříštěrbinový pro absorpční měření. Hořák pro plamen acetylen-kysličník dusný dodáván není.

Pro srovnání jsou v následující tabulce sestaveny některé parametry přístroje AAS-1 a přístroje Varian-Techtron model 1000, kterému se nejvíce blíží.

Předností přístroje firmy Zeiss je dokonalejší monochromátor, který se využije zejména při emisním měření. Nedostatkem je měření propustnosti, jež vyžaduje přepočítávání hodnot, a nemožnost použít plamene acetylen-kysličník dusný.

Tab. I

| | AAS - 1 | Model 1000 |
|----------------|--|--|
| monochromátor | ? | Czerny - Turner |
| mřížka | 1300 rysek/mm | 1276 |
| disperse | 15 Å/mm | 30 Å/mm |
| štěrba | 0 - 300 Å | 2; 5; 10; 20 Å |
| modulace | 300 Hz | 285 Hz |
| měřená hodnota | propustnost | absorbance nebo propustnost |
| nulování | automatické | automatické |
| plamen | C ₂ H ₂ - vzduch | C ₂ H ₂ - vzduch C ₂ H ₂ - N ₂ O |
| regulace plynů | vestavěná | vestavěná |
| průtokoměry | 2 | 2 |
| rozměry | 105 x 50 x 50 cm | 64 x 35 x 38 cm |
| váha | 70 kg | 45 kg |

Na katedře anorganické chemie PŘF UK vyvstala nutnost měřit difusní odrazová spektra pevných látek v blízké infračervené oblasti (cca 800 - 2500 nm). Protože sami nemáme možnost získat vhodný přístroj k tomuto účelu, hledáme pracoviště, které by bylo vybaveno přístrojem s adapterem pro difusní odraz (Cary 14, 17, Beckman DV 2, Optica Milano CF 4 atd.), a jehož pracovníci by byli ochotni formou hospodářské smlouvy pro nás pořizovat tato spektra v rozsahu přibližně 50 vzorků ročně.

Bližší informace poskytneme nejlépe osobní nebo telefonickou cestou.

Jarmila Blažková, Přírodovědecká fakulta UK
Katedra anorganické chemie
Albertov 2030
128 40 Praha 2

telefon : 292051 linka 86



PŘEDNÁŠKY

V. D a n i e l i s , Ústav fyzikální chemie a elektrochemie J. Heyrovského ČSAV, Praha : Detekce a identifikace mezihvězdných molekul.

Nedávné objevy chemických sloučenin - molekul - v mezihvězdném prostoru naší galaxie daly vzniknout novému fenomenu spolupráce chemie, fyziky a astronomie - galaktochemii, v níž spektrální analýza hraje predominantní roli v rozvoji našich znalostí o chemickém složení hvězd, planet, komet a mezihvězdného prostoru.

Spektroskopy ukázaly, že hvězdy obsahují stejné atomy prvků, které jsou známy na Zemi a detailní studium hvězdných spekter prokázalo existenci některých diatomických molekul ve vnější atmosféře chladnějších hvězd. Vzdálenosti mezi hvězdami jsou ovšem mnohonásobně větší než jejich poloměry. Tento mezihvězdný prostor není prázdný, je vyplněn plynem, prachovými částicemi, zářením všech vlnových délek a vysokoenergetickými částicemi. Kondensace mezihvězdné hmoty a její teplota varírují v široké škále. Vytváří husté a studené mráčky, vložené do horkého a řídkého plynu a především tmavé a černé mraky o vysoké koncentraci s obvykle velmi nízkou kinetickou teplotou. V těchto černých mracích byla taky pozorována většina dosud objevených mezihvězdných molekul.

Spektroskopická detekce molekul je založena na měření energie přechodu mezi dvěma kvantovými stavy - hladinami. Energie hladin závisí na elektronické konfiguraci, geometrii

molekuly, hmotách atomů a silovém poli. Přejde-li molekula z jednoho kvantového stavu na jiný, vyzáří nebo pohltí kvantum energie o frekvenci

$$\nu = \frac{E_u - E_l}{h}$$

Objasníme blíže mechanismus excitace :

Uvažujme plyn exponovaný zářením na rezonanční frekvenci. V tomto případě přecházejí molekuly z nižší na vyšší energetickou hladinu. Po ustálení statistické rovnováhy je počet molekul za jednotku času, které záření absorbují stejný, jako těch, které záření emitují (koeficient emise nebo absorpce je úměrný kvadrátu maticového elementu dipólového momentu). V případě lokální termodynamické rovnováhy je rozdělení molekul přes všechny stavy Boltzmanovské :

$$n_u / n_l = \exp(-h\nu / kT) ,$$

ovšem v obecném případě definujeme mezi dvěma hladinami tzv. excitační teplotu T_{ex} , jež je teplota, určená z fitování pozorované distribuce hladin molekul na Boltzmanovské rozdělení. Tato distribuce je ve většině případů anomální, což znamená, že samotná excitační teplota nepopíše galaktické radiační pole. Musíme zde obecně uvažovat čtyři různé fyzikální charakteristiky :

T_{ex} - excitační teplotu určující relativní populaci hladin,

T_{kin} - kinetickou teplotu určující Maxwellovské rozložení rychlostí částic plynu,

T_{rad} - teplotu vyzařování popisující distribuci vlnových délek záření,

T_{dust} - teplotu prachových částic.

Není-li ustálena lokální termodynamická rovnováha, jak je tomu obecně v mezihvězdném prostoru, žádné dvě z těchto teplot nejsou si rovny. Tyto nerovnovážné podmínky jsou pravděpodobně zapříčiněny částečně rozdíly mezi rozličnými mechanismy excitace a deexcitace molekulárních energetických hladin srážkami a zářením a částečně samotným procesem tvoření molekul v mezihvězdném prostoru.

V posledních čtyřech letech bylo objeveno kolem třiceti různých molekul v mezihvězdných plynných mracích naší galaxie ke třem známým radikálům CN, CH, CH⁺, (Adams 1947, Swings 1937, McKellar 1940) již dříve známých z jejich ultrafialových spekter.

Objev 18 cm čáry radiového spektra OH v roce 1963 Weinrebem byl první identifikací mezihvězdné molekuly radioastronomicky. Detekcí radiových spektrálních čar na frekvencích 22 - 23 GHz polyatomických molekul NH₃ a H₂O v roce 1968 Cheungem a spol. a objev organické molekuly H₂CO v roce 1969 Snyderem a spol. začala série dlouhé řady objevů. Z těchto objevů je evidentní, že husté a studené kondensace mezihvězdné hmoty jsou "bohaté" na molekuly. V tmavých a černých mracích byly objeveny poměrně komplikované molekuly jako OCS, HCN, H₂CS, HNCO, HCOOH, HC₃N, H₂CNH, CH₃OH, CH₃CN, HCCNH₂, CH₃CHO, CH₃CCH.

Detekce spektrálních čar mezihvězdných molekul je omezena atmosferickou absorpcí. V oblasti vlnových délek 3000 - 10000 Å je "viditelné okno" - atmosferická absorpce efektivně blokuje všechny přechody. Vyjma intervalu 1 - 24 μ je infračervené záření pohlcováno v nižších vrstvách atmosféry vodou a kyslíkem uhličitým. V radiové oblasti, vyjma vlnových délek kolem 1 cm kde absorbuje voda a kyslík, je atmosféra od 1 mm do 10 m průhledná. Zde se nacházejí rotační přechody molekul, a s výjimkou přechodů u OH a NH₃ jsou všechny dosud radioastronomicky detekované čáry spekter molekul přechody čistě rotační. Rozšíření spektrálního intervalu pozorování je možné, ovšem zatím technicky málo dostupným a nákladným umístováním spektrometrů na umělé družice, orbitální stanice případně na povrchu Měsíce.

Byly také objeveny čtyři isotopicky substituované molekuly, prokazující výskyt isotopů D, ¹³C, ¹⁵N, ¹⁸O v mezihvězdném prostoru. Wilson a spol. pozorovali v molekulárním mraku Orionu přechod J = 2 → 1 isotopicky substituovaných molekul kyanovodíku H¹³C¹⁴N a H¹²C¹⁵N. Pro tyto dvě molekuly a skoro pro všechny vyskytující se isotopy je poměr výskytu přibližně stejný jako na Zemi a je samozřejmě dán lokálními fyzikálními podmínkami.

Všechny identifikace mezihvězdných spektrálních čar

jsou založeny na přímém laboratorním měření. Frekvence interstelárních čar můžou být měřeny s velikou přesností (řádově desítky kHz pro GHz-ové frekvence), což usnadňuje pozitivní identifikaci molekulární specie, nehledě na fakt, že pro danou molekulu je vždycky z celého spektra pozorováno pouze několik přechodů. Dopplerovský posuv frekvence není tak velký, (10 - 100 kHz) aby znesnadnil identifikaci a naopak, poskytne informaci o směru pohybu a rychlosti molekulového mraku v mezihvězdném prostoru. Jednoznačná identifikace měřené frekvence se provede zachycením jiných přechodů, detekcí možných komponent jemné struktury nebo pozorováním odpovídajících přechodů izotopického substituentu a srovnáním se spektry, měřenými na Zemi.

Stoupá také počet detekovaných radiových čar, které nebylo možno identifikovat a které pravděpodobně pocházejí od molekulárních iontů nebo radikálů, jež je v pozemských podmínkách obtížné připravit a změřit. Ovšem i tady, po získání dalších experimentálních dat z mezihvězdného prostoru lze tyto čáry metodami molekulové spektroskopie (např. kombinační princip) přiřadit a identifikovat. Je ovšem mnoho dalších důvodů (pro danou molekulu v daném mraku), požadujících detekci co největšího možného počtu přechodů. Detailní popis fyzikálních podmínek v molekulovém mraku je možný pouze když více hladin bylo sondováno detekcí odpovídajících přechodů mezi nimi.

Nakonec jsou neustále dělány pokusy objevit mnohé molekuly v mezihvězdných mracích, ovšem bezvýsledně. Negativní výsledky jsou zatím ještě pro jednoduché cyklické molekuly, NO, H₂C₂O a jiné. Předpokládá se, že jde pouze o parciální neúspěch, zapříčiněný nedokonalostí měřící techniky.

Je třeba uvést také případ methanu CH₄, o němž se předpokládá, že v mezihvězdné hmotě existuje. Methan ovšem, z důvodu symetrie nemá čistě rotační spektrum. Watson ukázal, že centrifugálně indukovaný dipólový moment dává vzniknout komplikovanému zakázanému spektru v radiové a mikrovlnné oblasti. Tyto přechody jsou ovšem velmi slabé, a zatím nebyly pozorovány ani v laboratorních podmínkách. Víc bychom se dověděli z infračervených spekter, ale potíže se stavbou výkonného IR spektrometru s vysokým rozlišením a neprůhlednost atmosféry v této

oblasti a s tím spojené technicky náročné umístování spektrometrů na balony, rakety a meziplanetární stanice zatím nedovolily detekovat jediný mezihvězdný přechod v této oblasti spektra.

Mezihvězdné molekulové čáry jsou absorpční, emisní a maserově-emisní. Fakt, že všechny milimetrové přechody jsou emisní, dovolí určit spodní hranici hustoty plynu. Srovnání intenzit několika přechodů z téhož zdroje poskytne informaci o fyzikálních podmínkách zkoumaného zdroje. Extrémní odchylky od lokální termodynamické rovnováhy zodpovídají za maserovou emisi mezihvězdných OH a H₂O kondensací, jež tvoří přesně lokalizované a velice husté zdroje.

Objevy složitých mezihvězdných molekul mají základní význam pro studium vzniku vesmíru a jsou neméně vzrušující i z hlediska biologického - otázky vzniku života. V každém případě je galaktochemie novým oborem, o němž zatím víme pouze málo. Mnoho fascinujících a vybízejících problémů čeká na zpracování.



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 20.ledna 1974

Pouze pro vnitřní potřebu.

Reprodukce a tisk: Ústřední ústav geologický, Praha