

Československá spektroskopická společnost



# Bulletin

Čs. spektroskopická spol.

při ČSAV

K N I H O V N A

Přirůstk. č. ....

122

22

1976

Dne 15.prosince 1975 se konala 20.schůze hlavního výboru Čs.spektroskopické společnosti v Ústavu makromolekulární chemie ČSAV v Praze 6. Schůzi zahájil v 9.25 hod Dr.I.Rubeška a řídil celý její průběh.

Ve zprávě o činnosti předsednictva konstatoval Dr.Moldan, že odborné skupiny pracují dobře, ale zaostává práce komisí. Oznámil hlavnímu výboru komisi Dr.Ulberta, která byla přijata s politováním. Na návrh hlavního výboru byl kooptován za člena hlavního výboru Doc.Ing.J.Lego a pověřen funkcí vedoucího odborných komisí.

Ve zprávě o ediční činnosti Dr.Moldan konstatoval, že vydání 21.čísla Bulletinu se opozdilo pro nedostatek papíru a tiskárenské kapacity.

Zprávu o hospodaření Společnosti podal Ing.Kosina. Výsledek hospodaření je aktivní, protože po urgencích se podařilo získat dlužné platby za minulý rok. V roce 1975 zaplatilo z celkového počtu 285 kolektivních členů 263, což je 92,6%.

Zprávu o činnosti atomové sekce podal Dr.Mráz. V roce 1975 bylo na schůzích předneseno 142 přednášek, kterých se zúčastnilo 1095 členů. V porovnání s rokem 1974 se zvýšil počet akcí i počet účastníků.

Ing.Moravec ve zprávě o činnosti molekulové sekce konstatoval, že byly v podstatě uskutečněny všechny plánované akce.

Zprávu o přípravě XX. CSI (Colloquium Spectroscopicum Internationale) a 7. ICAS (International Conference on Atomic Spectroscopy) podal Dr. Sychra. Předpokládá se, že se kolokvia zúčastní 1600 osob. Vzhledem k tomu, že bude CSI pořádáno odlišným způsobem než dosud, je nutná aktivita všech členů hlavního výboru.

Ing. Jokl podal zprávu o připravované výstavě přístrojů u příležitosti CSI a požádal, aby vedoucí odborných skupin jmenovali zástupce svých skupin do přístrojové komise.

## ATOMOVÁ SEKCE

20. pracovní schůze atomové sekce se konala dne 13. listopadu 1975 v hotelu Škoda v Plzni.

Schůzi řídila Dr. Alena Nová CSc.

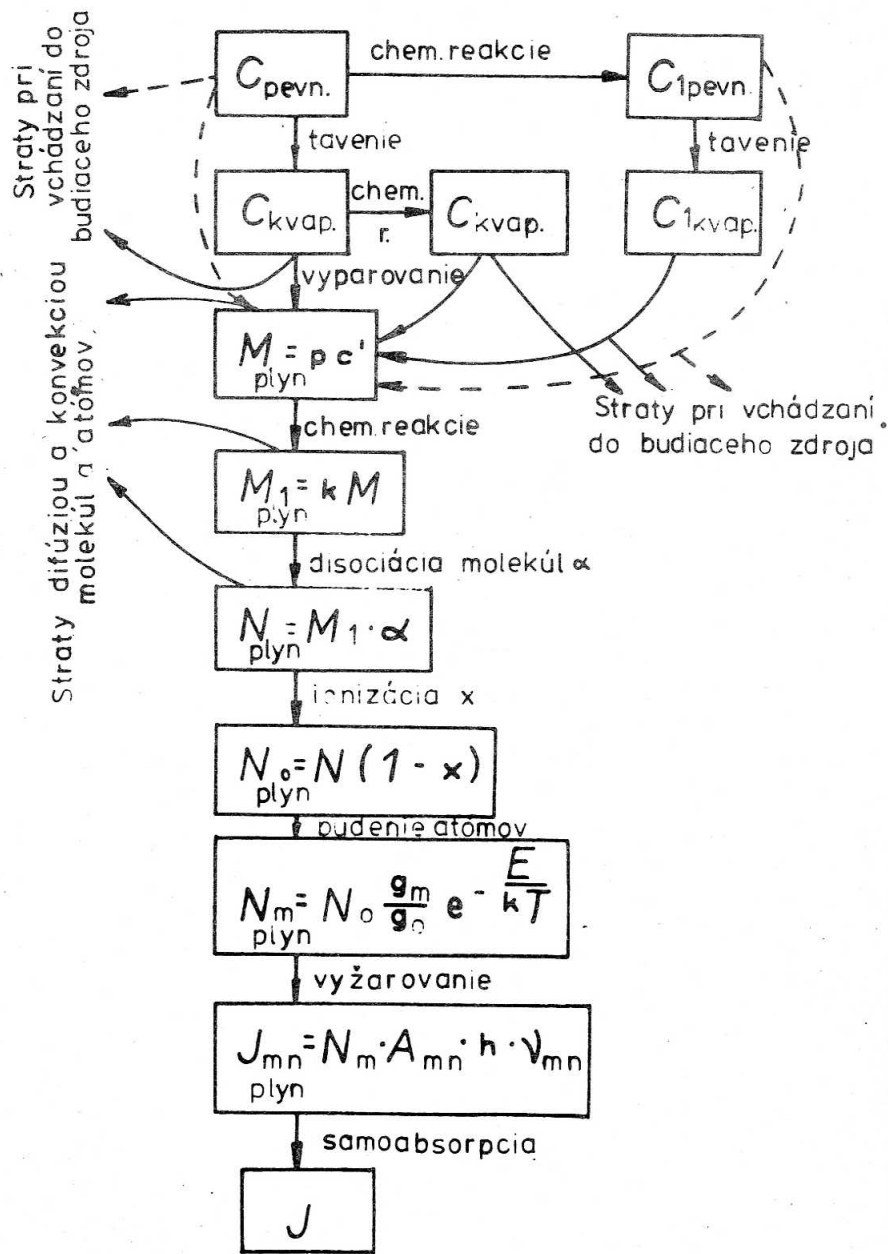
Byly předneseny přednášky :

M. M a t h e r n y , katedra chemie Hutníckej fakulty VŠT, Košice : Spektrochemický analytický proces z hľadiska vzťahu medzi analytickým vzorkom a porovnávacím vzorkom I.

Spektrochemický analytický proces je za daných podmienok budenia a určitú príbuznú skupinu matrixov prednostne ovplyvnený postupnosťou procesov pri budení emisných spektier.

Z týchto treba postupne vyzdvihnúť nasledovné : chemické reakcie v tuhom stave, chemické reakcie medzi tuhými a kvapalnými komponentmi a chemické reakcie medzi komponentmi v roz-tavenom stave; ďalej je to celý komplex otázok spojený s vyparením. Pri týchto procesoch nastávajú straty, ktoré ak sú rozdielne u analytického vzorku a porovnávacích vzorkách, môžu viesť k systematicky chybným analytickým výsledkom.

Druhá skupina procesov sa už odehráva v samotnej plazme. Sú to procesy disociácie molekúl a rekombinácie do atomárneho stavu, čiastočná ionizácia rekombinovaných atómov a budenie častíc radiálne a axiálne rozdelených častíc v plazme. Intenzita vyžiarených diskretných vlnových dĺžok je však ešte podmienená geometriou plazmy, ktorá určuje mieru samoabsorpčných procesov.



Tieto dve skupiny procesov, ktoré vzájomne úzko súvisia, sa rozdielne prejavujú u jednotlivých emisne spektrometrických techník. Význam prvej skupiny procesov je obzvlášť výrazný u metódy vyparenia práškových vzoriek z vrtania nosných elektród a čiastočne i pri analýze kovov a zliatin. Naproti tomu kontinuálne metódy analýzy práškov a aj roztokov nie sú natoľko ovplyvnené prvou skupinou procesov. U druhej skupiny procesov sa zvlášť výrazne uplatňujú vzájomné ovplyvňovania v dôsledku zmien zloženia častíc plazmy, ktorá potom u plaziem, cez ktoré preteká elektrický prúd, sa prejaví zmenami teploty a tlaku elektrónov. V záverečnej fáze potom tieto zmeny vplyvajú na geometriu plazmy a tým i na samoabsorpčné procesy.

Pri hodnotení vplyvu sekvencie postupov procesov pri buzení je nutné venovať výraznú pozornosť otázke, do akej miery sa tieto procesy zhodujú u analytických vzoriek s priebehom procesov u porovnávacích vzorkách.

J. H o u s k a , Výzkumný ústav ČKD Praha :

Matematické modely procesu prevodu materiálu do plasmatického stavu.

V prednáške bola nastíněna problematika odběru materiálu z ploché elektrody a uveden způsob řešení nejzávažnějších energetických bilancí pomocí modelování na počítači spolu s výsledky výpočtů.

Vlivem nelinearity závislosti signálů analytických čar dochází k ovlivnění relativních signálů právě množstvím materiálu v plasmatu.

Pro výpočet tohoto vlivu byla Scheibe-Lomakinova rovnice napsána ve tvaru :

$$I = a \cdot (K \cdot C)^b$$

kde  $I$  je intenzita;  $a$ ,  $b$  = parametry rovnice;  $K$  = efektivní vnášené množství materiálu;  $C$  = koncentrace.

Pro signál v reálné podobě pak platí :

$$S = a \cdot t \cdot (K \cdot C)^b + I_0 t + U_0$$

kde  $S$  - signál;  $I_0$  - pozadí signálu;  $U_0$  - kompenzace nuly přístroje;  $t$  - čas integrace.

Na základě těchto rovnic lze odvodit kalibrační křivku ve formě invariantní k veličině  $K$ . Souřadnice takové kalibrační křivky pro případ integrace na vnitřní standard, ve zjednodušené formě (pozadí), jsou :

$$A = \log (C_1 / C_2) - \frac{1}{b_2} \log (t / t_0)$$

$$B = (S_1 - I_0 t - U_0) \cdot \frac{t_0}{t}$$

$C_1, S_1, I_0, U_0$  - měřený povrch

$C_2, b_2$  - srovnávací prvek

$t$  - čas integrace

$t_0$  - střední čas

Dále byla popsána aplikace této metody na kalibrační křivku uhlíku ke srovnávacímu železu. V daném souboru legovaných a binárních standardů aplikace zmíněné metody přinesla zmenšení střední relativní chyby z 13,5 % na 4,6 % z chemicky zjištěného obsahu uhlíku.

B. Ž a r o v , Fakulta strojní ČVUT, Praha :

Studium matrixového efektu ve vysokolegovaných litinách.

Experimentálním podkladem přednášky byla analýza speciálně připravených litinových vzorků, roztržiděných v seriích, s výrazně odstupňovaným obsahem jednoho prvku. Sledovala se koncentrace uhlíku, křemíku, manganu, chromu, niklu a mědi.

Na základě výsledků měření jsou odvozeny závěry pro příslušnou analytickou metodiku. Zejména se hodnotilo :

- 1) působení matrixového efektu na intenzitu záření čáry porovnávacího prvku
- 2) možnost eliminace rušivého vlivu matrixového efektu zavedením korekčních faktorů
- 3) stanovení hranic koncentračních intervalů jednotlivých prvků, ve kterých lze rušivý vliv matrixového efektu v praxi zanedbat.

Ovlivnění měření jednotlivých prvků navzájem je vyjádřeno empiricky zjištěnými vzorci.

A. N o v á , Ústřední ústav geologický, Praha :  
XVIII. Colloquium Spectroscopicum Internationale - Grenoble.

CSI v Grenoblu bylo kolokviem výročním; pořádalo se 25 let po prvním CSI (v r. 1950 ve Strassbourgu). Nevybočovalo však nijak z rámce ostatních běžných kolokvií. Účastnilo se celkem 27 zemí (600 přítomných, z toho 68 doprovodných osob). Odbornou náplň tvořily přednášky, plenární i krátká sdělení v sekcích a panelové diskuse. Plenárních přednášek bylo předneseno celkem 7 a to z oboru rtg spektrální analýzy, instrumentace, molekulární spektroskopie, hodnocení zdrojů, fluorometrie a Mössbauerovy spektroskopie. Jednání proběhlo v sedmi odborných sekcích : rtg spektroskopie (25 přednášek), laserová spektroskopie (8 přednášek), atomová absorpce (22 sdělení), emisní spektroskopie (41 sdělení), hmotová spektrometrie (17 sdělení), molekulová spektroskopie (44 sdělení) a fotoelektronová spektroskopie (6 přednášek). Kromě toho byly 3 přednášky věnovány otázce standardů a 1 Mössbauerově spektroskopii.

Čtyři panelové diskuse byly zaměřeny na témata :

- 1) interakce v bezplamenové atomové absorpci (předseda J.B.Dawson)
- 2) aplikace molekulové spektroskopie k určování organických struktur (předseda J.P.Leicknam)
- 3) analýza povrchů (předseda G.Baudin)
- 4) stopová analýza v geologických a nerostných materiálech (předseda I.Rubeška)

Přednášky i panelové diskuse probíhaly obvyklým způsobem, neobjevila se žádná nová forma odborného sdělení. Tématem přednášek byly nejčastěji novinky nebo nové zkušenosti v oboru instrumentálním (nové přístroje a zejména nové stabilnější zdroje pro buzení spektra). Jako nejperspektivnější se jeví plasmové výboje, zejména indukčně vázané radiofrekvenční, plasmata (ICP). Všeobecně se očekává, že přispějí k vyřešení problému mnohoprvkové simultánní analýzy. Jejich předností je jak velký dynamický rozsah (4 - 5 konc. řádů), v němž lze prvek stanovovat, tak i vysoká přesnost.

F. G l o o r , fa Tracor, Švýcarsko : Möglichkeiten der Energiedispersive Röntgenfluoreszenz.

Die energiedispersive Röntgenfluoreszenz ist als relativ neue spektroskopische Methode noch nicht sehr bekannt. Sie konnte jedoch erst in den vergangenen Jahren durch den Einsatz von computergesteuerten Analysatoren als analytische Routinemethode eingesetzt werden. Es wird gezeigt wo sich diese Methode am vorteilhaftesten einsetzen lässt, wo ihre Stärken und wo ihre Schwächen liegen. Mit der energiedispersiven Röntgenfluoreszenz sind alle Elemente von Natrium bis Uran nachweisbar. Die messbaren Konzentrationsbereiche reichen von 100% bis kleiner 1 ppm, je nach Element und Matrix. Bei dieser Methode wird simultan ein weiter Bereich von Elementen gleichzeitig erfasst. Die Methode arbeitet absolut zerstörungsfrei und lässt sich vollständig automatisieren.

E. L a c h m a n , Kdynské strojírna n.p., Kdyně: Zjednodušený způsob stanovování ovlivnění u kvantometru pomocí dvojic ternárních standardů.

V přednášce byla diskutována problematika stanovení korekcí mezivprvkových vlivů pro kvantometr POLYVAC E 1000. fy Rank Hilger. V úvodní části autor popsal princip grafické metody stanovování mezivprvkových vlivů s využitím binárních standardů a poukázal na její základní nedostatky: na vysokou pracnost a na skutečnost, že při použití směsných standardů metoda ignoruje přítomnost dalších možných prvků ve standardu. Zjednodušení a zpřesnění uvedené metody představuje metoda KSK, jejíž popis a využití tvoří hlavní část přednášky. Je založena na využití ternárních standardů, prakticky eliminujících vliv ostatních prvků na sledovanou výchylku kvantometru. Podstatné zjednodušení představuje omezení počtu standardů na dva. Velikost korekce mezivprvkových vlivů se stanovuje výpočtem, nikoliv graficky. Praktické použití metody je demonstrováno na příkladu stanovení mezivprvkových vlivů C - Mn, P - Mn, S - Mn s využitím tří dvojic ternárních standardů. Aby pro výrobu speciálních dvojic ternárních standardů nebylo nutno odlévat příliš mnoho taveb,

je popsán postup nahrazení ternárních standardů standardy kombinovanými. Za nevýhodu metody KSK lze považovat nutnost zhotovení řady binárních, ternárních eventuelně kombinovaných standardů a zajištění jejich chemických analýz. Lze tedy metodu doporučit především těm podnikům, kde je možné výrobu těchto standardů snadno realizovat.

Ve dnech 5. - 10. října 1975 uspořádala Čs. spektroskopická společnost ve Žďáru nad Sázavou "Kurz praktické spektroskopie. Kurz řídil Doc. Ing. Jindřich Lego CSc.

Cílem kurzu je teoreticky a prakticky připravit posluchače k samostatné práci při provádění spektrochemických rozborů kvalitativních i kvantitativních a k řešení jednodušších spektrálně analytických problémů. V první části kurzu byly předneseny teoreticko-experimentální základy praktické spektroskopie, přehled aplikací spektrochemické analýzy a úvod do speciálního studia ve zvoleném oboru.

Kurzu se zúčastnilo 75 posluchačů a bylo předneseno 38 hodin přednášek. Přednášky budou souborně vydány.

Byly předneseny tyto přednášky :

J. L e g o , Elektrotechnická fakulta ČVUT, Praha: Teorie vzniku spekter. Budící zdroje. Metodika výzkumu a vývoje spektrochemických analytických metod. Úvod do studia v kurzu.

E. P l š k o , Geologický ústav PF UK, Bratislava: Spektrální přístroje. Vývoj standardních metod. Kvalitativní analýza. Kvantitativní analýza. Vývoj metod pro stanovení těžko-buditelných prvků. Úvod do specializace spektrografické analýzy nevodivých materiálů.

B. P o l e j , VŠCHT Praha : Metodika spektrochemické analýzy. Přehled spektrochemických analytických aplikací.

J. R a d e k , Výzkumný ústav ČKD Praha : Aplikace matematicko-statistických metod ve spektrochemické analýze.

J. K u b a , Národní technické muzeum, Praha :

Historie spektrochemické analýzy

J. W a ň k o v á , Výzkumný ústav anorganické chemie, Ústí nad Labem : Úvod do specializace rentgenspektrální analýzy

M. D v o ř á k , Výzkumný ústav ČKD Praha : Úvod do specializace spektrografické analýzy kovových materiálů

J. M u s i l , Kovohutě n.p., Mníšek pod Brdy : Úvod do specializace atomové absorpční spektrometrie

J. M r á z , Výzkumný ústav ČKD Praha : Stanovení optimálního postupu při vývoji spektrochemických analytických metod. Úvod do specializace vizuální spektroskopie. Úvod do specializace automatické spektrometrie.

Odborná skupina automatické spektrometrie

Dne 24.zář 1975 byl uspořádán ve spolupráci se ZP ČVTS Výzkumného a zkušebního ústavu NHKG v Ostravě "Den nové techniky", který byl věnován rentgenovému kvantometru ARL 72000. Byly předneseny přednášky :

K. K u b o ň , Výzkumný a zkušební ústav NHKG, Ostrava : Racionalizace a rozvoj spektrochemických analytických metod v NHKG.

Z. E r s e p k e , Výzkumný a zkušební ústav NHKG, Ostrava : Analýza nevodivých materiálů na rtg přístroji ARL 72 000.

L. Š v a r d a l a , Výzkumný a zkušební ústav NHKG, Ostrava : Počítačový systém SAS 11 pro kvantometr ARL 72 000.

Odborná skupina lokální elektronové mikroanalýzy

17.pracovní schůze se konala ve dnech 12. - 13. listopadu 1975 ve Výzkumném ústavu ČKD v Praze. Schůzi řídil Ing.Václav Hulínský CSc a Ing.Ivan Šiman.

Byly předneseny přednášky :

K. J u r e k , Geologický ústav ČSAV, Praha : Elektronová spektroskopie přístrojem JESCA-4.

V první části přednášky byly stručně popsány hlavní možnosti ESCA, IMA, AES (elektronová spektroskopie pro chemickou analýzu, iontová mikroanalýza, Augerova elektronová spektroskopie).

ESCA je částí elektronové spektroskopie, kde fotony s monochromatickou energií (např. charakteristické rtg paprsky) ozářují zkoumanou látku a velmi přesně se měří rozdělení kinetické energie elektronů emitovaných při fotoelektrickém jevu. Cílem je získání informací o vazební energii elektronů a elektronových stavech ve zkoumané látce. V současné době je ESCA nepoužitelná k pozorování mikrooblastí (mikron a méně).

Iontová mikroanalýza umožňuje kvantitativní analýzu velmi malých množství chemických složek (řádově p.p.b.) a analýzu izotopů. Při této metodě je vzorek ozářen jemným paprskem iontů určitého prvku o energii 1 až 20 keV, při čemž hmotový spektrometr analyzuje množství sekundárních iontů atomů a molekul emitovaných ze vzorku rozprášením, ionisací apod.

Při Augerově spektroskopii je povrch vzorku ozářen jemným elektronovým paprskem (3 - 10 keV), aby mohly být analyzovány elektrony emitované v důsledku Augerova jevu. I když AES může být použito k analýze chemické vazby, její přednost spočívá spíše v nedestruktivní analýze povrchových vrstev.

Ve druhé části přednášky byly popsány hlavní části přístroje JESCA-4 a vysvětlena jejich funkce.

V. H u l í n s k ý , VŠCHT Praha : Lokální Augerův mikroanalýzátor.

Dnes se začíná provozovat Augerova spektroskopie (AS) hlavně jako chemický nástroj pro analýzu povrchů pevných látek, např. kovů a polovodičů. Významným rysem AS je nedestruktivní analýza povrchů do hloubek několika atomových vrstev a to, že analýza je účinná i pro lehké prvky jako Li, B, C, N a O. AS se provádí energetickou analýzou elektronů emitovaných vzorkem exponovaným monoenergetickým svazkem primárních elektronů. Emitované elektrony lze rozdělit do několika skupin podle jejich energie. Augerovy elektrony jsou superponovány na spojitou křivku energií. Mají jistou diskretní energii nezávislou na energii primárních elektronů, související s prvky přítomnými v neznámém vzorku, neboť vznikají jako výsledek nezářivých el. přechodů mezi hladinami ionizovaného atomu (Coster-Cronigovy přechody).

Energie Augerových elektronů, které se pro analýzu používají, se pohybuje od 10 eV do 1000 eV a tak se mění i hloubka, ze které jsou generovány od několika jednotek Å do desítek Å v pevných látkách. Hloubka, ze které se Augerovy elektrony emitují je omezena na několik atomových vrstev a dovoluje přesnou analýzu povrchu, na druhé straně však nedostaneme dobré výsledky, je-li povrch vzorku kontaminován. Z tohoto důvodu je důležité čerpat komoru vzorku mikroanalýzátoru na vysoké a čisté vakuum.

Látky, které lze pomocí AES zkoumat jsou např. kovy, keramika, plastické hmoty a organické látky. Obvykle bývá složení povrchové vrstvy rozdílné a ta se liší i fyzikálními a chemickými vlastnostmi; AES bývá účinná při studiu přítomnosti nečistot, kontaminace, oxidace, adsorpce plynů, katalytických reakcí, povrchové difuze, hranic mezi pevnou látkou a tenkou vrstvou, reakcemi na povrchu pevných látek.

Augerův analyzátor sestává z elektronové trysky, analyzátoru AE, řídicích obvodů, měřicích obvodů a UV vak.zařízení.

Komerčně vyrobené Augerovy analyzátory mají velikost analyzované plochy 50 - 100  $\mu^2$  nejméně a obvykle více než

několik stovek  $\mu^2$ . Japonský přístroj JAMP-3, který představuje kombinaci rastrovacího mikroskopu s Augerovým analyzátozem dovoluje analyzovat povrchy o velikosti do 1  $\mu^2$ . Zpřesňuje tak informace AES v tom smyslu, že činí i tuto analýzu analýzou lokální.

Vlastnosti analyzátoru JAMP 3 :

1. Malá analyzovaná ploška (cca 1  $\mu^2$ )
2. Válcový zrcadlový analyzátor (elektrostatický) je konstruován tak, že neomezuje činnost přístroje jako REM.
3. Možnost současného pozorování anal. objektu i jeho okolí pomocí REM.
4. REM má stejné provedení jako konvenční REM s vysokým rozlišením.
5. Výměnou držáku vzorku lze přístroj přeměnit na REM s vysokým rozlišením.
6. Zabudovaný iontový zdroj dovoluje leptat vzorek v poloze ve které je analyzován.

I. Š i m a n , Výzkumný ústav ČKD Praha : Nový MICRO-PM, mikropočítač usnadňující ovládání spektrometrů rtg mikroanalýzátoru.

V přednášce je popsán nový typ programovatelného rtg mikroanalýzátoru fy JEOL, typ MICRO-PM.

Řídicí modul byl vyvinut na podkladě zkušeností se systémem řídicího počítače u rtg mikroanalýzátoru JXA 50-A s jediným záměrem zjednodušit v maximální možné míře řídicí systém. Zatímco u mikroanalýzátoru JXA 50-A s počítačem PDP 8 se libovolná operace nebo vyhodnocování výsledků prováděla prostřednictvím konverzačního jazyka nazvaného JECASS-X, tedy prostřednictvím softwaru, je pro MICRO-PM charakteristický přechod těchto funkcí do hardwaru, čímž se MICRO-PM stává snadno ovladatelný. Navíc se od operátora vyžadují detailní informace z oblasti programování a počítačové techniky.

MICRO-PM zaručuje vysokou přesnost charakteristikou pro krystalové spektrometry a snadnou ovladatelnost charakteristikou pro energiově disperzní spektrometry, což umožňuje věnovat více času vlastní výzkumné činnosti.



Významným rysem systému MICRO-PM je i to, že ho lze použít u všech typů mikroanalyzátorů fy JEOL, a to bez úprav.

Odborná skupina laserové mikroanalýzy

4. pracovní schůze se konala dne 14. listopadu 1975 v Plzni. Schůzi řídila Ing. Vladimíra Jánošíková.

Byly předneseny přednášky :

J. K o z á k , Vysoká škola zemědělská, Praha :  
Analýza půdních vzorků laserovým a elektronovým mikroanalyzáto-  
rem.

Pro účely mikroanalýzy jsou srovnávací vzorky připravovány několika způsoby :

1. Jsou rozmělněny, homogenizovány a lisovány do tablet.
2. Tavením se sníží vliv matrix-efektu. Potom se melou a lisují.
3. Pro analýzu výbrusů se tablety zalijí pryskyřicí, nařežou a vybrousí stejným způsobem jako vzorky.

Byly vypracovány tři metodiky. První pro analýzu nečistot v uranových rudách, spočívající v použití SPD stupnice. Reprodukovatelnost měřených hodnot činila 30 - 50 %.

Pro analýzu jílových povlaků ve výbrusech byla vypracována metodika s použitím korekce na objem odpařené hmoty pro 1 spektrum. Reprodukovatelnost této metody byla okolo 30 %.

Dále byla vypracována metodika pro stanovení koncentrací prvků v jednotlivých vrstvách železito-manganičitých kongrecí. Pro tento účel byla aplikována metoda proměnného vnitřního porovnávacího prvku. Reprodukovatelnost činila 10 - 30 %.

Bylo provedeno srovnání výsledků získaných elektro-  
novým a laserovým mikroanalyzáto-rem. Vzájemná shoda výsledků byla dobrá.

Z. H a b r m a n , Státní výzkumný ústav sklářský,  
Hradec Králové : Využití pulsních laserů při lokální mikroana-  
lyze skel.

Analýzu jemných šlír, kamínků a přechodových vrstev mezi kovem a sklem je možno s výhodou provádět pomocí laserového mikroanalyzátoru. V přednášce byly uvedeny možnosti využití laseru jako budicího zdroje v emisní spektrální analýze skel spolu s výsledky dosaženými při kvalitativních analýzách vad ve skle na mikroanalyzátoru TESLA KG-104. Bylo použito rubínového laseru, který může pracovat jak v neřízeném režimu tak v režimu řízeném rotační G-uzávěrkou. Pro transparentní materiály je vhodnější řízený provoz laseru s vysokou hustotou výkonu laserového záření.

Odborná skupina plamenové spektroskopie

9. pracovní schůze se konala dne 14. listopadu 1975 v Obvodním kulturním středisku v Plzni.  
Schůzi řídil RNDr. Ivan Rubeška CSc.

Byly předneseny přednášky :

V. S y c h r a , D. K o l i h o v á , VŠCHT Praha:  
Použití techniky papírových disků v bezplamenové atomové absorpční spektrometrii.

Byla navržena a experimentálně vyzkoušena nová technika pro dávkování roztoků do bezplamenových atomizátorů - tzv. "technika papírových disků". Na rozdíl od běžně používaného dávkování roztoků přímo do bezplamenového atomizátoru je při této technice analyzovaný roztok nejprve fixován na malý disk filtračního papíru a teprve potom vložen do atomizátoru (v podstatě jako pevný vzorek), termicky zpracován a atomizován. Aplikace této techniky ve srovnání s klasickým způsobem dávkování roztoků má za následek vyšší reprodukovatelnost analytických signálů (zejména při práci s organickými rozpouštědly), vyšší strmost

a často i vyšší linearitu kalibračních křivek, prodloužení životnosti grafitových atomizátorů a nabízí velmi jednoduchý a praktický způsob pro přípravu dlouhodobě stálých "standardů". Tato technika byla aplikována pro stanovení stopových množství mědi a železa v kondenzátorovém papíru.

I. R u b e š k a , Ústřední ústav geologický,  
Praha : Atomová absorpční spektroskopie na 5.ICAS (International Conference on Atomic Spectroscopy) - Melbourne a XVIII. CSI (Colloquium Spectroscopicum Internationale) - Grenoble.

Mezinárodní konference atomové spektroskopie (ICAS), která vznikla v r.1967 v Praze, jako konference věnovaná výlučně AAS, se postupně tematicky rozšířila a zahrnuje dnes celou optickou atomovou spektroskopií s výjimkou klasických metodik používaných jako emisních zdrojů oblouku nebo jiskry. CSI zahrnuje všechny spektroskopické disciplíny. Na ICAS bylo předneseno 98 přednášek, na CSI 243, z toho však jen 64 v oboru optické atomové spektroskopie.

V oboru AAS se věnovala značná pozornost bezplameným metodám atomisace (dvě třetiny přednášek). V analytických pracích se zájem soustřeďoval na základní procesy atomisace, jejich průběh a kinetiku, jakož i na chemické reakce v grafitové peci při tepelném zpracování vzorku. Z čistě praktického hlediska stojí za zmínku zjištění, že vzorky se rtutí lze spalovat beze ztrát do teploty 300 °C, je-li v roztoku 5 %  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  + 1 %  $\text{HNO}_3$  a s kadmíem do 1000 °C v přítomnosti amonných solí. Otázce interference při bezplamenové atomizaci byla věnována i diskuse u kulatého stolu. Oproti dřívějším létům se projevil markantní pokles zájmu o atomovou fluorescenci.

Markantní nárůst zájmu na obou konferencích zaznamenaly plasmové výboje, zvláště radiofrekvenční indukčně vázaná plasmata jako zdroje pro optickou emisní spektrometrii; technika je již natolik propracována, že dochází k jejímu nasazení v provozní praxi. Její předností je :

- 1) možnost simultánní mnohaprvkové analýzy
- 2) jako roztoková metoda dosahuje přesnosti AAS
- 3) velký dynamický rozsah kalibračních křivek (5 - 6 konc. řádů)

- 4) je bez nebezpečí kontaminace elektrodami
  - 5) má vynikající meze postřehu (nižší než AAS)
  - 6) časově stabilní spektrum umožňuje i sekvenční měření
- Tyto přednosti plasmových výbojů jsou na druhé straně vyváženy nevýhodou podstatně většího nebezpečí vzájemných koincidencí čar, jichž je AAS prakticky prosta.

O. M o h y l a , Ústřední laboratoř ČSUP, Příbram:  
Stanovení Ag, Cu a Pb bezplamenovou technikou atomizace na HGA-74.

V přednášce jsou shrnuty poznatky získané na pracovišti ÚL ČSUP v Příbrami se stanovením vybrané skupiny prvků metodou bezplamenové techniky atomizace se zaměřením na obecnou použitelnost této techniky při analýze geologických materiálů. Stanovení vybrané skupiny prvků je vlastně modelovým případem. Na příkladu stanovení olova v krvi je zdůrazněn antagonismus vlivu matrice na průběh atomizace stanovovaného prvku - proti složité, těžko rozložitelné anorganické matici geologických materiálů stojí snadno rozložitelný organický materiál krve.

Důvody, které nás vedly k zakoupení a aplikaci metod bezplamenové techniky atomizace v analýze geologických materiálů, měly opodstatnění ve vysoké důkazuschopnosti, malé spotřebě vzorku a možnosti přímé analýzy pevných vzorků.

Při vlastní aplikaci bylo zjištěno, že přímé stanovení vybrané skupiny prvků v geologických materiálech je zatím nerealizovatelné, poněvadž dochází k frakcionované destilaci stanovovaného prvku v důsledku jeho rozdílných vazeb na mřeneraly. Hlavní ovlivňující složkou je přítomnost silikátové matrice. Řešení bylo nalezeno ve stanovení vybraného souboru prvků po dekompozici vzorku směsí kyseliny fluorovodíkové a chloristé v teflonu. Z těchto roztoků je možno provádět přímé stanovení na HGA-74 metodou standardních přídavek. Pozornost byla věnována termickému zpracování vzorku v grafitové kyvetě před vlastní atomizací. Byly zhotoveny křivky maxim. atomizovatelného prvku po měnícím se termickém programu generátoru kyvety. Optimalizace průběhu atomizace je ovlivněna nejen nastavením fyzikálních

veličin, to je hodnotami teploty a času, ale i změnami povrchu grafitové květy v důsledku již proběhlých atomizačních cyklů.

Po optimalizaci podmínek termického programu bylo dosaženo velmi dobrých výsledků v porovnání s hodnotami detekovatelnými v plameni, ale i s clarkovými hodnotami horninových standardů ZGI-Berlín, které jsou shrnuty v následující tabulce:

Horninový standard	Pb		Cu		Ag	
	nalez.	dopor.	nalez.	dopor.	nalez.	dopor.
Granit	26,0	27,6	12,3	12,8	0,01	0,01
Basalt	10,8	11,5	43,0	45,0	0,05	0,06
Tonschifer	6,9	7,4	49,0	51,0	0,05	0,06
Kalkstein	7,8	8,2	8,5	9,3	0,01	neuveдено

Pozn. : uvedené hodnoty jsou v ppm stanoveného prvku.

Dále byla analyzována na HGA-74 krev horníků ČSÚP na obsah olova vzhledem k době expozice v podzemí uranových dolů. Stanovení je možno provádět přímo z plné krve stabilizované heparinem nebo citrátem sodným. K vlastní analýze je zapotřebí vzhledem k vysoké citlivosti jen velmi malé množství krve (1 - 2  $\mu$ l), vzhledem k obtížím přesných pipetáží těchto malých objemů plné krve je vhodnější použít krve hemolyzované vhodným činidlem. V našem případě jsme použili k hemolyze 7 % roztok čpavkové vody. Hemolyza je prováděna 10ti násobným ředěním a k vlastní analýze je použito 10  $\mu$ l hemolyzátu. Správnost výsledků byla kontrolována metodou Delves Cupu a byla zjištěna velmi dobrá shoda výsledků. Matematicko-statistickým zpracováním výsledků byla nalezena významná závislost mezi dobou expozice v U dolech a obsahem olova v krvi horníků vyjádřena rovnicí přímky  $y = 21,13 + 0,234 x$ , kde  $y$  je obsah olova v krvi horníka v  $\mu$ g %;  $x$  je doba expozice v podzemí U dolu.

Metoda bezplamenové techniky atomizace v AAS prokázala po zvládnutí specifických problémů této nové analytické metody svoji použitelnost v oboru stanovení ultramikrokvant v analytice geologických materiálů i biologických vzorků na našem pracovišti.

F.G. Reisinger, Perkin-Elmer, Rakousko :  
The microprocessor controlled AA instrument Mod.460 and Mod.AS 1 Autosampler for flameless AA.

Jsou popsány nové přístroje Perkin-Elmer 460 a AS-1. Atomový absorpční spektrofotometr model 460 je přístroj střední velikosti, vybavený minipočítačem. Toto zařízení, které v podstatě nezvyšuje cenu přístroje, zvyšuje možnosti přístroje, totiž spolehlivost a citlivost stanovení a zejména produktivitu, protože pronikavě snižuje čas potřebný k vyhodnocení vzorků. Proto je přístroj vhodný jako základní součást automatických linek. Přístroj AS-1 je zásadní novinkou v oblasti bezplamenové atomové absorpční spektrofotometrie. Jde o automatické mikropipetovací zařízení, které

1. podstatně zrychluje bezplamenovou metodu
2. zásadně zpřesňuje stanovení, protože odstraňuje chyby pipetování, které se dosud výrazně uplatňovaly.

S. Skujins, Varian Techtron, Švýcarsko :  
The determination of Trace Metals in Beer using an M-63 CRA.

The purpose of this investigation was to illustrate the feasibility of making a routine analysis of beer samples for metal content at trace levels. Such an analysis is not only feasible but highly practical in that it permits the analysis of a sample of beer for metals at the low p.p.b. level in a very short time, and with minimal sample processing.

Apparatus : Varian Techtron AA6 DAB Spectrophotometer  
Varian Techtron M-63 Carbon Rod Atomiser  
Unimetrics 0-10  $\mu$ l Adjustable Syringe with disposable teflon tube tips.

R.M. Barnes, University of Massachusetts  
Amherst, Massachusetts, USA : Inductively coupled plasma discharges as a source for spectrochemical analysis.

A review of the use of ICP for spectrochemical analysis was presented and the main advantages stressed i.e. possibility of simultaneous multielement analysis, great dyna-

mic range; 5 to 6 orders of magnitude, high precision and low limits of detection.

A computer simulation of radiofrequency inductively coupled plasma (ICP) discharges was undertaken to predict critical experimental parameters for spectrochemical applications. In this study a number of features were studied among which are included a) the effects of gas flow profiles on temperature distributions; b) gas and sample particle dynamics during sample introduction; c) particle distribution and decomposition, and d) atomic radiation signal and background distributions (1).

Of primary concern in this report is the development and verification of gas flow profiles in the ICP discharge with particular attention to the central gas flow in which sample particles are carried into and through the discharge.

The computer simulation provides for the computation of the two-dimensional distributions of discharge temperature, gas velocities, and input power for experimental input variables which include generator frequency, magnetic field density, coil and plasma tube geometry, and gas flow conditions. In early versions of this computer simulation (1), two extreme models were considered. In one the central gas stream was assumed to be restricted or confined to a fixed diameter in both the induction coil region and in the postdischarge region. This model leads to large gas velocities along the discharge centerline which, in turn, results in short residence times for sample particles in the discharge. In the second model the central gas stream was assumed to expand as if it were a free turbulent gas jet entering a second identical fluid. For this model the centerline gas velocities were lower and the particle residence times longer than in the first model. Accordingly  $Al_2O_3$  powder samples decomposed earlier and more completely in the latter model simulation.

For both models the discharge temperature distributions showed many features which characterize the ICP discharge including a very high temperature region with an off-axis maximum in the induction coil region. Both models also illustrated

the formation of a somewhat lower temperature channel along the central axis the induction coil region as the central gas flow was increased. This is consistent with the observation of the formation of the annular-shape discharge from the ellipsoidal-shape discharge as the central gas flow is increased from zero.

To verify these computations and to evaluate the extent of difference between these models and the actual ICP discharge various measurements including plasma pressure, particle velocity, and discharge temperature were made. Discharge temperatures obtained without central flow were approximately 5% lower than calculated values. The particle velocities obtained from high-speed photography were significantly lower than predicted velocities from the confined model but were of the same order as the values from the expanding gas model. Radial and axial pressure data obtained with a water-cooled Pitot tube indicated that a combination of the two models appeared in the discharge. The pressures obtained from the induction coil region showed little or no radial spreading and were confined to the central channel in the lower temperature regions of the axis of the discharge. Above the induction coil region, however, the magnitude of the pressure along the central axis dropped rapidly, and the pressure became uniform throughout the discharge tube. Table I gives data which illustrate the experimental pressures and Bernoulli velocities along the central axis. The experimental operating arrangement was described previously (2).

Based upon these pressure results, an empirical flow model was explored. This model combined the major features of the confined model in the induction coil region with those of the radially expanding gas model in the postdischarge region. In each of these flow models, only the distribution of flow from the central sample gas stream was considered. However, mixing of the coolant and central stream gas flows appeared to contribute to the particle velocity in the post-discharge region, and a model for mixing of these gas streams was developed. The influence of each of these flow models on the temperature distribution, sample particle residence time, optical viewing region, and spectrochemical signal-to-background ratio will be discussed.

Table I  
Experimental Pressures and Velocities

Distance, mm	Pressure, N/m <sup>2</sup>	Velocity, m/sec
3	75	29
11	28	29
23	27	30
27	48	41
33	23	28
46	29	19

Distance is given from point of central gas stream injection; induction coil is located between 4 and 21 mm. Power 700 W, Central flow 0.46 l/min, Coolant flow 10 l/min.

- 1) R.M.Barnes and R.G.Schleicher, Spectrochim.Acta 30B (1975)
- 2) R.G.Schleicher and R.M.Barnes, Anal.Chem. 47, 724-8 (1975)

#### Odborná skupina rentgenospektrální analýzy

15.pracovní schůze se konala dne 14.listopadu 1975 v hotelu Škoda v Plzni.

Schůzi řídila RNDr.Jaroslava Waňková CSc.

Byly předneseny přednášky :

K. S t r u b l , Geoindustria n.p., Černošice :  
Korekce matrixefektů standardizací na rozptýlené záření.

Korigování efektu matrice standardizací na rozptýlené a charakteristické záření dosud není fundovaně teoreticky zdůvodněno. Jak ukazují práce četných autorů je však tato metoda oblíbená a poskytuje velmi dobré výsledky.

V laboratoři n.p. Geoindustria a v jiných laboratorních geologického sektoru byla dosud užívána metoda standardizace na přidávaný srovnávací prvek. Pro analýzu jednoho vzorku mimo přípravy několika pojivových směsí je zapotřebí několikanásobné navažování vzorku a pojiva, jejich homogenisace a lisování.

Vzorek také musí několikrát projít spektrometrem. Užitá metoda standardizace na rozptýlené záření vyžaduje přípravu toliko jediné tablety a veškerá stanovení lze provádět najednou při jednom vložení vzorku do spektrometru.

Při použití metody je velmi důležitá volba standardizačních bodů. Jelikož není dosud rozřešena otázka teoretického fundamentu je nutné tuto práci provést empirickým způsobem. Bylo zjištěno, že pro serii K a L čar v rozsahu energií 4 keV až 35 keV stačí pro rentgenku s Au anodou čtyři standardizační body.

- 1) 33,43 keV pro prvky Ce, La, Ba, Cs
- 2) 24,40 keV pro prvky Sb, Sn, Cd, Ag, Mo
- 3) je možná volba pro prvky Nb, Zr, Y, Sr, Rb, U
  - a) rozptýlené záření 14,54 keV
  - b) charakteristické záření Au<sub>L</sub>
- 4) pro prvky Bi, Pb, As, Ga, Zn, Cu, Ni, Co, Fe, Mn, Cr, V, Sc je opět možná volba
  - a) charakteristické záření Au<sub>L</sub>
  - b) charakteristické záření Au<sub>L</sub>

Uvedené standardizační body byly použity pro seriové analýzy všech 28 uvedených prvků v oblasti koncentrací 1 až 5000 ppm, kde kalibrační závislost má lineární charakter. Výjimku tvoří prvky Mn, Fe, kde koncentrační rozsah byl podstatně větší.

V porovnání původně užívané metody se standardizací na srovnávací prvek má metoda standardizace na rozptýlené a charakteristické záření řadu výhod.

- 1) několikanásobné zjednodušení přípravy vzorku pro analýzu
- 2) úspora času při vlastním stanovení
- 3) úspora strojového času počítače při vyhodnocování výsledků
- 4) asi o 11% lepší shoda s doporučenými hodnotami pro mezinárodní standardy
- 5) asi o 27% lepší reprodukovatelnost

Shoda s doporučenými hodnotami mezinárodních standardů a reprodukovatelnost byla zjišťována na kompletní serii standardů ZGI (Berlin, NDR) obsahující např. žulu, čedič, vápenec, anhydrit a pod.

J. Waňková, B. Knob, F. Moudrý,  
 Výzkumný ústav anorganické chemie, Ústí nad Labem: Zkušenosti s použitím matematických metod ke korekci matričního efektu u magnezitů.

Po krátkém přehledu metod používaných ke korekci matričního efektu popsala přednášející podrobně matematickou metodu korekce matričního efektu podle Lucas-Tooth a Payne a ukázala aplikaci této metody na systému magnezitů. Z tabulky hodnot korelačních koeficientů pro stanovení Al, Si, Ca, Fe a Mg v magnezitech byla patrna řádová změna v těchto hodnotách při srovnání prosté metody vnějšího standardu (bez korekcí) a za použití výše zmíněné metody nelineární regrese.

V další části referátu byla popsána metoda výpočtu teoretických intenzit z Shermanova vzorce, pomocí programu vypracovaného Pavlinskim a Losevem, pro zmíněný systém magnezitů a diskutována otázka použití tohoto postupu. Bylo konstatováno, že uplatnění metody výpočtu teoretických intenzit je především v etapě rozboru problému, kdy použití experimentálně naměřených intenzit se všemi chybami měření zkresluje často obraz mezivprvkových ovlivnění a ztěžuje jak určení vzájemných ovlivnění jednotlivých prvků, tak i volbu správné korekční metody.

## MOLEKULOVÁ SEKCE

Odborná skupina spektroskopie s vysokým rozlišením

Letní škola "Infračervené spektroskopie molekul" se konala ve dnech 22. - 25. září 1975 v Živohošti na břehu Slapského jezera. Škola byla organizována odbornou skupinou infračervené spektroskopie vysokého rozlišení ve spolupráci s molekulovou sekcí Čs. spektroskopické společnosti, účastnilo se jí 83 pracovníků. Škola byla zaměřena na detailní výklad a procvičení teoretických základů vibrační spektroskopie molekul, zejména výpočet normálních souřadnic vibrace a silových konstant molekul GF maticovou metodou, teoretické základy charakterističnosti molekulových vibrací, diskusi vibračních výběrových pravidel, matematické rozlišování překrytých pásů, kvantově mechanické efekty ve vibračních spektrech a přiřazování pásů v infračervených spektrech. V rámci školy byly předneseny i některé partie z maticové algebry a teorie grup.

Z průběhu školy a jejího ohlasu u účastníků lze soudit, že škola byla užitečnou akcí. Splnila svůj účel i tím, že se na ní prodiskutovalo založení odborné skupiny vibrační spektroskopie.

Závěrem byl přednesen návrh, aby příští letní škola organizovaná za 2 - 3 roky se zaměřila na experimentální techniku infračervené spektroskopie molekul, zejména na moderní směry jako je např. Fourierovská spektroskopie, laserová spektroskopie nebo lidar-Raman metody.

Seminář na téma "Pokroky v elektronové spektroskopii a fotochemii" se konal ve dnech 10. - 12. září 1975 ve Zvíkovském Podhradí. Seminář řídil Ing. Miloš Nepraš CSc.

Byly předneseny tyto přednášky :

M. N e p r a š , Výzkumný ústav organických syntéz, Pardubice : Význam charakteru nejnižšího tripletu při fotochemických reakcích.

Při studiu vztahů mezi strukturou a fotochemickými vlastnostmi některých tříd sloučenin má dominující vliv charakter nejnižšího tripletu. Vzhledem k rozdílnému stupni delokalizace  $\pi$  - a n-elektronů v základním a excitovaném stavu lze očekávat rozdílnou fotochemickou reaktivitu v případě tripletu typu  $\pi\pi^*$  nebo  $n\pi^*$ .

Určení charakteru nejnižšího tripletu se provádí studiem charakteru luminiscence. Jsou uvedena kritéria podle kterých lze rozlišit fluorescenci či fosforescenci  $\pi\pi^*$  a  $n\pi^*$ . Jsou uvedena výběrová pravidla, usnadňující analýzu luminiscence. Bylo diskutováno tzv. Plotnikovo schema, znázorňující vztah mezi velikostí konjugovaného systému a pořadím excitovaných stavů. Byla uvedena řada příkladů, kde toto schema má platnost a v kterých případech situaci příliš zjednodušuje.

V závěru byly diskutovány některé speciální experimentální techniky, poskytující informace o vlastnostech luminiscence.

V. Ř e h á k , VŠCHT Pardubice : Barvivoé lasery ve fotochemii.

V přednášce byla hlavní pozornost věnována aplikaci barvivoých laserů (BL) při studiu fotofyzikálních a primárních fotochemických procesů v organických molekulách.

Stručně byl vysvětlen princip stimulované emise v organických molekulách, vymezeny podmínky za kterých k této emisi dochází. Bylo pojednáno o funkci, konstrukci a vlastnos-

tech BL a podán přehled typů organických sloučenin používaných jako aktivní prostředí. V druhé části sdělení byly uvedeny konkrétní aplikace BL na studium luminiscencí a nezářivých procesů v excitovaných stavech, využití BL ve dvoufotonové spektroskopii, laser-flash fotolyse a nakonec byla popsána slibná technika zesílení absorpce v rezonátoru BL.

A. N o v á k , Výzkumný ústav organických syntéz, Pardubice : Měření elektronových spekter se sběrem dat ze spektrofotometrů a využití výpočetní techniky.

Spojení se samočinným počítačem v různých směrech mnohonásobně zvětšuje rozsah použitelnosti spektrofotometru. Umožňuje jednak velmi přesnou korekci různých nedostatků přístroje (korekce zakřivení základní čáry, nepřesného nastavení monochromátoru, nepřesného převedení propustnosti na absorban-ci, omezení vlivu šumu atd.), jednak pracná vyhodnocení těžko proveditelná v požadovaném množství jiným způsobem.

Popis výpočetních programů vychází ze současného stavu softwarového vybavení pro vyhodnocování dat z absorpčního spektrofotometru Specord UV-VIS a fluorescenčního spektrofotometru Hitachi Perkin-Elmer MPF-2A, vybavených zařízením pro sběr dat na děrnou pásku. Výpočet se provádí na počítači HP 2116 B.

Výpočetní programy vycházející z měření absorpce umožňují posouzení barevnosti roztoků barviv, transformaci změřených spekter do zvoleného měřítka, analýzu tříložkové směsi. Výpočetní programy pro vyhodnocení měření fluorescence umožňují korekci excitačních a emisních spekter vůči spektrální závislosti intenzity světla excitačního zdroje a citlivosti detekční části, integraci korigovaných spekter pro výpočet kvantových výtěžků, korekci vlivu vnitřního filtru, reabsorpce a reflexů uvnitř kvety, odečet fluorescence rozpouštědla, transformaci spekter do zvoleného měřítka, automatickou konstrukci křivky spektra z částí změřených při různých citlivostech, výpočet polarizačních spekter. Kromě toho jsou popsány programy urychlující a zpřesňující kalibraci fluorescenčního spektrofotometru.

Odborná skupina magnetické rezonanční spektroskopie

6. pracovní schůze se konala dne 19. listopadu 1975 v Ústavu makromolekulární chemie ČSAV v Praze. Schůzi řídil Doc. Dr. Ing. Jaro Komenda CSc.

Byly předneseny tyto přednášky :

D. D o s k o č i l o v á , Ústav makromolekulární chemie ČSAV, Praha : NMR spektroskopie vysokého rozlišení iontoměníčů.

Možnosti použití NMR spektroskopie pro studium struktury heterogenních systémů typu kapalina-pevná fáze byly demonstrovány na příkladě vodou zbotnalých sulfonovaných styren-divinylbenzenových katexů. Bylo ukázáno, kterak je možno v kombinaci s MAR-NMR spektroskopií využít kromě chemických posunů a intenzit též tvaru čar pro charakterizaci studovaných systémů. Studium šířek a tvaru čar umožnilo u některých typů makroretikulárních katexů charakterizovat mezičásticovou heterogenitu vzorku. U jiných typů makroretikulárních katexů (s velikostí mikročástic řádu mikronů) se podařilo rozlišit signál botnací kapaliny v pórech a v gelu. Z chemických posunů a relativních intenzit těchto signálů bylo možno charakterizovat zesílení gelové fáze, kyselost kapaliny v pórech a stanovit relativní objem pórů ve zbotnalé pryskyřici.

H. P i v c o v á , Ústav makromolekulární chemie ČSAV, Praha : Širokopásmová NMR spektra polymerů.

V pevných látkách se uplatňují interakce anisotropního charakteru, které způsobují, že NMR spektra pevných látek jsou o tři řády širší než NMR spektra kapalin. Pro systémy se spinem  $1/2$  jsou ze všech těchto interakcí nejdůležitější přímé dipolární interakce, které určují tvar NMR spekter. Proto také informace, které lze získat z NMR spekter pevných látek, vyplývají z rozboru dipolárních interakcí. V přednášce bylo ukázáno, jak ovlivňuje geometrická struktura a pohyblivost molekul tvar širokopásmových spekter a jak lze údaje o struktuře a dynamic-

kém chování molekul získat z NMR spekter. Širokopásmová NMR spektrometrie je zvláště užitečná metoda při studiu fyzikálních vlastností polymerů v pevném stavu. Je citlivá na změny ve struktuře a uspořádání řetězců vyvolané ozařováním, botněním, síťováním nebo dloužením. Kromě toho je tato metoda citlivá na změny pohyblivosti vyvolané změnou teploty nebo interakcí s rozpouštědly. Podrobněji byly možnosti a omezení této metody rozebrány u řady příkladů, jako např. určování stupně krystalinity, sledování fází různé pohyblivosti, stupně síťování polymerů a studium dynamické struktury a stupně orientace u orientovaných vzorků polymerů.

J. S p ě v á č e k , Ústav makromolekulární chemie ČSAV, Praha : Přístrojové vybavení NMR laboratoří v ÚMCH ČSAV.

Vybavení Ústavu makromolekulární chemie ČSAV umožňuje studium problémů polymerní chemie a fyziky různými metodami NMR spektroskopie. Již delší dobu jsou v provozu dva cw-NMR spektrometry určené pro měření  $^1\text{H}$ -NMR spekter. První z nich pracuje na frekvenci 60 MHz a používá se hlavně na měření širokopásmových spekter a na měření NMR spekter měřených za rotace vzorku pod magickým úhlem (tzv. MAR-NMR spektra). Druhý spektrometr (100 MHz) slouží k měření spekter vysokého rozlišení a je mimo jiné vybaven jednotkou pro heteronukleární decoupling. Součástí vybavení ÚMCH ČSAV je též Fourier Transform NMR-Spektrometr, umožňující měření  $^{13}\text{C}$ -NMR spekter při frekvenci 15 MHz a  $^1\text{H}$ -NMR spekter při frekvenci 60 MHz.

V přednášce byly výše uvedené přístroje podrobněji charakterizovány a na několika příkladech bylo naznačeno jejich užití při studiu polymerů. Na přednášku navazovala exkurze do NMR laboratoří ÚMCH ČSAV.

7. pracovní schůze se konala ve dnech 20. - 21. listopadu 1975 v Ústavu makromolekulární chemie ČSAV a v Ústavu jaderného výzkumu v Řeži. Schůzi řídil Doc. Dr. Ing. Jaro Komenda CSc.



Byly předneseny přednášky :

K. U l b e r t , Ústav makromolekulární chemie ČSAV  
Praha : Možnosti analytické aplikace metody elektronové spinové rezonance (EPR) v polymerní a organické chemii.

V přednášce byla diskutována nejprve omezení obecného užití EPR jako spektrální analytické metody. Mezi hlavní omezení patří nutnost výskytu nepárového elektronu v látce. Dalším omezením je neexistence korespondence mezi částmi spektra a chemickými vazbami a malý počet druhů jader s magnetickým momentem v běžných organických látkách.

Hlavní analytickou informací, kterou EPR spektroskopie je schopna přinést, je informace o výskytu a množství intermediátů při chemických procesech, o nichž se až dosud chemici dozvídali jen nepřímo, na základě rozboru produktů. Zvláště velký význam má pro obor chemie v pevné fázi (např. stárnutí polymerů ap.). Za příznivých okolností lze získat údaje o typu a chemické struktuře intermediátu a lze určit jeho procentní obsah s citlivostí, jiným metodám nedostupnou (řádově ve zředění  $1 : 10^{12}$ ).

Dnešní citlivé EPR spektrometry dokázaly, že výskyt nepárového elektronu je častější, než se dosud předpokládalo a že mnoho reakcí jde jednoelektronovými kroky. Důležité je, že lze nepárový elektron zavést uměle i tam, kde se přirozeně nevyskytuje a slouží pak jako sonda. Nejobecnější metodou je ozáření vzorku ionizujícím zářením.

Složitost spekter lze dnes zvládnout pomocí výpočetní techniky. Omezení v počtu interagujících jader (prakticky jen H a N) nutno řešit pomocí modelových látek a pomocí simulovaných spekter s využitím počítačů.

Důležité informace poskytuje metoda EPR v soustavách látek, kde dochází k přenosu elektronu resp. migraci volné valence. Jde tedy např. o oblast ochrany materiálů před fotodegradací, mechanickou a tepelnou degradací ap. Využije-li se ke generaci nepárového elektronu v takové soustavě mletí, pak se trhá jen vazba v makromolekule a lze studovat podmínky a kinetiku přenosu radikálového centra na ochrannou přísadu.

Při vyhodnocování kvantitativní látek s obsahem nepárového elektronu se většinou používá standardů. Nejužívanějším z nich je difenylpikrylhydrazil (DPPH), stoprocentní stálý volný radikál, který se dle potřeby ředí v benzénu. Oceňování standardu lze provést optickými prostředky, neboť DPPH je intenzivně barevný. Jako standardu g-faktoru (poloha spektra je závislá při konstantní frekvenci  $\nu$  spektrometru na velikosti vnějšího pole H a na charakteristické veličině g dle vztahu  $h\nu = g \beta H$ ) se většinou užívá  $Mn^{2+}$  dopovaného do matrice ZnS nebo ZnO.

Měření plochy pod spektrálními čarami pro účely kvantitativní dnes rovněž i u velmi složitých spekter umožňuje přesně a rychle digitální technika a počítač.

Dále byly diskutovány možné zdroje chyb při určování kvantitativní (plnicí faktor, drift měřicího zařízení, superpozice čar, vliv kyslíku aj.).

J. P i l a ř , Ústav makromolekulární chemie ČSAV,  
Praha : Studium polymerů pomocí spinového značkování.

Tvar EPR spektra paramagnetické molekuly ovlivňuje, kromě jiného též pohyb studované molekuly ve vzorku, charakterizovaný korelační dobou. Teorie vypracovaná Freedem a Fraenkelem pro oblast pohybového zúžení čar uvádí do kvantitativního vztahu šířky jednotlivých komponent hyperjemné struktury EPR spektra s touto korelační dobou a s magnetickými parametry charakterizujícími studovanou molekulu (se složkami tenzoru g-faktoru a tenzoru hyperjemné interakce). Aplikací této teorie na spin-labely nitroxidového typu, vázané na konci bočních polymerních řetězců, lze získat kvantitativní údaje o pohyblivosti polymerních segmentů ve vodných roztocích, což bylo demonstrováno na experimentálních výsledcích získaných autorem a spolupracovníky.

J. P i l a ř , Ústav makromolekulární chemie ČSAV,  
Praha : Přístrojové vybavení laboratoře EPR v ÚMCH ČSAV a provoz spektrometru JES-PE-3X s počítačem EC-100.

Bylo uvedeno funkční schema a technická data nového

přístrojového vybavení laboratoře EPR v ÚMCH ČSAV. Byly vysvětleny možnosti přístrojů a měřicí techniky, používané při studiu vzorků s nízkou koncentrací paramagnetických částic metodou akumulace spekter, při určování absolutní koncentrace nepárových elektronů ve vzorku metodou dvojnásobné integrace spektra a porovnáním s integrálem spektra standardu, možnosti milisekundového zápisu rozlišených spekter, simulace spekter apod. Přednáška byla doplněna praktickou ukázkou provozu přístrojů v laboratoři.

Odborná skupina spektroskopie pevného stavu

6. pracovní schůze se konala dne 1. prosince 1975 ve fyzikálním ústavu ČSAV v Praze.

Schůzi řídil Dr. Antonín Vaško DrSc.

Byla přednesena přednáška :

J. P e t z e l t , fyzikální ústav ČSAV, Praha :  
Infračervená a Ramanova spektroskopie strukturních fázových přechodů v krystalech.

V přednášce byla provedena klasifikace a stručná charakteristika strukturních fázových přechodů v krystalech. Podrobněji jsou diskutovány přechody Landauova typu. Je zaveden pojem a vlastnosti parametru přechodu, jeho susceptibility a měkkého módu. Je ukázáno, jakým způsobem měří infračervená a Ramanova spektrometrie dynamickou susceptibilitu parametru přechodu. Jsou diskutována výběrová pravidla pro infračervenou a ramanovskou aktivitu měkkého módu v souvislosti s ferroelektrickými (vlastními a nevlastními) a feroelastickými (vlastními a nevlastními) přechody. Je zmíněna historie pozorování měkkých módů u vlastních a nevlastních ferroelektrik, feroelastik a u antifero-distortivních přechodů. Stručně je diskutována též otázka kritické opalescence a výskyt tzv. centrálního módu v rozptylových experimentech u fázových přechodů. Konečně je též studován vliv

fázových přechodů na tzv. tvrdé módy a je ukázáno, jak lze např. štěpení frekvencí nebo změny výběrových pravidel využít pro stanovení teplotního průběhu parametru přechodu.

# ZPRÁVY Z KOMISÍ

Přístrojová komise

## Hvězdárna Vsetín

hledá pro svůj monochromátor z přístroje VSU-1 (Zeiss Jena) hranol SI nebo hranol CORNU. (Koupě nebo výpůjčka).

## Vítkovice - železářny a strojírny Klementa Gottwalda, Ostrava (Ing. Jánošík)

pro třídění vsázkového materiálu při výrobě legovaných ocelí nutně potřebují

ruční přenosný stiloskop - nejlépe výrobek RO W - Rathenow  
"Metaskop"

Přístroj převezmou převodem kmenového jmění, případně zakoupí.

## Ústřední výzkumný ústav ŠKODA, Plzeň

(Dr. Janoušek, telefon 211 - 2415)

levně prodají

plamenový fotometr fy ZEISS FLAMPHO 4, r.v. 1973 (nepoužitý)

## Výzkumný ústav meliorací, Praha 5 - Zbraslav

(Dr. Kremer)

nabízí k převedení nebo koupi

spektrograf Zeiss Q - 24 s jiskrovým generátorem, projektorem  
a mikrofotometrem

(Přístroj je ve velmi dobrém stavu, málo používaný).

# ZPRÁVY

## IV. Mezinárodní seminář o infračervené spektroskopii vysokého rozlišení v Liblicích u Prahy, ve dnech 6. - 10. září 1976

buďe organizován Ústavem fyzikální chemie a elektrochemie J. Heyrovského ČSAV a Čs. spektroskopickou společností.

Seminář je zaměřen na teorii rotačně vibračních spekter molekul, experimentální techniku v infračervené spektroskopii vysokého rozlišení a numerické zpracování experimentálních dat.

Budou rovněž vítány příspěvky o mikrovlnných spektrech molekul, zejména pojednávající např. o vibračně rotačních interakcích nebo submilimetrové spektroskopii.

Informace podá

Doc. Dr. D. Papoušek DrSc

Ústav fyzikální chemie a elektrochemie J. Heyrovského ČSAV

Praha 6, Flemingovo nám. 2

## Osmé setkání britských hmotových spektrometrů

Ve dnech 9. - 12. září 1975 probíhala mezinárodní konference o hmotové spektrometrii s názvem "Eight Meeting of the British Mass Spectroscopy Group" pořádané AEI Scientific Apparatus Ltd., Heyden and Son Ltd., Instem Ltd., Laboratory

Products Group, Varian Associates Ltd., VG Micromass Ltd.  
Konference se konala v universitním kampusu v Keele.

Jednání konference bylo rozděleno do 5 sekcí:

1. mechanismus fragmentace iontů
2. způsoby ionizace
3. použití hmotové spektrometrie v organické chemii a biochemii
4. organická hmotová spektrometrie
5. hmotová spektrometrie negativních iontů

Program konference nebyl zaměřen monotematicky, přednesené referáty pokrývaly dosud známé aplikace hmotové spektrometrie. Organizátoři se přidrželi klasického rozdělení na plenární přednášky a krátká sdělení, která na ně tematicky navazovaly. Z plenárních přednášek:

1. Dr. J. V. P. Long : Iontová lokální analýza
2. Prof. J. H. Beynon : Studium metastabilních procesů
3. Prof. F. W. McLafferty : Matematické zpracování spektrálních dat
4. Dr. P. F. Knewstubb : Studie iont-molekulových reakcí

Souhrnně lze říci, že hlavní důraz byl kladen především na spolehlivost kvantitativních výsledků, zejména v oboru organické hmotové spektrometrie. V popředí zájmu stojí analýza stopových množství organických látek znečišťujících životní prostředí a látek v biologických preparátech. Teoretické disciplíny byly obsazeny menším počtem referátů než tomu bylo u ryze aplikačních. V oblasti přístrojové techniky (zhruba 15 referátů) se úsilí zaměřuje především na zvyšování úrovně meze detekce a zavádění nových technik, které by přinesly další nové informace o struktuře látek. Poměrně málo sdělení (6) se zabývá automatickým zpracováním dat a strukturně spektrálními korelacemi. Behem konference byla pořádána výstava přístrojové techniky z oboru hmotové spektrometrie. Vlastní hmotové spektrometry nebyly vystavovány, pouze automatické vyhodnocovací přístroje (Acquisition Data Systems). Celkově však bylo z výstavy zřejmé, že společnosti vyrábějící velké a složité přístrojové celky prožívají v současné době krizi, a proto celkový trend je především ve vylepšení stávajících modelů, aniž se vyvíjejí modely nové.

V. K u b e l k a , VŠCHT Praha : PETROMASS '75

Ve dnech 28.8. - 3.9.1975 se uskutečnilo v účelovém zařízení n.p. Spolana Neratovice, v Chlumu u Třeboně, 2. symposium o použití hmotové spektrometrie a dalších analytických metod v ropném a chemickém průmyslu. Symposium bylo organizováno československou delegací ve stálé komisi pro ropný a plynárenský průmysl při RVHP a Vysokou školou chemickotechnologickou Praha. Zúčastnilo se jej 27 specialistů z různých zemí RVHP a 49 pracovníků z ČSSR.

V pracovní části semináře vystoupilo 21 referujících. Z přednesených referátů byla většina věnována aplikacím a přístrojovému rozvíjení hmotové spektrometrie. Další skupina referátů se zabývala problematikou využití výsledků infračervené spektroskopie a ultrafialové spektroskopie. O matematickém zpracování hmotové spektrometrických dat referoval pracovník Výpočetního střediska VŠCHT.

Závěrem semináře proběhla panelová diskuse na téma "Využití výsledků analýz ropných frakcí získaných hmotovou spektrometrií při řešení průmyslových problémů". Pracovníci Chemických závodů SČSP v Záluží referovali a na příkladech demonstrovali jak optimalizace některých výrob v jejich závodě byla navržena výhradně na těchto analýzách. Další příklady uváděli pracovníci VNI INP Moskva, Chemopetrol, atd. Jednoznačně z této diskuse vyplynula závažnost hledání nových metod a nutnost modifikace stávajících, aby lépe korespondovaly a efektivněji řešily podněty z výrobní praxe.

Seminář byl všemi účastníky hodnocen jako důležité vědecké setkání a výměna informací, zvláště proto, že společným předmětem studia prakticky všech analytiků ze zemí RVHP je sovětská ropa. Proto bylo rozhodnuto, že v pořádání těchto setkání se bude i nadále pokračovat.

Emission Spectroscopy

R.M. Barnes

Kniha podává popis a zhodnocení rozhodujících etap základního i aplikovaného výzkumu v emisní spektrální analýze od r. 1860.

800 stran § 40,0 J. Wiley and Sons, Baffins Lane, Chichester, Sussex, England

Advances in Chemical Physics, Vol.31: Non-Simple Liquids

I. Prigogine and Stuart A. Rice

V knize jsou uvedeny aspekty chemické fyziky v oblasti polárních kapalin a tekutých krystalů.

496 stran § 34,0

Advances in Chemical Physics, Vol.33

I. Prigogine and Stuart A. Rice

Kromě jiného jsou v knize diskutovány mezimolekulární síly a krystalové struktury některých jednoduchých molekul, konformační kinetika řetězových molekul syntetického i biologického původu, stabilizační energie přechodového stavu jako měřítko chemické reaktivity.

432 stran § 34,0 J. Wiley and Sons, Baffins Lane, Chichester, Sussex, England

Fortran IV in Chemistry

An Introduction to Computer-Assisted Methods

G. Beech

Kniha poskytuje detailní popis důležitých početních programů pro řešení základních chemických problémů. Je vhodná pro přímé použití ve výuce výpočetních metod a pro řešení chemických problémů.

336 stran § 17,5 J. Wiley and Sons, Baffins Lane, Chichester, Sussex, England

Structural Studies of Macromolecules by Spectroscopic Methods

K. J. Ivin

Kniha se snaží podat přehled aplikačních možností některých nových spektroskopických metod pro studium makromolekulárních látek.

352 stran § 30,80

Annual Reports on NMR Spectroscopy Volume 6A edited by E. F. Mooney

říjen - listopad 1975

Academic Press, London, New York, San Francisco

500 stran, cena § 40,0

Další svazek průběžně doplňovaného kompendia NMR spektroskopie. V tomto svazku jsou obsaženy čtyři kapitoly pojednávající o NMR spektroskopii paramagnetických látek, NMR spektroskopii alkaloidů, dvojně vazbě mezi  $^1\text{H}$  a  $^{13}\text{C}$  a obecné pojednání o NMR spektroskopii.

Knižní publikace vhodné ke studiu infračervené spektroskopie

B. Schneider a J. Štokr : Infračervená a Ramanova spektroskopie, v knize Analytická příručka (red. J. Zýka), SNTL Praha 1972.

37 stran úvodu do IČ a Ramanovy spektroskopie

I. Kössler : Kvantitativní infračervená spektrometrická analýza. SNTL Praha 1970

Využití IČ spektroskopie v kvantitativní analýze.

V. Malíšek a M. Miler : Vibrační spektroskopie. SNTL Praha 1966. Fyzikální přístup k problematice.

J. Kuthan : Úvod do fyzikálních metod organické chemie. Učební texty vysokých škol, SNTL Praha 1968.

Š. Kováč : Spektrální metody v organické chemii - IČ, UV, R a NMR. SVŠT Bratislava 1966.

P. Adámek, E. Janečková, J. Kuthan (red.), J. Paleček, V. Skála a

P. Trška : Příklady z fyzikálních metod organické chemie.

Učební texty vysokých škol, SNTL Praha 1967.

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

Za ČSSS zodpovídá Dr.B.Moldan CSc.

Redakce Ing.P.Pitterman. Redakční uzávěrka 25.května 1976

Pouze pro vnitřní potřebu.