



Československá spektroskopická společnost

Bulletin

24

1976

Československá spol.
KRAJČOVNA
Příloha 429

B u l l e t i n

Číslo 24

prosinec 1976

22. schůze hlavního výboru Československé spektroskopické společnosti při ČSAV se konala dne 14. prosince 1976 v konferenčním sále Interpressu v Praze 6.

ATOMOVÁ SEKCE

21. pracovní schůze atomové sekce byla uspořádána dne 26. října 1976 v Českých Budějovicích. Schůzi připravil a řídil Dr. Jan Mráz.

Byly předneseny přednášky :

J. M r á z , Výzkumný ústav ČKD Praha : Nové směry výzkumu v rozvoji spektrochemických analytických metod z hlediska závěrů XV. sjezdu KSČ.

Významný podíl na plnění závěrů XV. sjezdu KSČ v oblasti hospodářské a sociální politiky, zejména pak při plnění státního plánu rozvoje vědy a techniky připadne československým spektroskopickým pracovníkům. V současném rozvoji vědy a techniky zaujímá spektroskopie stále významnější a důležitější postavení. V posledních letech došlo nejen k výraznému prohloubení, ale zejména ke značnému rozšíření spektroskopických aplikací. Spektroskopie zasahuje prakticky do všech přírodovědních a technických oborů. Její aplikace v průmyslových odvětvích se staly významným faktorem ovlivňujícím rozvoj národního hospodářství.

Z hlediska perspektiv, vytyčených XV. sjezdem KSČ, lze problematiku dalšího rozvoje v oboru atomové spektroskopie pro období 6. pětiletky shrnout v podstatě do pěti komplexů úkolů :

- 1) v souladu s potřebami vědy, techniky a průmyslu výrazně rozšířit poskytování analytických informací
- 2) zabezpečit vysokou spolehlivost poskytovaných analy-

tických informací

- 3) významně zvýšit produktivitu a efektivnost ve spektrochemických laboratorních
- 4) zabezpečit rozvoj kvalitativně vyšších forem aplikace atomové spektroskopie, zejména v souvislosti se zvyšováním úrovně řízení technologických procesů
- 5) zintenzivnit výzkum a realizaci v oblasti referenčních materiálů pro atomovou spektroskopii tak, abychom v minimální míře byli závislí na dovozu ze zahraničí.

První komplex úkolů v sobě zahrnuje především problematiku zvýšení universálnosti atomové spektrochemické analýzy a to jak z hlediska sortimentu stanovovaných prvků, tak i z hlediska rozšíření koncentračních intervalů určovaných prvků. V praxi to znamená usměrnit výzkum a vývoj analytických metod tak, aby při jediném rozboru respektive při jediné analytické operaci bylo stanoveno co nejvíce, případně všechny sledované prvky. Jedinou operací získat maximum informací o analyzovaném vzorku. Rozpracovat důkladně problematiku stanovení stopových prvků v obsahích jednotek ppm a níže. Zvláštní pozornost zde bude třeba věnovat výzkumu uplatnění plazmových zdrojů buzení. Současně s tím je nutné rovněž sledovat možnosti stanovení obsahů prvků v desítkách procent, což souvisí s využíváním různých speciálních slitin v technické praxi.

V této souvislosti je třeba upozornit na několik aspektů rozvoje spektrochemické analýzy z hlediska úkolů národního hospodářství. V šesté pětiletce se počítá s provedením rozsáhlého geologického průzkumu na celém území ČSSR za účelem hledání vhodných domácích surovin. Zpracování neobvyklého množství vzorků geologického průzkumu bude především úkolem našich spektrálních laboratoří. Je třeba včas s tímto úkolem počítat a dobře se na jeho zvládnutí připravit.

S problematikou surovin, respektive s úsporou materiálů souvisí rozšíření kontroly chemického složení kovových materiálů v metalurgických a strojírenských závodech. Důkladná a rychlá kontrola dokáže zamezit výrobě zmetků a zamezit ztrátám vznikajícím v důsledku záměn materiálů. Zde je třeba podtrhnout význam spektrochemické analýzy při výzkumu vlivu mikrolegur a stopových

nečistot na mechanické vlastnosti materiálů. Neméně důležitým úkolem bude rozšíření spektrochemických analytických metod do oblasti využívání a zpracování vratného materiálu.

Úkoly zemědělské výroby bude možné zvládnout jedině na základě rozsáhlých a dokonalých informací o chemickém složení půdy, krmiv a hnojiv, což je opět v první řadě záležitostí spektrochemických laboratoří.

Druhý komplex úkolů zaměřený na vysokou spolehlivost poskytovaných analytických informací obsahuje především problematiku důkladného poznání vlastního analytického procesu a všech rušivých vlivů působících na přesnost a správnost analytických výsledků. V tomto směru existuje stále mnoho nevyjasněných a rozporných záležitostí. Při tom je třeba dodržet základní požadavek, že zvýšení spolehlivosti analytických výsledků nesmí být prováděno na úkor snížení rychlosti analytického rozboru.

Snaha po zvýšení spolehlivosti analytických výsledků je vyvolána potřebami současného rozvoje vědy i průmyslu. Praktický význam spočívá např. v tom, že zvýšení přesnosti analytických stanovení umožní zúžit koncentrační intervaly pro legování přísad a posunout je ke spodní hranici, což je spojeno se značnými úsporami surovin a materiálů, často velmi deficitních. Zvýšení správnosti umožní zařadit spektrochemickou analýzu jako kontrolní článek při řízení složitých a náročných technologií.

Třetí komplex úkolů zahrnuje rozsáhlou, ale vysoce aktuální problematiku související s otázkami produktivity a efektivnosti práce spektrochemických laboratoří. Spektrochemická analýza může být v tomto směru zdrojem velmi významných rezerv a přispět k plnění úkolu relativní úspory pracovních sil a úspory nákladů. Jde především o urychlení výzkumu podmínek další automatizace provádění spektrochemických rozborů a o výzkum podmínek zrychlení analytického procesu.

V procesu automatizace sehraje významnou úlohu nasazení výpočetní techniky a to jak při zpracování a ukládání spektrálních informací, tak při řízení spektrálních přístrojů a průběhu celého spektrochemického analytického procesu. Nasazení výpočetní techniky do laboratorní praxe pomůže současně řešit úkoly související s kvantitativním rozšířením spektrochemických rozborů a se zabezpečením vysoké spolehlivosti poskytovaných analytic-

kých informací.

Hovoříme-li o automatizaci ve spektrochemické laboratoři nemáme tím na mysli pouze automatické spektrometry s automatickými vyhodnocovacími systémy, ale i automatické proměřování spektrografických desek a zpracování těchto údajů. Velmi zastaralou oblastí z hlediska automatizace se jeví dosavadní metodika kvalitativní spektrochemické analýzy. Určitou perspektivu v tomto směru poskytuje zavádění energetickodisperzních rentgenových spektrometrů do praxe.

Nasazení výpočetní techniky umožní rovněž uskutečnit vývoj v oblasti zrychlení registrace spektrálních záznamů, což souvisí s celkovým zrychlením spektrochemického analytického procesu. Významná úloha při řešení této otázky připadne výzkumu v oblasti zdrojů záření. Půjde o nalezení takových zdrojů, které dokáží velmi rychle upravit povrch analyzovaného vzorku tak, aby mohla být provedena spolehlivá kvantitativní analýza.

Zrychlení spektrochemických rozborů má v praxi velký hospodářský význam. Např. zrychlení analýz při kontrole chemického složení v průběhu technologického procesu výroby oceli je spojeno s úsporami elektrické energie, výrobních nákladů a samozřejmě se zvýšením výrobní kapacity provozní jednotky. Tak může opět spektrochemická analýza přispět ke splnění úkolu XV. sjezdu KSČ, zajistit roční úspory 2 - 2,5 % spotřeby energie.

V souvislosti s touto problematikou je třeba si povšimnout jedné velmi vážné otázky jakou je využití spektrochemických přístrojů a zařízení. Vybavení spektrochemických laboratoří představuje značně vysoké náklady, přičemž převážná část zařízení je zabezpečována z dovozu. Nelze tedy připustit, aby docházelo k takovým jevům, že zařízení je uváděno do provozu se značným zpožděním, že je využíváno pouze částečně, případně, že po krátkém provozu je pečlivě zakryto polyetylenovým povlakem a slouží jako exponát pro případné exkurze. Stejně není možné se smířit s tím, že přístroje jsou nakupovány proto, že jsou v současné době moderní a že je mají v jiném závodě i když pro jejich využití nejsou v dané laboratoři podmínky.

Naopak je třeba, aby stávající zařízení bylo plně využíváno v nepřetržitém nebo třísměnném provozu, zvláště jednalo-li se o určitá unikátní zařízení jakými jsou mikroanalyzátoři a pod.

Moderně vybavené laboratoře by měly organizovat svou činnost tak, aby formou servisu poskytovaly služby externím zákazníkům tak dokonale, aby nevzrůstaly nároky na dovoz dalších přístrojů a zařízení.

Rozvoj kvalitativně vyšších forem aplikace atomové spektroskopie souvisí se zapojováním spektrochemické analýzy do moderních systémů řízení jako je např. zapojení automatických spektrometrů v integrovaných systémech řízení tavebního procesu výroby oceli, provozu vysoké pece, provozu cementárny a jiných. To lze v současné době považovat za nejvýznamnější příspěvek spektrochemické analýzy vědeckotechnickému pokroku.

Stejný charakter má i využití spektrochemických analytických metod v oblasti diagnostiky při řešení otázek životnosti a spolehlivosti a v oblasti ochrany a tvorby životního prostředí. Rovněž v těchto případech nejde o pouhé provedení analýzy, ale o rychlé a spolehlivé poskytování analytických výsledků a jejich sledování v širších souvislostech. To je jeden z dalších příkladů praktické realizace závěrů XV. sjezdu KSČ.

Pátý komplex úkolů zaměřený na zintenzivnění výzkumu a realizace v oblasti referenčních materiálů podmiňuje vůbec rozvoj spektrochemických analytických metod. Jde o to usměrnit výzkum a vývoj v této oblasti tak, aby nově produkované referenční materiály plně odpovídaly potřebám nových aplikací atomové spektroskopie jak po stránce kvantitativní, tak zejména po stránce kvalitativní. To je velmi vysoký a náročný úkol, zejména pokud půjde o referenční materiály pro metodiku stanovení mikrolegur a stopových nečistot a pokud půjde o dosažení vysoké chemické a fyzikální homogenity referenčních materiálů.

To je ve stručnosti přehled úkolů atomové spektroskopie vyplývající ze závěrů XV. sjezdu KSČ. Jsou to úkoly náročné, je však plně v našich silách jejich úspěšné zvládnutí. Vyžaduje to však zvýšit intenzitu naší práce, odpovědnost za vykonávanou činnost a zlepšit úroveň řízení. Současně s tím je třeba neustále zvyšovat naši odbornou kvalifikaci. V tomto směru může ke zdárnému plnění uvedených úkolů přispět i atomová sekce Československé spektroskopické společnosti při ČSAV. V plánech její činnosti, zpracovaných na základě výsledků XV. sjezdu KSČ, jsou uvedené úkoly zahrnuty. Počítá se s tím, že dojde ke zkvalitnění

a prohloubení výměny zkušeností mezi československými i zahraničními odborníky. Náplň jednotlivých pracovních schůzí bude tématicky zaměřována vždy na určitý komplex uvedených úkolů. Pořádáním pracovních schůzí sekce i odborných skupin, speciálních konferencí a seminářů chceme výrazněji přispívat k plnění úkolů plánu vědy a techniky a k urychlenému zavádění výsledků výzkumu do praxe. K tomu má sloužit i publikační činnost Československé spektroskopické společnosti.

Zvýšená pozornost bude věnována přípravě mladých pracovníků jak na úrovni vysokoškolského, tak středoškolského vzdělání a samozřejmě zajistíme účinnou pomoc i mladým vědeckým pracovníkům.

Nám všem jde jistě o to, aby závěry XV. sjezdu KSČ promítnuté do úkolů 6. pětiletky byly v celém rozsahu splněny a je naší povinností i ctí zajistit plnění těchto úkolů co nejvyšší kvalitou právě na tom úseku, za který neseme osobní zodpovědnost.

A. N o v á , Ústřední ústav geologický, Praha : Informace o V. Polské spektroanalytické konferenci.

Ve dnech 4. - 8.10.1976 se konala V. Polská spektroanalytická konference ve Wladyslawowu u Gdyně. Konference se zúčastnilo celkem 160 účastníků, z toho asi 30 zahraničních. Předneseno bylo celkem 7 plenárních referátů a 50 krátkých sdělení. Tématem plenárních referátů byla vesměs atomová emisní i absorpční spektrální analýza.

Krátká sdělení byla přednesena k různým tématům : podmínky vypařování a buzení prvků v oblouku a použití různých zdrojů v emisní spektrální analýze (14 sdělení), atomová absorpční spektrometrie (11 sdělení), hmotová spektrometrie (7 sdělení), atomová emisní spektrometrie (6 sdělení), rentgenová fluorescenc (5 sdělení) a použití statistických metod ve spektrální analýze (7 sdělení). Žádné výrazně nové výsledky nebo metodiky se v referátech neobjevily, úroveň byla celkem průměrná.

V. S y c h r a , VŠCHT Praha : Zpráva o současném stavu příprav XX.CSI a 7.ICAS.

Konání kongresu bylo schváleno usnesením 3.schůze sekretariátu ÚV KSČ v květnu t.r. Záštitu nad pořádáním kongresu převzal místopředseda vlády ČSSR s. Matěj Lúčan. Bylo navrženo čestné předsednictvo složené z čelných představitelů stranického a hospodářského života.

Kongres bude probíhat ve dnech 30.8. - 4.9.1977 v Praze. V tutéž dobu bude při příležitosti kongresu probíhat výstava přístrojů a zařízení pro spektroskopii - "Spectroscopy 77". Ve dnech 5.9. - 7.9.1977 bude kongres pokračovat ve formě 7 monotematických symposií na různých místech ČSSR (Štrbské Pleso, Hradec nad Moravicí, Chlum u Třeboně, Žďár nad Sázavou, Nové Město na Moravě, Brno, Bratislava).

K současné době je předběžně přihlášeno cca 1550 účastníků, z toho asi 70 % ze zemí soc.tábora (asi 350 účastníků z ČSSR), zbytek z kapitalistických zemí a asi 250 doprovodných osob. Počet přihlášených referátů je 790.

J. L e g o , katedra fyziky elektrotechnické fakulty ČVUT, Praha : Nové směry ve vývoji budících zdrojů pro spektrochemickou analýzu.

Popisují se možnosti zpřesnění spektrochemického procesu zlepšením stávajících budících zdrojů, použitím nových typů buzení, případně užitím nových metod získání analytické informace.

V první části je diskutována možnost vyhovět kritériu reprodukovatelnosti měření nejen v dlouhém časovém intervalu, tj. v průběhu velkého počtu jednotlivých výbojů, ale i v průběhu jednotlivých výbojů. Je uvažována možnost realizace budícího zdroje pro pulsující oblouk a jiskru, včetně možnosti optické zpětné vazby pro stabilizaci oblouku.

Druhá část je věnována neklasickým budícím zdrojům a metodám. Hlavní pozornost je věnována použití laditelných laserů. Přitom jsou diskutovány jejich základní parametry a přednosti v různých aplikačních oblastech.

Závěrečná část je věnována metodice zpracování spektra

pro získání dalších informací. Je podán stručný výklad principů. Fourierovy spektroskopie a na základě získaných výsledků pak popsána jednoduchá metoda pro rozlišení koincidence dvou čar od jednotlivých širokých čar. Výpočet byl prováděn pro Gausův, Lorentzův a Voigtův profil spektrální čáry.

A. V i d m a r , Výzkumný ústav kovů, Panenské Břežany: RTG EDS - nový směr spektrochemické analýzy.

Využití energeticko-disperzní spektrometrie (EDS) rychle roste v laboratořích kterékoliv vědní nebo průmyslové oblasti. To je dáno tím, že metoda a technika EDS, přes své problémy a svá omezení, poskytuje velmi výhodné technicko-ekonomické parametry elementární analýzy.

V přednášce byl vysvětlen princip a funkce EDS systému, rozebírány problémy EDS analýzy a porovnávány parametry EDS a vlnově-disperzní RTG analýzy (WDS).

Pořizovací náklady EDS jsou oproti automatizovaným a komputelizovaným systémům WDS nejméně o polovinu nižší, přičemž požadavky na prostor, instalaci, pracovní podmínky systému a jeho obsluhu jsou podstatně méně náročné. Provozní náklady jsou velmi nízké, poruchovost a údržba je minimální.

EDS provádí v současné době nejrychlejší kvalitativní analýzu. Připravené programy simultánní kvantitativní analýzy, pro daný typ materiálu, mohou být kdykoliv použity pro automatickou analýzu bez dozoru pracovníka.

Cenu těchto a dalších výhod je třeba platit některými nepříznivými jevy a vlivy, vyplývajícími z principu EDS analýzy : v EDS je horší rozlišovací schopnost, která vede k značným interferencím. Poměr intenzity píku a pozadí je mnohem nepříznivější. Je limitován počet snímaných pulsů za jednotku času. Nevhodně volená rychlost pulsů může nepříznivě ovlivňovat rozlišovací schopnost, tvar píku, velikost mrtvého času resp. statistiku pulsů. Současná konstrukce detekčního systému ED spektrometru a nezbytné korekční softwarové rutiny integrovaného počítače však dnes umožňuje z větší části uvedené jevy a vlivy eliminovat.

Z porovnání analytických parametrů obou metod plyne, že

exposiční čas je pro simultánní EDS analýzu několikanásobně delší než u simultánní WDS analýzy. Citlivost a také přesnost je při delší expozici srovnatelná.

Při dodržení podmínek - přesné korekce mrtvé doby, pečlivé substrakci pozadí, rozkladu spektra a eliminace interferencí (v analyzované části spektra) a korekci matričních vlivů je správnost kvantitativní EDS analýzy oproti WDS pouze nepodstatně horší.

V závěru byly uvedeny příklady aplikace EDS z oblasti metalurgie a ochrany životního prostředí. Výsledky zmíněných aplikací a značného počtu studovaných aplikací dokumentují potenci EDS analýzy, která je schopna prakticky stejně spolehlivě, avšak levněji, řešit většinu úloh, které byly dosud doménou WDS.

Odborná skupina automatické spektrometrie

5. kurz automatické spektrometrie byl uspořádán ve spolupráci s Domem techniky ČVTS v Ostravě ve dnech 20. - 24.9.1976.

Kurz řídil Ing. Karel Kuboň.

Byly předneseny přednášky :

K. K u b o ň , NHKG Ostrava : Základy optické spektrometrie.

L. Š v a r d a l a , NHKG Ostrava : Automatické vakuové spektrometry.

K. K u b o ň , NHKG Ostrava : Vzorkování pro optické spektrometry.

K. C h a r v á t , VŽKG Ostrava : Metodika pro rozbory oceli a surového železa.

B. P o l j a k , NHKG Ostrava : Metodika pro rozbory oceli a surového železa na vakuových optických spektrometrech.

M. H a r t l , NHKG Ostrava : Metodika pro rozbory nekovových materiálů na optických vakuových spektrometrech.

J. J á n o š í k , VŽKG Ostrava : Základy rentgenové spektrometrie.

R. F i e r l a , VŽKG Ostrava : Automatické rentgenové spektrometry.

Z. E r s e p k e , NHKG Ostrava : Metodika pro rozbory nekovových materiálů rentgenovým spektrometrem.

L. Š v a r d a l a , NHKG Ostrava : Automatické vyhodnocení výsledků a samočinné počítače.

V. J á n o š í k o v á , VŽKG Ostrava : Možnosti použití přímoregistrovacího spektrálního analyzátoru DSA-240 k analýze nízko - a střednělegovaných ocelí.

Odborná skupina rentgenospektrální analýzy

Kurz "Rentgenové spektrometrie" byl uspořádán ve spolupráci s Domem techniky ČVTS v Ostravě ve dnech 18.-23.10.1976 v rekreačním středisku NHKG Ostrava v Čeladné.

Kurz připravila a řídila Dr. Jaroslava Waňková CSc.

Byly předneseny přednášky :

J. D r a h o k o u p i l , Ústav fyziky pevných látek ČSAV, Praha : Fyzika rentgenového záření - spektra.

J. D r a h o k o u p i l , Ústav fyziky pevných látek ČSAV, Praha : Vlastnosti rentgenového záření.

J. W a ň k o v á , Výzkumný ústav anorganické chemie, Ústí nad Labem : Rentgenová fluorescenční spektrometrie.

M. M o u č k a , NHKG Ostrava : Buzení rentgenového záření.

J. D r a h o k o u p i l , Ústav fyziky pevných látek ČSAV, Praha : Disperze rentgenového záření.

M. V e j s , Geoindustria n.p., Černošice : Detekční systémy používané v rentgenové fluorescenční spektrometrii

L. Š v a r d a l a , NHKG Ostrava : Měření rentgenového záření. Energodisperzní analýzy

L. Š v r a d a l a , NHKG Ostrava : Rentgenové spektrometry.

R. F i e r l a , VŽKG Ostrava : Citlivost a rozlišovací schopnost rentgenových spektrometrů

J. W a ň k e v á , Výzkumný ústav anorganické chemie, Ústí nad Labem : Metody kvantitativní rentgenové a fluorescenční spektrometrie

Z. E r s e p k e , NHKG Ostrava : Příprava vzorků pro rentgenovou fluorescenční spektrometrii

K. S t r u b l , Geoindustria n.p., Černošice : Matematické metody korekce matričních vlivů

Z. E r s e p k e , NHKG Ostrava : Metody statistického zpracování výsledků

Odborná skupina laserové mikroanalýzy

5. pracovní schůze se konala dne 26. října 1976 v přednáškovém sále Vysoké školy zemědělské v Českých Budějovicích. Schůzi řídila Ing. Vladimíra Jánošíková

Byly předneseny přednášky :

J. C u b í n e k , Geologický ústav D.Štúra, Bratislava : Analýza rudných akcesorických minerálů ve vulkanických horninách.

Jedna z metod spektrochemické analýzy umožňující analyzovat minerály velmi malých rozmerov je laserová mikroanalýza. Táto nová spektrochemická metóda našla značné uplatnenie pri štúdiu rudných akcesorických minerálov vo vulkanických hor-

ninách, ktorých minerálna asociácia, chemická a fyzikálno-optická charakteristika je odrazom ich genetických podmienok.

Kvalitatívna laserová mikroanalýza bola urobená vo forme nábrusov a výbrusov. Pracovalo sa na laserovom mikrospektrálnom analyzátoře IMA-1 v kombinácii so stredne disperzným spektrografom Q-24. Pri práci sme používali neodýmový rezonátor.

R. V ý m o l a , Ústřední laboratoře ČSUP, Stráž pod Ralskem : Použití laserové mikrospektrální analýzy (IMA) v mineralogii a geologii.

V Ústředních laboratořích ČSUP se IMA používá k rychlému určení vyseparovaných minerálů, při určování minerálů v nábrusech a v neupravovaných kouscích hornin, při zpřesňování rtg-strukturální analýzy, odpovídá-li rtg-spektrom více minerálů různého chemického složení. V neposlední míře slouží výsledky, získané IMA jako podklad při výběru stanovovaných prvků na elektronové mikrosondě. V Ústředních laboratořích bylo již provedeno více než 4 500 analýz uvedenou metodou, přičemž byly analyzovány vzorky nejrozličnějšího chemického složení. Výsledky IMA jsou v dobré shodě s výsledky získanými jinými metodami. Výhody IMA jsou rychlost stanovení, jednoduchá obsluha zařízení, trvalá dokumentace výsledků, jednoduchá příprava vzorku k analýze, malé množství vzorku potřebné k analýze a poměrně nízká cena analýzy.

Odborná skupina plamenové spektroskopie

10. pracovní schůze se konala ve dnech 26. a 27.10.1976 v Českých Budějovicích na téma : Analýza vzorků ropného původu a analýza v organických rozpouštědlech. Schůzi připravili a řídili : Dr.Ivan Rubeška CSc a Dr.Václav Sychra CSc.

Byly předneseny přednášky :

V. S y c h r a , VŠCHT Praha : Problematika AAS v organických rozpouštědlech; analýza vzorků ropného původu.

Byly diskutovány různé důvody a způsoby použití organických rozpouštědel v AAS a to a) použití s vodou mísitelných organických rozpouštědel k zvýšení analytického signálu

b) použití extrakce do organického rozpouštědla za účelem nabohacení stanovovaného prvku a jeho oddělení od osnova vzorku (v plamenové i bezplamenové AAS)

c) použití organických rozpouštědel (polárních) k rozpouštění a analýze vzorků ropného původu.

Bylo poukázáno na specifické vlastnosti ropných vzorků a problematiku jejich stanovení v organických rozpouštědlech a to zejména s ohledem na formy výskytu stanovovaných prvků v ropných vzorcích, jejich rozpustnost, způsoby standardizace stanovení a rušivé vlivy. Hlavní pozornost byla věnována fyzikálním (transportním) rušivým vlivům. Na konkrétních případech (stanovení niklu v mazutu a asfaltu) bylo ukázáno, jak se změna základních fyzikálních veličin charakterizujících analyzovaný roztok (viskozita, povrchové napětí, hustota, teplota) promítá na správnost stanovení.

I. L a n g , Hornický ústav ČSAV, Praha, G. Š e b o r , D. K o l i h o v á , O. W e i s s e r , VŠCHT Praha : Stanovení niklu v ropných vzorcích plamenovou AAS.

Nikl představuje palivářsky velmi významný kov. Při stanovení v xylenovém roztoku jsme zjistili rozdílný průběh kalibračních křivek pro různé organometalické sloučeniny niklu jak v plameni vzduch-acetylen tak v plameni N_2O -acetylen. Přídavkem olejové matrice byla modelována přítomnost uhlovodíkové matrice ropných vzorků, její vliv se neprojevil. Existence různých kalibračních křivek pro různé organometalické sloučeniny niklu má podobně jako u vanadu zřejmé následky na analytické výsledky stanovení niklu ve skutečných ropných vzorcích. Metoda přídavků jednoznačně pozorovaný jev neodstraní. Celý komplex problémů vyskytujících se při stanovení v organickém rozpouš-

tědle bude vyžadovat účinnou kooperaci nezávislých spektrálních metod, například studium produktů fragmentace vzorku v plameni hmotovou spektrometrií.

G. Š e b o r , VŠCHT Praha, I. L a n g , Hornický ústav ČSAV, V. S y c h r a , O. W e i s s e r , VŠCHT Praha : Stanovení vanadu v ropných vzorcích plamenovou AAS.

U syntetizovaného vanadyltetrafenylporfyrinu a vanadyl-bis-(acetylacetonátu) a u komerčních standardů vanadyl-bis-(benzoylacetonátu) a vanadového standardu Conostan byla studována závislost hodnoty absorpčního signálu vanadu na typu sloučeniny přítomné v měřeném roztoku. Byl zjištěn rozdílný průběh kalibračních křivek studovaných sloučenin v plameni kysličník dusný - acetylen, který měl za následek rozdíly v získaných obsahích vanadu u reálných ropných vzorků a projevil se i při metodě standardního přídavku. Přídavkem halogenu, doporučeným v literatuře, se nepodařilo závislost hodnoty absorpčního signálu na typu sloučeniny ve zvoleném systému eliminovat.

Dále byl též studován vliv přebytku draslíku (ve formě soli kyseliny cyklohexylmásečné a draselného standardu Conostan) a sodíku (ve formě kyseliny cyklohexylmásečné) na hodnotu absorpčního signálu vanadu přítomného v xylenových roztocích výše uvedených sloučenin vanadu. Získané výsledky ukázaly, že tento vliv závisí jak na typu přítomné sloučeniny vanadu, tak také na typu přidávané sloučeniny alkalického kovu, přičemž je v tomto případě závislý především na organickém zbytku molekuly, nebo charakteru vazby alkalického kovu k organickému zbytku, než na vlastním přítomném kovu.

Jednoznačně nelze v současné době zvolit jednoduchou a správnou metodu pro stanovení vanadu v organickém roztoku ropných vzorků plamenovou AAS. Závislost absorbance vanadu na typu sloučeniny se nepodařilo eliminovat a zdá se proto, že použití komerčních standardů je s ohledem na odlišný charakter těchto látek ve srovnání se sloučeninami vanadu skutečně přítomnými v ropných vzorcích diskutabilní. Teoretické objasnění diskutovaných jevů nezávislými spektrálními metodami je předmětem další práce.

M. T u z a r , VSPM , Benzina k.p., Praha : Některé způsoby standardizace při stanovení kovů v benzínech, mazacích olejích a plastických tucích metodou AAS.

Nutnou podmínkou pro přímé stanovení kovů v organických materiálech a dosažení správných a přesných výsledků je použití vhodných organokovových RM. Otázka vhodné standardizace je poněkud složitější a neobejde se bez hlubšího studia vlivu matrice vzorku v závislosti na typu jednotlivých organokovových sloučenin téhož prvku, jejich rozdílném chování v plameni v závislosti na druhu vazby organika-kov a na pracovních podmínkách. Z organických RM jsou doposud nejčastěji používány NBS standardy (cyklohexanbutyráty, 2 etylkapronáty). Nevýhodou těchto RM je jejich relativně špatná rozpustnost a stabilita, u většiny z nich je třeba k zajištění rozpuštění a stability používat drahých solubilizačních a stabilizačních činidel. Z dalších organokovových sloučenin, komerčně dostupných jsou to naftenáty, octoaty, acetylacetonáty. Alkylsulfonáty od firmy Conostan se dodávají v rozpuštěné formě v oleji. Některé z těchto organokovových sloučenin je možné připravit jednoduchou syntézou např. jako soli kyseliny kaprinové.

Závislost výsledků na typu standardu a rozdílnost jejich chování v závislosti na vazbě organika-kov se dá v některých případech kompenzovat přidávkem tzv. "vyrovnávacího" činidla např. halogenů a vhodnou volbou pracovních podmínek a rozpouštědla.

V poslední době ve snaze přiblížit matici standardu z hlediska vazby organika-kov co nejvíce matici skutečného vzorku se začaly používat jako RM reálné průmyslové vzorky, ve kterých byl obsah kovů definován několika přímými analytickými metodami (např. NBS 1634 - V, Ni, Fe v topném oleji).

Další způsob standardizace při stanovení kovů v organice je použití vodných roztoků anorganických RM v prostředí tzv. "směsného rozpouštědla". Tento způsob standardizace umožňuje :

- a) pro stanovení kovů v organických vzorcích použít snadno dostupné a levnější anorganické RM,
- b) kompenzovat rozdíly v chemické struktuře resp. vazbě orga-

nika-kov mezi standardem a vzorkem při použití směsného rozpouštědla s přidávkem kyseliny např. HCl,

- c) stanovit i větší částice (nad 3 μ) kovů při stanovení oděru v upotřebených olejích

Při stanovení Si v $N_2O-C_2H_2$ bylo použito rozpouštědlo o složení 45 % cyklohexanonu, 25 % butylalkoholu, 20 % metanolu, 5 % konc. HCl, 5 % H_2O . Kalibrační křivka na vodný standard firmy BDH v tomto rozpouštědle byla shodná s kalibračními křivkami na NBS standard (octofenylcyklotetrasiloxanu) a metylsilylsilikonový olej.

Při stanovení Fe včetně částic v plameni C_2H_2 - vzduch bylo použito s dobrými výsledky :

- 1) 30 % terc. butylalkohol, 69 % lak. benzin, 1 % konc. HCl
ředění vzorku oleje 1 : 9
- 2) 75 % MIBK, 20 % metylalkohol, 4 % konc. HCl, 1 % H_2O
ředění vzorku 1 : 24

Okyselovací směs a vzorek se nechávaly na sebe působit 24 hodin před vlastní analýzou.

I. Z e m a n o v á , VSPM, Benzina k.p. Praha : Stanovení zinku v přísadách do mazacích olejů a v nepoužitých mazacích olejích plamenovou AAS.

Vypracování rychlé a spolehlivé metodiky pro běžná sériová stanovení zinku v přísadách a v čerstvých mazacích olejích vyžadovalo ověření všech faktorů, které by mohly ovlivňovat správnost výsledků. Jako vzorky byly vybrány reprezentativní průmyslově vyráběné přísady (Multadit-OB, Hitec E-656, Hitec E-730, Hitec E-756, Hitec E-758, ECA5889) a mazací oleje (Mogul-super, Madit super, Mobiloil super). Ověření vlivu rozpouštědla bylo sledováno porovnáním výsledků pro čtyři organická rozpouštědla - xylen, MIBK, lakový benzin, petrolej; vliv olejové matrice pak porovnáním kalibračních křivek vybraných standardů v čistých rozpouštědlech a v rozpouštědlech s přidávkem olejů (neaditivované oleje Mogul, M4AD, M9A a Conostan 245). Ke standardizaci byly použity komerční standardy Conostan a cyklohexanbutyrát fy. BDH a výše uvedené přísady.

Výsledky měření vedly k následujícím závěrům :

- 1) Při práci se vzorky naředěnými na koncentrační úroveň do 1,5 ppm Zn se v žádném případě neprojevoval vliv vazby kovu v organické molekule ani vliv přítomnosti olejové matrice a ke standardizaci lze tedy použít kteroukoli ze studovaných sloučenin.
- 2) Z použitých rozpouštědel se nejlépe osvědčil lakový benzín, po něm xylen a petrolej, jako nejméně vhodný pro tyto účely se ukázal MIBK.
- 3) Správnost získaných výsledků byla i nepřímým důkazem toho, že žádný z prvků doprovázejících zinek v přísadách a v čerstvých olejích (Ba, Ca, P, S, atd.) nemá na stanovení zinku plamenovou AAS rušivý vliv.
- 4) Vzhledem k nestabilitě roztoků zinku v organickém rozpouštědle je nutné všechny vzorky proměřovat nejpozději do jedné hodiny po naředění. Z hlediska použitelnosti přísad jako standardů je třeba se hlouběji zabývat otázkou stability samotných olejových koncentrátů přísad.

S. K r ý s l , Ústřední výzkumný ústav Škoda, Plzeň :
Stanovení Fe, Ni, Mn, Si a Ca v použitých olejových emulzích plamenovou AAS.

Otěrové částice pokryté tenkou olejovou vrstvičkou lze velmi obtížně atomizovat v plameni. Vrstvičku oleje je nutné odstranit buď mineralizací emulze nebo její deemulgací.

Mineralizace na suché cestě přinesla správné a dobře reprodukovatelné výsledky. Její nevýhodou je poněkud zdlouhavý postup komplikovaný navíc nutností dotavit nerozpustný zbytek a nezbytností provést slepou zkoušku na použité chemikálie. Mineralizace na mokré cestě s kyselinou chloristou a dusičnou je na rozdíl od předchozí metody rychlejší a rovněž přináší správné a reprodukovatelné výsledky. Tato metoda je však méně výhodná tehdy, jedná-li se též o stanovení křemíku. Vyloučenou kyselinu křemičitou je nutné převést do roztoku, což celkem rychlý průběh mineralizace komplikuje. Úprava vzorku emulze deemulgací isopropanolem a následující přímé měření atomové absorpce v plameni acetylén-vzduch se ukazuje jako perspektivní analytická metoda. Jako standardní roztok lze použít nepoužitou emul-

zi deemulgovanou isopropanolem obsahující soli sledovaných prvků.

I. Z e m a n o v á , VSPM, Benzina k.p. Praha :
Stanovení niklu v ropných vzorcích bezplamenovou AAS.

Pozornost byla věnována hlavně ověření vlivu vazby kovu v organické molekule a vlivům organického rozpouštědla a olejové matrice; v další části pak možnostem odstranění těchto vlivů změnami některých pracovních podmínek.

Ke standardizaci bylo použito sedm různých organokovových sloučenin niklu (cyklohexanbutyrát, sulfonát, naftenát, tetrafenylporfyrin, acetylacetonát, benzoylacetonát, moniacetylacetonát), jako reálné vzorky byly vybrány kuvažtské ropa a romaškinský mazut.

Měření byla realizována na dvou komerčních atomizátorech, CRA-63 a HGA-70. Byly stanoveny optimální cykly termického zpracování vzorků ve čtyřech různých atmosférách spalování (vzduch - Ar/H₂, vzduch - Ar, Ar/H₂, Ar).

Analýzou vzorků technikou kalibrační křivky a technikou přídavek při uvedených podmínkách bylo zjištěno, že aplikací oxidační atmosféry spalování jsme dosáhli odstranění vlivu vazby kovu v organické molekule, ale eliminovat vliv olejové matrice vzorku se nepodařilo. Tyto závěry však nejsou konečné.

R. H l a v á č , V. S y c h r a , VŠCHT Praha :
Stanovení vanadu v ropných vzorcích bezplamenovou AAS.

V příspěvku byly zhodnoceny možnosti stanovení vanadu ve vzorcích ropného původu na třech komerčních bezplamenových atomizátorech (Varian CRA-90, Perkin-Elmer HGA-74 a Instrumentation Laboratory 455). Byl sledován vliv použitých pracovních podmínek a použitého pracovního postupu na technicko-provozní parametry atomizátorů (životnost, paměťový efekt, pracnost a rychlost analýzy atd.) a správnost získaných analytických výsledků při použití různých organokovových sloučenin vanadu (V-standard Conostan, vanadyltetrafenylporfyrin, vanadylacetylacetonát, bis-(1-fenyl-1, 3-butadieno)-oxido vanadium IV) pro standardizaci stanovení. Bylo ukázáno, že (podobně jako

při stanovení niklu) v přítomnosti olejové matrice dávají různé organokovové sloučeniny vanadu různý analytický signál, který je možno unifikovat shodnou volbou atmosféry (částečně oxidační) v okolí bezplamenového atomizátoru a vhodným termickým zpracováním vzorku.

J. K o r e č k o v á , Ústřední ústav geologický,
Praha : Stanovení Au a Pd AAS v geologickém materiálu po extrakci s DBS.

K extrakci Au i Pd bylo použito 5 ml 0.1M dibutylsulfidu v toluenu. Toto činidlo se vyznačuje specifickou účinností vůči oběma stanovovaným prvkům a jediným vytřepáním lze převést kvantitativně do extraktu až 50 μg Au. Rozklady vzorků se provádějí za horka lučavkou královskou nebo za studena třepáním se směsí HBr a Br_2 po dobu 30 min.

Extrakt byly analyzovány na přístrojích Perkin-Elmer 503 plamenovou i bezplamenovou technikou. K měření plamenovou AAS se používá tříštěrbinový hořák, nastavené průtoky plynů 0.75 l/min acetylén, 15 l/min vzduch. Tento způsob dovoluje spolehlivě stanovit oba prvky do obsahu 20 ppb v pevném materiálu při navázce 25 g vzorku a extrakci do 5 ml rozpouštědla. Stanovení nižších obsahů bylo prováděno v grafitové kyvetě HGA 74. Tak lze stanovit 0.3 ng Au i Pd, což odpovídá zhruba 1 ppb v pevném materiálu.

Správnost byla kontrolována analýzou standardního vzorku Pt-rudy SARM-7 (NIM JAR), analýzou standardní žuly GM (ZGI Berlín). Výsledky pro Au byly vedle toho porovnány s výsledky dokimastické analýzy.

P. P ů s c h e l , SHR - Výzkumný ústav pro hnědé uhlí , Most : Stanovení některých stopových prvků v uhlí.

Úvodem je popsána náhrada grafitového atomizátoru CRA 63 atomizátorem kovovým, vyrobeným z molybdenových nebo wolframových pásek vhodně tvarovaných. Ovládací jednotka je použita bez úprav. Kovový atomizátor si zachovává i po stovkách zážehů konstantní vlastnosti. Rychleji se vyhřívá a to přináší zvýšení měřeného signálu. Reprodukovatelnost měření je rovněž

lepší. Jsou uvedeny příklady použití tohoto kovového atomizátoru pro stanovení Pb, Cd, Cu a Ni v uhlí a popílčích.

V další části referátu jsou předloženy výsledky pokusů stanovení As v grafitovém a kovovém atomizátoru a rovněž způsob nabohacení As. Dále jsou předloženy výsledky stanovení As po redukci NaBH_4 a přímém vedení AsH_3 do elektricky zahříváné měřicí kyvety tvaru T proudem 200 ml/min H_2 .

Pro stanovení Hg v uhlí a popílčích s předpokládaným obsahem 0.1 - 1000 ppb, byla vypracována metoda s absolutní mezí postřehu 0.1 ng Hg (rel. mez postřehu 4 ppt). K dosažení těchto výsledků napomohl amalgamační systém vyvinutý ve VÚHU v Mostě a absorpční kyveta vhodného geometrického tvaru. K zachycení par rtuti, vypuzovaných proudem 0.6 l/min. vzduchu po redukci roztokem NaBH_4 (40 mg) z okyseleného vzorku, je použito postříbřené křemenné vaty umístěné v křemenné trubičce o průměru 2 mm. Desorpce rtuti se provádí zahřevem analyzátoru plamenem kahanu a proudem argonu 200 ml/min. Je ukončena během několika sekund, paměťový efekt se prakticky neuplatňuje. Analýza byla vyzkoušena na vzorcích uhlí SHR.

Z. S l o v á k , Lachema n.p. - VÚCh, Brno ,
J. T o m a n , Geologický průzkum n.p., Brno : Možnosti laboratorní přípravy kyvet s pokrytím pyrolytickým grafitem pro atomizátor Perkin-Elmer HGA-74 a některé jejich vlastnosti.

V nedávné době navrhla firma Perkin-Elmer postup pro laboratorní úpravu povrchu standardních kyvet pro atomizátor HGA-74 pokrytím pyrolytickým grafitem a dodává již potřebné příslušenství.

Obtížná dostupnost doporučené směsi 10 % CH_4 v Ar v ČSSR vedla k pokusu nahradit tuto směs laboratorně připravenou směsí zemního plynu z městského plynovodního řadu (přibližného složení : 94% CH_4 , 5% C_2H_6 , 1% C_3H_8) s argonem bezprostředně před zavedením do vnitřního průtoku plynu v atomizátoru HGA 74.

Bylo zkoušeno 8 kyvet pokrytých pyrolytickým grafitem, připravených pyrolýzou směsí o výsledné koncentraci 5 - 15 % $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ v Ar při teplotě 2300° C, průtoku kyvetou 250-600 ml/min.

po dobu 3 - 12 min. Podle způsobu a doby pyrolýzy bylo na kyvetě deponováno 5 - 83 mg grafitu. Všechny kyvety s množstvím deponovaného pyrolytického grafitu nad 20 mg měly po úpravě vnitřní povrch makroskopicky jemně zrnitý, matně lesklý a v okolí nástřikového otvoru kovově lesklý. Upravené kyvety byly porovnávány se standardními květami při analýze vodných roztoků stanovovaných prvků bez cizí matrice. Roztoky byly 0.1N HCl a při stanovení Mo 0.05N HAc. Měření absorpčních signálů byla prováděna při atomizaci Mo, Mn, Cr a Co na přístroji Perkin-Elmer 303 a při atomizaci V, Ni, Cu, Pb a Si na přístroji Perkin-Elmer 420. Vyhodnocována max. absorbance - výška píku. Teplota atomizace a termické úpravy vzorku byly voleny podle optimálních podmínek zjištěných na standardní květě. Výraznější vliv povrchu květy se projevoval při atomizaci za přerušného vnitřního průtoku plynu květou ("GAS STOP") u těch prvků, u nichž se průtok plynu při atomizaci výrazně projevuje (Pb, Mn, Cr, Ni). Jako základ pro porovnání byla vzata atomizace za průtoku Ar sníženého na 50 - 80 ml/min., která je při analýze roztoků reálných vzorků s matricí často vhodnější a tvoří kompromisní podmínky z hlediska citlivosti stanovení a velikosti neselektivních signálů při jinak stejných podmínkách.

Za uvedených podmínek bylo dosaženo faktoru zvýšení citlivosti stanovení, vyjádřené množstvím stanovovaného prvku poskytujícím v píku absorpční 0,0044, pro Pb 1.2, Cu 2.4, Mn 1.6, Cr 1.8, Ni 3, V 3, Mo 2.3. U květ s deponovaným množstvím pyrolytického grafitu nad 25 mg nebyly pozorovány významné rozdíly v citlivosti stanovení bez ohledu na způsob přípravy. Pro stanovení Pb, Mn, Cr a Cu bylo dosaženo výsledků srovnatelných s firemními údaji. U ostatních prvků bylo dosaženo výsledků méně příznivých, zvláště v případech stanovení prvků málo těkavých a tvořících karbidy : Mo, V. V případě stanovení Si pak bylo naopak zjištěno snížení citlivosti stanovení při atomizaci za přerušného průtoku Ar faktorem 0,6 - 0,2 u různých květ.

Použití květ s pokrytím pyrolytickým grafitem podle popsaného způsobu poskytuje jednak možnost zvýšení citlivosti stanovení v roztocích bez netěkavé matrice (zředěné kyseliny,

amonné soli a pod.) až třikrát, jednak u málo těkavých prvků (V, Mo) pravděpodobně snižuje paměť květy. Životnost květ není proti standardním květám snížena. Orientačně byla ověřena možnost obnovení povrchu květy poškozeného matricí vnešeného vzorku překrytím novým povlakem pyrolytického grafitu.

Při použití květ s pokrytím pyrolytickým grafitem byly však naopak pozorovány značné obtíže při mineralizaci organické matrice při stanovení Cu, Ni a Pb v extraktu chelátů s APDC do MIBK z 0,1N HCl, které vedly na těchto květách ke snížení citlivosti stanovení Cu faktorem 0,2 a Ni 0,8 a nemožnosti stanovit v extraktu Pb.

Ověřování vlastností těchto květ při analýzách roztoků s vysokým obsahem netěkavé matrice je předmětem další práce.

Z. S l o v á k , Lachema n.p. VÚCh, Brno, J. T o m a n, Geologický průzkum n.p., Brno : Možnosti využití chelatačního ionexu SPHERON-OXIN pro separace a nahromadění stopových množství kovů.

Glykolmetakrylátové gely SPHERON se vyznačují makroporozitou s definovanou šířkou pórů, dobrou hydrolytickou stabilitou a zejména velmi malými botnacími efekty. Tyto dobré vlastnosti si uchovaly i deriváty získané polymeranalogickými reakcemi, při nichž byly na základní gel připojeny ohebné řetězce ukončené funkčním seskupením pro umožnění chelatační vazby kationtů.

Při splnění základního předpokladu dobré mechanické a hydrolytické stability jsou pro aplikace chelatačního ionexu rozhodující jeho selektivita, sorpční kapacita a rychlost a reversibilitnost ustanovování rovnovah. Bylo zjištěno, že při vhodné zvolené aciditě přesahují hodnoty distribučních koeficientů hranici 10^5 . Rychlost ustanovování rovnovah na obou chelatačních ionexech je velmi rychlá a je při statických pokusech limitována rychlostí míchání. Těchto okolností je možno s výhodou využít při statickém provádění separací malých množství kovů z roztoků. Při tom je možno využít asi čtvrtinu celkové výměnné kapacity materiálu, která se pohybuje v rozmezí 0,2 až 0,4 mmol Me/g.

Pro sorpci kovů z vod a roztoků nesorbujících solí (alkalické kovy a kovy alkalických zemin) se osvědčil poměr sorbent (mg) : roztok vzorku (ml) 1 až 2 a doba třepání 0.5 až 1 hod. Ionex s nasorbovanými ionty je možno oddělit např. odstředěním příp. filtrací. Způsob desorpce se řídí zvolenou koncovou analytickou metodou. Ve většině případů se osvědčila opět statická desorpce asi 2M roztokem kyseliny chlorovodíkové a přímé stanovení metodami AAS. Dobré výsledky byly získány při stanovení 40 - 100 ppb Co, Fe, Mn, Ni a Pb. Byla též ověřena možnost stopové mikroanalýzy při sorpci např. Ni a Co z 1 ml vzorku na 1 mg SPHERON-OXINU a přímém spálení ionexu v grafitové pínce HGA-74 pro bezplamenovou AAS (1 až 5 ppb Me v původním vzorku).

H. D o č e k a l o v á , Výzkumný ústav veterinárního lékařství, Brno, Z. S l o v á k , Lachema n.p. VÚČCh, Brno : Možnosti přípravy vrstvy pyrolytického uhlíku na grafitové kyvetě HGA 72.

Je známa možnost úpravy povrchu grafitových kyvet pyrolytickým uhlíkem.

Fa Perkin-Elmer zavedla do výroby přídatné zařízení pro laboratorní přípravu pyrolyticky pokrytých kyvet. Toto zařízení, vycházející z práce Manninga (Atomic.Abs.Appl.Study N°602, Dec.1975, Perkin Elmer), lze však použít pouze u kyvet se dvěma průtoky inertního proplachovacího plynu a to pro HGA 74 a HGA 2100.

Pokusili jsme se upravit povrch kyvety staršího typu HGA 72, která má stejně jako HGA 70 jen jeden tok proplachovacího plynu. Bylo sestaveno jednoduché zařízení, pomocí něhož se podařilo pyrolysu provádět : směs plynů 90% argon 10% zemní plyn (z městské plynovodní sítě) se zavádí nerezovou trubicou na okraj kónusu kyvety. Průtok, kontrolovaný rotametrem, byl 5 l/min. Kyveta byla zahřívána na zvolenou teplotu 2000 - 2400 °C za podmínek gas stop. Nejlepší vlastnosti jevila kyveta pyrolysovaná 5 min při 2200 °C. Na této kyvetě došlo k předpokládanému zvýšení citlivosti sledovaných prvků (Co 2,0; Ni 3,0; Cr 1,5; Cu 2,5; Mn 2,2), které je v dobré shodě s pub-

likovanými výsledky získanými na kyvetách HGA 74 a 2100. Zároveň se zvýšila životnost kyvety, reprodukovatelnost a snížila se paměť kyvety.

Odborná skupina spektroskopie kovů
Odborná skupina automatické spektrometrie
Odborná skupina laserové mikroanalýzy

Společná pracovní schůze na téma : "Automatizace spektrochemických laboratoří" se konala dne 27.října 1976 v Českých Budějovicích.

Schůzi připravil Dr.Jan Mráz.

Byly předneseny přednášky :

C.F. G a m a g e , Applied Research Laboratories S.A., Švýcarsko : A new Automated Simultaneous Optical Emission Spectrometer.

The ARL Model 34000 is based on a 1-metre spectrometer as used and proven successful in many hundreds of installations. The spectrometer has the capacity to accommodate a maximum of 48 photomultipliers (elements). There is only one optical surface, the grating, between the primary and secondary slits thus reducing light intensity losses. All photomultipliers are accessible from the top cover of the spectrometer.

One sample spark stand available is also of new design especially for the requirements of rapid automatic analysis. This stand has a small volume to give increased flushing by argon at a reduced flow rate of 2 litres/minute. Cleaning time is also reduced to be less than 30 sec. and it is possible that after cleaning, analysis can be resumed in less than 1 minute.

The use of high-energy prespark technique combined with a new source unit enables analysis times of 10 sec. prespark/3 sec. measuring. With these short times and high sample through-put the sample spark stand requires cooling by water.

The new "Unisource" gives a uni-directional discharge using a diode instead of resistors.

With the high energy pre-spark an area of the sample is melted giving an iso-formation of structure. This eliminates inter-element effects caused by structure differences. During the measuring period a weaker spark is used which is restricted to the remelted area.

Automation is extended to the measuring electronics which are of new design. These incorporate latest developments in electronic components which enable fast, reliable circuits to be constructed which measure the charge on the integrating rather than the voltage. This makes the measurement independent of the absolute value of the integrating capacitor. Also this measuring system permits a larger dynamic range to be covered from 1 to 10^6 units.

The fully automated version of the instrument has an integrated computer which controls and monitors the spectrometer, takes over intensity values, performs concentration calculation and updates stored calibration data.

Before each analysis the computer monitors spectrometer temperature, spectrometer vacuum, mains voltage, photomultiplier high voltage supplies, electronics low voltage supplies, stability of digitiser and safety circuits of the source.

The computer enables control of : excitation conditions, argon flush, pre-spark, measuring times, source conditions for pre-spark and measure, reading of integrator charges and data manipulation and concentration print-out.

In routine the high level of automation only necessitates the operator placing a sample on the excitation stand, identifying the program number/sample number on the terminal. After this the analysis is performed automatically.

C.F. G a m a g e , Applied Research Laboratories S.A.,
Švýcarsko : Computer Based Automation of Spectro-Analytical Laboratories.

As a basic philosophy ARL have foreseen 3 computer based systems designed to meet the needs and applications of users

requiring automation of laboratories. The systems are :

1. Small SAS-11 Spectrometer Automation System
2. Medium SAS/DPS-11 Spectrometer Automation/Data Processing System
3. Large LAS-11 Laboratory Automation System

The small SAS-11 system can be up-graded to the medium SAS/DPS-11 as a first step in complete laboratory automation available with the LAS. SAS-11 is the solution for spectrometer automation. It is a turnkey package of hardware and software dedicated to :

- Control of a single Quantometer
- Data acquisition from the Quantometer
- Analytical computation
- Output of final analytical results

The system uses a simple and easy to learn dialogue language called SPECTRAL (Spectrometer Application Language). With SPECTRAL the user can create, modify or expand his analytical programs at any time.

SAS/DPS-11 is the solution where extended data processing is required in addition to spectrometer automation. The system uses the same basic computer as SAS-11 but with increased core memory. The back-up storage medium is a dual drive flexible (or floppy) disk system. This is a low cost random access storage device which gives greater speed, storage capacity and a high degree of reliability. The software is written in Fortran which gives to user the possibility to extend or modify the programs. The system can be operated in a foreground/background mode which enables it to perform two tasks simultaneously. Many optional data processing packages are available including :

- storing and retrieval of analytical results
- statistics
- daily charge/shift report
- charge progress report
- quality control
- charge correction
- charge optimisation

LAS-11 is the system designed to automate the acquisition, processing, storing and transmission of data in a multi-instrument spectranalytical laboratory. The system is a turn key package of hardware and software building blocks which are assembled to each customer's requirements. This modular structure permits total flexibility at the time of first design of each system as well as at later stages when new instruments and functions must be added.

The basic set of laboratory automation tasks include all those available on the SAS-11 and SAS/DPS-11 systems.

Optional tasks include :

- sample monitoring system
- remote operation of instruments from central computer
- statistical analysis of stored results
- monitoring and control of laboratory environment
- simple process control such as sample transport
- connection to other computers
- charge correction
- data acquisition from and control of non-ARL instruments

The user may employ these options without modification, may specify special executions, or may use the Fortran programming facility to modify or complete the system.

Ve dnech 3. a 4. listopadu 1976 uspořádala Čs. spektroskopická společnost při ČSAV ve Žďáru nad Sázavou druhou část "Kurzu praktické spektroskopie".

Konferenci řídil Doc. Ing. Jindřich Lego CSc.

Během první poloviny roku probíhaly odborné konzultace posluchačů s vedoucími jednotlivých specializací. V červenci a září se uskutečnily závěrečné zkoušky spojené s obhajobou samostatných prací absolventů kurzu. Absolventům bylo předáno osvědčení.

Na konferenci byly předneseny přednášky :

P. D a v í d k o v á , VÚFCh - Fotochema, Hradec Králové : Stanovení olova v komerčním dusičnanu stříbrném metodou bezplamenové AAS.

Byla vypracována metodika bezplamenového AAS stanovení nízkých obsahů olova (řádově desetiny až jednotky ppm) v dusičnanu stříbrném s použitím jednorázové extrakce ditiionem do chloridu uhličitého. Použité prostředí alkalického kyanidu zajišťuje vysokou selektivitu extraktu a zároveň nastavuje vhodné pH (8 - 11,5); nesmí však být přítomny ionty, které ditiion oxidují (nadbytek Fe^{3+} solí apod.). Vlastní atomizace extraktu v grafitové kyvetě HGA-72 není rušena žádnými interferencemi. Stanovení lze provádět buď technikou kalibrační křivky (nutno připravovat modelové kalibrační roztoky) nebo technikou přídavků. Odhad relativní měřodátne odchylky stanovení činil 12 %.

E. J a n d o v á , Ústřední ústav geologický, Praha : Stanovení meze důkazu stopových prvků.

Práce se zabývá stanovením meze důkazu stopových prvků v nerostných materiálech. Vzorky byly analyzovány podle metody pro skupinové stanovení stopových prvků v silikátech. Stanovení meze důkazu bylo provedeno metodou podle prof. Kaisra, zjištěním trojnásobné standardní odchylky kolísání pozadí. Byly sestrojeny kalibrační křivky a na nich odečteny koncentrace prvků odpovídající hodnotě meze důkazu.

Přehled zjištěných koncentrací :

B	8,4 ppm	Ni	3,5 ppm
Ba	10,0 ppm	Pb	1,7 ppm
Be	1,5 ppm	Sc	5,4 ppm
Bi	1,7 ppm	Sn	2,2 ppm
Co	1,1 ppm	Sr	10,2 ppm
Cr	3,2 ppm	V	2,5 ppm
Mo	0,8 ppm	Zn	15,0 ppm

E. L a p r á l o v á , Národní muzeum, Výzkumná chemická laboratoř, Praha : Spektrální analýza keramiky archeologických nálezů.

Kvalitativní, polokvantitativní a pro vybrané prvky (Co, Pb, Sn, Zn) kvantitativní spektrální analýza byla použita ke zhodnocení 102 vzorků z nubijského pohřebiště (4.-5.st.n.l.) a 10 vzorků současné nubijské keramiky. Spektrální analýza byla provedena na spektrografu ISP 22 a PGS 2. Intenzita zčernání spektrálních čar byla proměřena na rychlofotometru Zeiss II. Pro srovnání byly použity silikátové standardy a spektroskopický pufr z laboratoře spektrální analýzy Ústředního ústavu geologického v Praze.

Získané výsledky byly konfrontovány s původním archeologickým tříděním studované keramiky. Bylo provedeno nové rozdělení keramiky podle původu a technologie na základě výsledků spektrální analýzy.

I. R a p a n t o v á , ORGREZ n.p., Bratislava : Kvantitativna spektrálna analýza nízko a stredne legovaných ocelí. Stanovenie legujúcich prvkov Cr, Mo, V, Mn.

Správa pojednáva o kvantitatívnom spektrálnom stanovení Cr, Mo, V, Mn v nízko a stredne legovaných oceliach.

Analyzujú sa materiály používané v energetike, predovšetkým trieda 15 podľa ČSN. Sú to 15 110, 15 111, 15 128, 15 121. U týchto typov ocelí sú obsahy hlavných legujúcich prímiesí Cr 0,5 - 0,7 %; Mo 0 - 0,6 %; V 0,2 - 0,35 %, Mn 0,4 - 0,7%. Ako vyhodnocovacia metóda bola použitá metóda troch štandardov. Pre stanovenie menovaných štyroch prvkov na jednej platni naraz boli použité referenčné materiály vyrobené vo Výskumnom ústave ČKD Praha : 164 A, 166 A, 167 A, 168 A, 169 A, 152 B. Prístrojové vybavenie : spektrograf Q 24, iskrový generátor HFO 2, rýchlofotometer G II, projektor spektier SP 2.

Ako najoptimálnejšie pracovné podmienky boli zvolené : nosná elektróda - RM, vzorka s vybrúsenou ploškou o priemere 8 - 10 mm
protielektróda - SG 202, Ø 4 mm
kapacita - 6 nF

samoindukcia - 1,5 mH
prediskrenie - 60 sek.
expozícia - 80 sek.

Boli merané tieto dvojice analytických čiar :
Cr 2677,16 A° Mo 2816,15 A° V 3110,7 A° Mn 2939,3 A°
Fe 2689,21 A° Fe 2828,63 A° Fe 3083,7 A° Fe 2926,5 A°
Reprodukovateľnosť stanovenia Cr, Mo je $\pm 3\%$, Mn $\pm 6\%$,
V $\pm 8\%$.

A. S t e j s k a l o v á , Státní výzkumný ústav materiálu, Brno : Spektrální stanovení malých množství Al, Cr, Mo, Ni, Ti, V a Cu v litině.

Pro stanovení malých množství Al, Cr, Mo, Ni, Ti, V a Cu spektrální metodou byl použit mřížkový spektrograf PGS 2 s použitím jednoduchého průchodu. Jako budícího zdroje bylo použito univerzálního obloukového impulsního generátoru ÚBI-1 fy VEB Carl Zeiss Jena s použitím přerušovaného oblouku o intenzitě 4 A. Protielektródy byly uhlíkové typu SW-209. Citlivost spektrálních desek ORWO Blau Extra Hart WU₃ se projevila jako dostatečná.

Výběr vhodnosti jednotlivých spektrálních čar byl posouzen s možností koincidence čar prvků obsažených v každé litině, především s čarami Fe, Si a Mn. Z těchto hledisek byla jako nejvhodnější vybrána oblast spektrálních čar od 220 do 360 nm.

Pro nedostatek vhodných standardů byly odlity v ústavní slévárně vlastní srovnávací vzorky ze základní litiny ve složení 3% C; 1,5% Si; 0,5% Mn; 0,1% P a 0,05% S. Do této slitiny byla pak přidána jednotlivá odstupňovaná množství prvků v rozmezí od 0,005 - 0,2 % u každého prvku. Přesné procentické obsahy prvků ve srovnávacích vzorcích byly zjištěny analytickými metodami podle ČSN.

Dobry průběh kalibračních křivek, získaných odjiskřením srovnávacích vzorků a provedené zkoušky reprodukovatelnosti stanovení, dávají možnost uplatnění tohoto spektrálního stanovení při kontrole šedé litiny případně i kontrole surového železa používaného při výrobě litiny.

V. C h l a n , Kvantometrické středisko závodu Hutě, Škoda o.p., Plzeň : Vliv analytických podmínek na průběh analytických křivek při kvantometrické analýze oceli.

Dokonalé stability analytických podmínek při spektrochemickém procesu nelze dosáhnout a proto se k částečné eliminaci vlivu změn analytických podmínek používá metody vnitřního standardu. Stupeň eliminace však závisí na míře podobnosti parametrů zvolených spektrálních čar určovaného prvku a vnitřního standardu. Z těchto parametrů se ukazuje jako rozhodující podobnost budících napětí.

Měření bylo prováděno na kvantometru ARL model 31 000. Byl zkoumán vliv napětí oblouku a průtoku argonu v analytickém jiskřišti na průběh analytických křivek C, Mn, Si, P, S, Cr, Ni, Cu, Mo, V, Al, Sn, Ti, W při jejich stanovení v oceli. Obecně se ukázalo, že změnami těchto parametrů jsou nejvíce ovlivňovány čáry prvků s budícím napětím nejvíce odlišným od budícího napětí čáry Fe jako vnitřního standardu, zatímco prvky s budícím napětím čar málo odlišným vykazují změny malé nebo nulové (Mn, Ni, Cr, Mo, V).

Při zvyšování napětí oblouku se analytické křivky C, Si, P, Sn, W značně posouvají k vyšším intenzitám, zatímco Al a Cu naopak k nižším. Jelikož C, Si, P, Sn a W mají budící napětí větší než Fe a Al a Cu naopak menší, dá se předpokládat, že se zvyšujícím se napětím oblouku roste teplota, což plyne ze vztahu pro intenzitu čáry při měření metodou vnitřního standardu :

$$\frac{I_x}{I_{Fe}} = K \cdot c_x \cdot \exp \left[- \frac{E_x - E_{Fe}}{kT} \right]$$

kde index x znamená určený prvek, Fe vnitřní standard, symbol I intenzitu, E budící napětí, c_x koncentrací určeného prvku v plazmatu, T teplotu, K, k konstanty. Ze srovnání poměrných změn intenzit plyne, že se zřejmě zvyšuje i hodnota c_x . Snížení intenzit atomových čar Al a Cu s rostoucím napětím oblouku je pravděpodobně ještě zvýrazněno úbytkem koncentrace atomů v plazmatu ve prospěch tvorby iontů, neboť jejich ionizační potenciály jsou ve srovnání s ostatními prvky velmi malé.

Výjimky tvoří čáry Ti a S. U Ti dochází sice k malému snížení intenzit s napětím, které ale není úměrné hodnotě budícího napětí. Síra, u níž by intenzita měla růst, nevykazuje žádnou změnu.

Rozhodující vliv budícího napětí se potvrdil i při změnách průtoku argonu v jiskřišti. Největší posun analytických křivek byl zjištěn u C, Si, P, S, Sn, Al a Cu, malý u Mn, Cr, Ni, Mo, V, Ti a W. Tedy výjimečně se chová W a opět Ti.

A. H o l á , závod Hutě, Škoda o.p., Plzeň : Vliv struktury litiny na výsledky kvantometrické analýzy.

Vliv struktury litiny na analytické výsledky byl jednoznačně prokázán. Zvětšením doby předjiskření a volbou vhodného režimu analýzy je možno tento vliv snížit na únosné minimum. Vliv struktury byl zkoumán na základě analýzy litiny o průměrném chemickém složení : C 2,45 %; Mn 0,31 %; Si 3,50 %; P 0,049 %; S 0,030 %; Cr 1,28 %; Cu 0,15 %; V 0,58 %; Ti 0,33 %. Bylo použito kvantometru ARL 31000-222.

V. M a c h , Vysoká škola chemickotechnologická, Pardubice : Vypracování koincidenčních tabulek a vyhodnocovacích šablon pro mřížkový spektrograf PGS 2.

Byly vybrány vhodné spektrální čáry pro vyhodnocování spektrogramů pořízených pomocí mřížkového spektrografu PGS 2 v oblasti 215 - 385 nm. Základním kritériem pro výběr čar byla jejich selektivita. K vybraným spektrálním čarám byly vypracovány koincidenční tabulky. Rozsah koincidenční oblasti byl určen na základě reciproké lineární disperze spektrografu PGS 2 s přihlédnutím k dosažitelné rozlišitelnosti dvou spektrálních čar na fotografické desce. Byl vypracován fotografický způsob zhotovení vyhodnocovacích šablon s použitím spektrogramu železa a RU-prášku. Na šablonách je zakreslen jen nutný počet spektrálních čar spolu s nezbytnými údaji k spolehlivé identifikaci elementu a řádovému odhadu procentického obsahu prvku ve vzorku.

J. R u s e k , Státní výzkumný ústav sklářský, Hradec Králové : Vliv matrixefektů při kvantitativním stanovení obsahu Mo a ZrO₂ v různých typech skel, jeho potlačení nebo obejití.

Nový způsob výroby skla tavením při průchodu elektrického proudu sklovinou vyžaduje rychlou provozní kontrolu opotřebených tavících molybdenových elektrod a korozí žárovzdorného materiálu s obsahem ZrO₂.

Jako dostatečně spolehlivou a hlavně rychlou analytickou metodu lze použít emisní kvantitativní spektrografickou analýzu. Překážkou v obecném použití této metody je nepříznivý vliv matrixefektů v různých typech skel, který působí změnu intenzity spektrální čáry určovaného prvku při jeho stejné koncentraci ve sklech s odlišným chemickým složením.

Pro práci byly zvoleny tři typy skel průmyslově vyráběných a to sodnodraselný křišťál, borokřemičité sklo a olovnatý křišťál. Tato skla byla utavena s různými obsahy Mo a ZrO₂ v rozmezí 0,001 - 0,1 %. K potlačení vlivu matrixefektů byly použity dva typy spektrálního pufru připravené z grafitového prášku s obsahem palladia jako porovnávacího prvku případně s přísadkou fluoridu lithného. Účinnost spektrografických pufrů byla zjišťována porovnáním se vzorky, které spektrální pufr neobsahovaly. Pokusy byly provedeny na spektrografu PGS-2 se zdrojem UBI-1.

Účinnost spektrálních pufrů byla hodnocena z tvaru vztahových křivek jak proti pozadí, tak proti intenzitě spektrální čáry porovnávacího prvku. Dále byla sledována korelace mezi pozadím resp. čarou porovnávacího prvku a čarou prvku analytického. Pro nejpříznivější hodnoty korelačního koeficientu byl vypočítán ortogonální regresní koeficient. Z průměrných hodnot ΔS byly sestrojeny kalibrační křivky.

Ze získaných výsledků plyne, že přítomnost spektrálního pufru působí příznivě na tvar vztahových křivek; dochází k jejich napřimání. Ne vždy jsou získány přijatelné hodnoty korelačního koeficientu i koeficientů regresních. Také tvar kalibrační křivky není vždy ideální. Zvláště při stanovení obsahu ZrO₂ proti pozadí jsou kalibrační křivky nevyhovující.

Pro stanovení obsahu Mo a ZrO₂ ve sklech s odlišným

chemickým složením bude nutné použít srovnávací sklo stejného chemického složení, jaké má sklo zkoumané. Použitými spektrálními pufrů není možné vliv matrixefektů potlačit natolik, aby tato skla byla zaměnitelná.

I. Š l á r , ČVUT fakulta strojního inženýrství, Praha : Problémy správnosti kvantometrické informace při analýze šedé a tvárné litiny.

Práce se zabývá studiem rušivých vlivů, které mohou při kvantometrické analýze šedé a tvárné litiny vést k chybám finálního výsledku. Ve stručnosti je proveden výčet a zdůvodněn mechanismus působení faktorů, které mohou do spektrochemického analytického procesu zasáhnout. Problém je posuzován komplexně, tj. od přípravné fáze (problematika odběru vzorku, jeho přípravy), přes vlastní analýzu, až po fázi vyhodnocovací. Ve vyhodnocovací fázi je věnována zvláštní pozornost působení matrixefektů na správnost výsledku.

Na rozdíl od doposud užívané metody hodnocení neznámých vzorků šedé a tvárné litiny podle jediné kalibrační křivky, získané z tzv. "univerzálních standardů", byly zkonstruovány kalibrační křivky odděleně pro oba typy litiny. Pro konstrukci těchto kalibračních křivek nebylo použito "univerzálních standardů", ale typických provozních vzorků, jejichž fyzikální a chemický stav je prakticky stejný jako u provozních neznámých vzorků.

Podle očekávání projevily se značné rozdíly mezi křivkami "provozních" a "univerzálních" standardů, ale i mezi křivkami šedé a tvárné litiny.

Z výsledků vyplývá, že chyby způsobené matrixefektem jsou poměrně veliké. Mechanické hodnocení neznámých vzorků pomocí univerzálních standardů, bez uvážení fyzikálního a chemického stavu hodnoceného materiálu, může vést ke značnému zkreslení výsledků.

Odborná skupina lokální elektronové mikroanalýzy

Pracovní seminář se uskutečnil ve dnech 1. a 2.12.1976 jednak v Ústavu fyzikální metalurgie v Brně, jednak v n.p.Tesla Brno a v Ústavu přístrojové techniky ČSAV Brno. Součástí semináře byla exkurze do laboratoří posledně jmenovaných institucí, při níž se účastníci seznámili s novými přístroji. Jednání vedli Ing. Antonín Rek a Ing. Milan Volšínský.

Byly předneseny následující přednášky :

J. Š v e j c a r , VUT fakulta strojní, Brno : Některé poznatky z analýzy malých fází pomocí analyzátoru "EDAX".

Za jednu z hlavních předností energiově disperzních analyzátorů ve srovnání s vlnově disperzními je považována možnost analýzy velmi malých oblastí. Výrobci ED analyzátoru obvykle citují údaje Halla (1971), podle kterého lze analyzovat objemy 10^{-17} až 10^{-19} g. Budeme-li uvažovat sférický typ částice, pak např. pro železo tento údaj odpovídá průměru cca 30 - 130 Å, pro hliník 45 až 200 Å. V souladu s tím výrobci rastrovacích mikroskopů a transmisních mikroskopů s rastrovacím příslušenstvím uvádí min. analyzovatelnou plochu 200 Å, pro tenké řezy 50 až 100 Å. Teprve v letošním roce uvedla firma JEOL pro analýzu masivních vzorků v analytickém mikroskopu JEM 100 C poněkud reálnější údaje - průměr analyzované plochy 0,5 μm; min. objem 10^{-16} g, což odpovídá kulové částici z Fe o průměru 290 Å. I tento údaj se nám jeví podle našich zkušeností poněkud nadsazený. Uvážíme-li dostupné údaje o hloubce penetrace primárního svazku, účinnosti absorpčního jevu a fluorescence a tedy velikosti excitačního objemu, dojedeme k podstatně nepříznivějším hodnotám.

U replik a tenkých folií je rozptyl elektronů zanedbatelný a minimální analyzovaná plocha by měla být omezena prakticky pouze velikostí průměru primárního svazku. Měření, která jsme prováděli na replikách, ukázala, že údaje fy Jeol o stopy jsou při nejmenším diskutabilní. Svazek je zřejmě značně difuzní, protože téměř nezávisle na volbě průměru stop se průměr kontaminované oblasti pohyboval v rozmezí 0,1 až 0,2 μm. Při analýze relativně větších částic ($\sim 0,1$ μm) byl dobře patrný

i vliv urychlovacího napětí. Při nižším urychlovacím napětí se kontaminovaná oblast zvětšuje až na cca 0,3

Na závěr můžeme konstatovat, že podle našich zatímních zkušeností (nikoliv systematických měření) lze minimální velikosti analyzovaných oblastí vymezit následovně :

- částice na lomových plochách : běžně 0,8 až 1 μm, optimálně 0,5 μm,
- metalografické výbrusy : běžně 0,1 až 0,5 μm, optimálně 0,05 μm,
- repliky, folie : běžně 0,05 μm, za předpokladu, že vzájemná vzdálenost částic je min. 0,1 μm

M. H o l m a n o v á , Státní výzkumný ústav materiálu, Brno : Použití elektronového rastrovacího mikroskopu při studiu struktury siluminů.

Struktura podeutektických siluminů sestává z primárně vyloučené hliníkové α fáze a z eutektika, sestávajícího z fází α a Si. Struktura se hodnotí běžně podle vzhledu plochy výbrusu na optickém mikroskopu. Primární fáze je tvořena většími světlými oválnými ploškami, eutektikum světle šedými útvary Si ve světlém podkladu eutektické α fáze. Rozeznáváme dva typy siluminů a to :

- modifikované
- nemodifikované

Pro nemodifikovaný silumin je typický jehlicovitý tvar eutektického Si, pro modifikovaný drobné okrouhlé plošky eutektického Si. Prostorové uspořádání morfologie eutektik není na obrázcích ze světlého mikroskopu patrné. Můžeme ho sledovat na speciálně upravených vzorcích na elektronovém rastrovacím mikroskopu. Úprava vzorku spočívá v odleptání α fáze primární i eutektické.

Z prostorového uspořádání eutektika modifikovaného siluminu je zřejmé, že drobné okrouhlé plošky eutektického Si na ploše výbrusu jsou řezy tyčinek. Tyto tyčinky vyrůstají ze společného centra a rozvětvují se. Z prostorového uspořádání eutektika nemodifikovaného je patrné, že eutektický Si je tvořen destičkami, vyrůstajícími opět ze společného centra. Tyto destičky jsou částečně perforované a také se rozvětvují. Jehlice eutek-

tického Si na ploše výbrusu tedy tvoří průnik destiček s rovinnou výbrusu.

Na lomu nemodifikovaného siluminu vynikají velké štěpné plochy Si destiček a lom je křehký. Lom modifikovaného siluminu se změnil na tvárný, neboť zmizely velké štěpné plochy Si destiček. Tyčinky eutektického Si nemají vrubový účinek a mohou se tedy uplatnit plastické vlastnosti α fáze.

Podmínkou pro pozorování prostorového uspořádání strukturních složek je odleptání těch složek, které obklopují sledovanou fázi.

A. S t e j s k a l o v á , Státní výzkumný ústav materiálu, Brno : Zkušenosti s rastrovacím mikroskopem ve slévárenském výzkumu.

Státní výzkumný ústav materiálu - pobočka pro výzkum slévárenství vlastní od roku 1973 rastrovací elektronový mikroskop JEOL-JSM-S1. Je to přístroj druhé generace jednocelový bez přídavných zařízení, jako např. mikrosonda. V obsluze je vysoce automatizovaný s přijatelnými parametry zvětšení. Rozlišovací schopnost je asi 250 Å. Výrobcem udávané zvětšení je od 30x do 100 000x, prakticky dosažitelné zvětšení je však od 30x do 30 000x. Pomocný televizní monitor umožňuje vyhledávání vhodného pozorovaného objektu při zvětšení 100x až 3 000x. Elektronový optický systém je vybaven volitelným urychlovacím napětím 4kW a nebo 10kW. Vakuový systém zajišťuje automaticky vakuum pomocí olejové rotační a olejové difusní vývěvy v požadovaném pracovním vakuu 5×10^{-5} torru. Seřizování astigmatismu provádí se pomocí vzorku latexových kuliček při zvětšení 30 000 x. Přístroj umožňuje pozorování kovových materiálů přímo a nekovaných po předběžném napaření tenkou vrstvou kovu. Vzorek se umísťuje v držáku, který vymezuje rozměry pozorovaného objektu na max. průměr 15 mm a výšku do 10 mm. Vzorek se držákem se zasouvá do komory vzorku, kterou lze oddělit od vlastní elektronické části přístroje aniž by se v této části rušilo vakuum, takže při výměně vzorku naběhne opět potřebné vakuum během 1 min.

Rastrovacího elektronového mikroskopu JEOL-JSM-S1 se

používá ve SVÚM pro výzkum slévárenských materiálů, především těch typů litin, ocelí na odlitky, slitin neželezných kovů a formovacích materiálů. Studium kovových slévárenských materiálů lze provádět na základě hodnocení lomů, studiu vnitřních struktur leptaných vzorků a v neposlední řadě posuzováním vad odlitek.

Zvláštní kapitolu představují slévárenské formovací látky. Většinou je nelze pozorovat přímo, ale po předběžném pokovení. Lze tak získat cenné informace o povrchu pískových zrn a způsobu vazby formovacích hmot slévárenskými pojivy.

Příklady jednotlivých postupů byly demonstrovány na řadě snímků při zvětšení 100 x až 4 000 x.

V. H o r n , J. S k l e n á ř , P. H n i l i č k a ,
Ortopedická klinika lékařské fakulty UJEP, Brno : Aplikace elektronové rastrovací mikroskopie v lékařství.

V lékařství se uplatňuje REM teprve při vyšetřování struktur od buněčné úrovně. Pro studium subcelulárních struktur mají dnešní přístroje dosud malou rozlišovací schopnost. Avšak studium buněk, např. izolovaných krevních tělísek, přineslo již zcela nové poznatky jejich morfologie a životního cyklu. Autoři referují dále o poznatcích REM při studiu kloubní nitroblány, kloubní i růstové chrupavky a kostní tkáně, přičemž poukazují i na biologicky platné závěry těchto vyšetření. Např. v otázkách kostní i chrupavčité reparace se pomocí REM podařilo ověřit vliv mechanických faktorů a zjistila se obecná tendence organizmu vázat volné buňky v tělních dutinách. Široké pole praktického uplatnění má REM ve stomatologii při studiu zubních tkání i ověřování výsledků vyšetřování nebiologického materiálu, který se v tomto lékařském odvětví často používá. Dále autoři demonstrují výsledky vyšetřování umělých hmot a kovových slitin, užívaných v ortopedii, anesthesiologii, kardiologii a jiných lékařských oborech. Získané poznatky mají vesměs praktický klinický význam a přispívají ke zkvalitnění péče o nemocného.

Závěrem autoři uvádějí perspektivu aplikace rentgenové mikroanalýzy a katodové luminiscence v lékařství. Poukazují na okolnost, že vzhledem k nákladnosti jednotlivých zařízení by by-

la vhodná spolupráce přírodovědních i technických pracovišť, a to nejen v pracovních otázkách, ale i v plánování těchto zařízení a jejich kompletizaci.

A. R e k , K. S t r á n s k ý , VÚ 023 Brno :

Rentgenová spektrální mikroanalýza uhlíku ve svarových spojích ocelí.

Při sledování strukturní stálosti svarových spojů ocelí a při výzkumu difuzních procesů ve svarových spojích ocelí je třeba znát rozložení uhlíku ve směru z jednoho materiálu do druhého ve směru kolmém na svarový spoj.

Možnosti při analýze elektronovým mikroanalyzátozem : mez detekovatelnosti pro uhlík v železe za optimálních pracovních podmínek se pohybuje kolem hodnoty $0,11 \pm 0,06$ váh.% při době měření $\Delta T = 100$ s. Její závislost na době měření je rovna $\frac{C_{Fe}^c}{C_{Fe}} = \frac{1}{\sqrt{\Delta T}}$, kde ΔT je čas měření.

Komplikace se kterými se při analýze uhlíku setkáváme:

1. Vliv kontaminace při bodové analýze bez použití antikontaminačního zařízení již od doby měření $\Delta T = 8$ s.
2. Nedefinované ovlivnění intenzity char.rtg.záření uhlíku $C K \alpha$ při naleptání vzorku za účelem zviditelnění struktury a orientace na vzorku.
3. Kolísání úrovně pozadí je-li měřeno jako čára $C K \alpha$ na čistém standardu železa. Kolísání je většinou způsobeno malými změnami parametrů obvodů zpracujících signál $C K \alpha$ (hlavně u detektoru). Použití střední intenzity získané měřením na bocích čáry $C K \alpha$ jako pozadí nepovažujeme vůbec za vhodné pro kvantitativní výpočty.
4. V literatuře je málo údajů pro možnost korekce záření $C K \alpha$ a uváděné hodnoty se často liší.

Poněvadž jsme se uvedenou problematikou zabývali podrobněji naznačíme praktický postup, kterým se dá uvedeným problémům vyhnout.

1. Abychom se vyhnuli nutnosti používat antikontaminační zařízení, je vhodné použít tzv. úsečkové analýzy, kdy místa v bodě měříme podél úsečky rovnoběžné se svarovým rozhraním. Při rych-

losti posuvu vzorku $100/\mu\text{m}/\text{min}$. vyloučíme vliv kontaminace a při době měření zachováme hodnotu meze detekovatelnosti a posuv vzorku vyloučí navíc vliv mikronehomogenit.

2. Orientaci na vzorku umožníme označením směru a polohy mikropíchů na slabě naleptaném vzorku s následným přešetřením vzorku diamantovou pastou.

3. Vliv kolísání úrovně $C K \alpha$ lze vyloučit následovně. Předpokládáme, že udaný obsah uhlíku stanovený chemickou analýzou je správný. Předpokládáme dále, že intenzita char.rtg.záření uhlíku $C K \alpha$ změřená v dostatečně vzdálené (neovlivněné) oblasti od svarového rozhraní je rovna této hodnotě udané chem.analýzou. Pro vlastní výpočet použijeme tuto hodnotu v první fázi jako hodnotu pozadí na vzorku a hodnoty rel. intenzit pro jednotlivé měřicí úsečky nám pak udávají kladné nebo záporné odchylky od této úrovně. Aby však tato odchylka měla kvantitativní charakter, je jí nutno vhodným korekčním faktorem (viz bod 4) převést na odchylku váh. koncentrace uhlíku. Přiřadíme-li nyní původně zvolené úrovni pozadí hodnotu koncentrace uhlíku získanou chem. analýzou dostaneme skutečný obsah uhlíku v celé měřené oblasti. Je třeba počítat s tím, že pro svarové spoje je nutno uvedený postup dělat zvlášť jak pro zákl.materiál, tak pro druhou stranu rozhraní, tzn. že na jedné straně rozhraní se stanovuje koncentrace uhlíku vzhledem k hodnotě udané chem.analýzou příslušného materiálu a na straně druhé vzhledem k hodnotě udané chem. analýzou pro druhý materiál.

4. Korekční faktor pro uhlík lze získat z měření na karbidu Fe_3C . Ze zjištěné relativní intenzity a známého obsahu uhlíku jej lze jednoduše vypočítat.

Řada kontrolních analýz uhlíku naznačeným postupem ukázala, že lze takto dobře kompenzovat vliv přísadových prvků i kontaminace na úroveň pozadí (šumu), který přísluší spektrální čáře $C K \alpha$.

Z. Š a u m a n , Výzkumný ústav stavebních hmot, Brno:
Použití elektronového rastrovacího mikroskopu ke studiu silikátových hmot.

Při preparaci vzorků silikátů pro elektronovou trans-

misní mikroskopii, hlavně při zhotovování obtisků-replik jsme se sčkávali se značnými obtížemi, které v některých případech znemožňovaly získání kvalitního obtisku i při mnohonásobném opakování velmi pracných a dlouhodobých postupů. Jednalo se hlavně o vzorky s otevřenými póry větších rozměrů - tj. makropóry, jakými se například vyznačují pórovité betony a další druhy stavebních hmot. Značnými potížemi se též vyznačovala příprava vzorků anorganických vláken, elektrárenských popílků, jiných látek práškovitého charakteru, nezpevněných keramických jíílů atd.

Z toho důvodu jsme od roku 1969 začali používat elektronového rastrovacího mikroskopu Stereoscan, typ 2A. Vlastní charakter silikátových látek vyžaduje napaření vodivé, nejlépe kovové vrstvy na jejich studovanou, nejčastěji lomovou plochu. Tkouštka kovového filmu se pohybuje zpravidla v rozmezí 50 - 300 Å, podle charakteru preparátu. K tomuto účelu používáme zlato, příp. slitiny zlata s paladiem resp. stříbro. Poměrně dobré zkušenosti máme s hliníkem, vyznačujícím se rel. vysokým koeficientem emise elektronů, takže získané elektronogramy vykazují bohatou škálu polotónů. Zlato je velmi výhodné zejména pro jeho snadné odpaření ve vakuu a mechanicky stabilní vrstvu napařenou na preparát. Velmi dobré zkušenosti máme také se slitinou zlata s paladiem, která je velmi výhodná zejména při práci s velmi vysokými zvětšeními, neboť za těchto podmínek je možno občas pozorovat u zlata počínající rekrytalizační pochody.

Výhodné je použití napařovacího zařízení, jež umožňuje kývání preparátu v nastavitelném úhlovém rozsahu za současného otáčení takže nevznikají nepokovená nebo nedostatečně pokovená místa, jak je tomu při užití lomových ploch značně hrubozrných materiálů při stacionerním způsobu.

K identifikaci částic používáme krystalového semifokuzního spektrometru - jako adaptéru. K tomu účelu preparáty zaléváme do pryskyřice a upravenou zkoumanou plochu opatříme cca 50 Å tlustou vrstvou mědi, někdy kombinujeme uvedený kov s uhlíkem. Provádíme hlavně tzv. "poměrnou analýzu", takže stanovujeme zpravidla mol.poměry $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, CaO/SiO_2 , CaO/SO_3 atd.

Nízkou citlivostí se vyznačuje detekce Si, Al, Mg, ev.

Si, naopak Ca, K, Na a S se určují od poměrně nízkého limitního obsahu. Při analýze minerálních vláken se setkáváme s destrukcí kovové vrstvy i zkoumané hmoty a to i při nízkých hodnotách napětí a proudové intenzity svazku, což někdy vede k lokálnímu tavení.

V současné době se snažíme vyvinout takový postup, který by uvedený jev do značné míry potlačil.

Ke "kvantifikaci" mikrostruktury začínáme používat zařízení TAS od fy Leitz.

MOLEKULOVÁ SEKCE

Odborná skupina spektroskopie vysokého rozlišení a stimulované emise

IV. mezinárodní seminář o infračervené spektroskopii vysokého rozlišení uspořádal Ústav fyzikální chemie a elektrochemie J. Heyrovského ČSAV ve spolupráci s Čs. spektroskopickou společností při ČSAV. Seminář se konal ve dnech 6. - 10. září 1976 v Liblicích.

Seminář byl zaměřen na laserovou spektroskopii, submilimetrovou a mikrovlnnou spektroskopii, problematiku molekul typu sférického setrvačnicku, Fourierovskou spektroskopii, teorii vibračně-rotálních spekter, molekuly s velkými amplitudami vibrací a potenciální funkce.

Celkem bylo předneseno 62 přednášek.

Odborná skupina magnetické rezonanční spektroskopie

9. pracovní schůze se konala ve dnech 3. a 5. 11. 1976 v Pezínské Babě.

Schůzi připravil a řídil Doc. Dr. Jaro Komenda CSc.

Byly předneseny přednášky :

L. O m e l k a , Ústav chemické fyziky při katedře fyzikální chemie ČHTF SVŠT, Bratislava : Klasifikácia fenolických antioxidantov generáciou ich radikálov cez aktivovaný kyslík.

Metódou EPR spektroskopie bol sledovaný radikálový mechanizmus oxidácie tienených a netienených fenolov molekulovým kyslíkom za prítomnosti acetylacetonátu kobaltnatého $\text{Co}(\text{acac})_2$. V priebehu oxidácie tienených 2,6 diterobutyl 4R-fenolov sa v EPR spektre pozoruje okrem signálu voľného fenoxylradikálu oktetové spektrum na kobalt koordinovaných radikálov semichinoidného typu. Netienené fenoly za tých istých podmienok poskytujú superponované oktetové EPR spektrá, ktoré boli interpretované na základe rovnováhy medzi radikálovými komplexami na kobalt koordinovaných fenoxylradikálov a radikálov semichinoidného typu. Na základe experimentálnych údajov bol navrhnutý celkový mechanizmus oxidácie fenolov aktivovaným kyslíkom.

J. P l a č e k , Ústav polymérov SAV, Bratislava : Makroradikály v PC sledované metódou ESR.

Je uvedený prehľad radikálov, generovaných roznoznými spôsobmi v polykarbonáte (PC) v širokom rozsahu teplôt. Na základe stabilizačného účinku tlaku na zánik polymérnych radikálov je rozpracovaná metóda generácie polymérnych radikálov v PC na základe termického rozpadu benzoylperoxidu (BPx). Pri tepelnom spracovaní pod tlakom vzorky PC s 3 % BPx dostávame v závislosti od teploty rôzne spektrá. Pri 110 °C, 8 000 atm a 20 min. v spektre sme identifikovali polymérny substituovaný cyklohexadienylový radikál, ktorý vzniká pripojením radikálov z rozpadnutého BPx k benzénovému jadru PC. Pri ďalšom zvýšení teploty, tento nestabilný medziprodukt, stabilizovaný len účinkom tlaku sa rozpadá a pri príprave pri 150 °C, 8 000 atm a 20 min. už prevláda koncový radikál.

J. P i l a ř , Ústav makromolekulární chemie ČSAV,
Praha : Další výsledky studia polymerních mechanoradikálů.

Na základe předcházejících výsledků jsme se soustředili na analýzu spektra mechanoradikálů PMMA při nízké teplotě a na problém anomálních změn koncentrace mechanoradikálů s teplotou po jejich interakci s kyslíkem. Simulace a později numerické lineární kombinace experimentálních spekter na počítači umožnily určit změny koncentrací jednotlivých typů radikálů, superposicí jejichž EPR spekter vznikají spektra mechanoradikálů PMMA pozorovaná při nízkých teplotách. Sohmův model vysvětlující anomální změny koncentrace mechanoradikálů neumožňuje, na rozdíl od našeho modelu, vysvětlit prudký pokles koncentrace mechanoradikálů po jejich interakci s kyslíkem.

J. T i ř ň o , J. P l a č e k , P. S l a m a ,
E. B o r s i g , Ústav polymérov SAV, Bratislava : Mechanoradikály v polyvinylenkarbonáte.

Študovala sa štruktúra a reaktivita polymérnych radikálov zachytených v mechanicky deštruovanom polyvinylenkarbonáte. V systéme sú prítomné tri druhy radikálov : koncový ($a_1 = 1.96$ mT, $a_2 = 3.34$ mT), radikál na reťazci ($a = 3.2$ mT) a alylový ($a_1 = 1.25$ mT, $a_2 = 1.75$ mT). Najstabilnejší je alylový radikál, najskôr zaniká koncový radikál.

V. C h o l v a ě , Ústav chemickej fyziky SVŠT, Bratislava : Radikálové reakce difenylaminu.

Použitím metódy stabilizácie RO_2 na „Co^(III)“ bola študovaná štruktúra a reaktivita generovaných $>\text{NO}$ radikálov. Bol zistený príspevok jednotlivých komponent zložitého iniciačného systému ku generácii DPA (difenylamin) radikálov pričom bol pozorovaný priamy indukovaný radikálový rozpad ROOH v prítomnosti DPA. Stanovila sa aktivačná energia indukovaného rozpadu $E = 16,9 \pm 2,2$ kcal/mol, ktoré je o 21,6 kcal/mol nižšia ako u termického rozpadu. Predpokladá sa rozpad dimeru ROOH v prechodne stálom komplexe v nepolárncm prostredí za laboratornej teploty. Bola charakterizovaná reaktivita DPA ako účinného

vychytávača voľných a koordinovaných RO_2 radikálov v oxidačných reakciách.

G. P l e s c h , Ústav anorganickej chémie SAV, Bratislava : EPR spektrá niektorých karboxylátomeďnatých komplexov.

Sledovali sa EPR spektrá 4-chlórphenoxyacetátomeďnatých komplexov. Zlúčeniny zloženia $\text{Cu}/4\text{-ClFOAc}/_2\text{L}$, kde 4-ClFOAc je 4-chlórphenoxyoctanový anión a L je N-ligand typu pyridínu, resp. O-ligand typu aromatického N-oxidu, vykazujú spektrá charakteristické pre antiferomagnetické systémy so základným diamagnetickým $/S=0/$ a vzbudným paramagnetickým tripletovým $/S=1/$ stavom. Zo spektier polykrištalinických vzoriek boli vyčíslené parametre spinového Hamiltonianu $/S=1, A=3/ \epsilon_{11}, g_1, D, E, A_{11}$ a veľkosť singlet-tripletovej separácie J. Pre tieto komplexy možno predpokladať dvojjadrovú štruktúru typu monohydrátu octanu meďnatého. Zlúčeniny $\text{Cu}/4\text{-ClFOAc}/_2\text{L}_2$ vykazujú axiálne spektrá s $g_{11} > g_1$ a patria medzi jednojadrové komplexy tetragonálnej symetrie so základným stavom ${}^2B_{1g}$.

P. K u b á č e k , katedra teoretickej a fyzikálnej chémie prírodovedecké fakulty UJEP, Brno : Elektrochemicky generované ionradikály heterocyklů pyrrolového typu.

U niektorých derivátů 2,5-dimethylpyrrolu, 1,3,4,7,-tetramethylisindolu a methylderivátů karbazolu byla pomocí EPR-spektroskopie studována struktura a reaktivita ionradikálů vznikajících při redoxních procesech. Pro přípravu ionradikálů bylo použito metody interní elektrochemické generace za laboratorní a snížené teploty v bezvodém acetonitrilu. Elektrochemické charakteristiky látek byly získány cyklickou voltametrií. Při interpretaci hyperjemné struktury EPR-spekter bylo použito McLachlanovy metody výpočtu spinových populací založené na Hückelové metodě molekulárních orbitů.

S. M i e r t u š , O. K y s e l , Ústav polymérov SAV, Bratislava : Zahrnutie vplyvu rozpúšťadla vo výpočtoch spinových hustôt v konjugovaných ionradikálach.

Kvantovochemická interpretácia konštánt hyperjemného štiepenia získaných z EPR spektier spočíva vo výpočte spinovej hustoty v študovanom systéme. Takýto výpočet pritom zodpovedá jednej izolovanej molekule (radikálu či ionradikálu). Experimentálne sa však mnoho meraní robí v kvapalnej fáze, v prípade iónradikálov dokonca v silne polárnych rozpúšťadlách, kde efekt rozpúšťadla môže značne ovplyvniť elektronovú štruktúru a teda aj rozdelenie spinovej hustoty v študovanom systéme. Tento efekt sme študovali v našej práci, kde vplyv prostredia sa vyjadril v hamiltoniáne študovanej molekuly podľa metódy Germera. Na výpočet spinových hustot sme použili metódu LHP v Π priblížení. Vo výpočte pre 22 konjugovaných iónradikálov obsahujúcich elektroakceptórne skupiny ($-\text{NO}$, $-\text{N}^{\ominus}$, $-\text{CN}$, $-\text{CHO}$) sa ukázalo, že zahrnutie vplyvu rozpúšťadla prináša zlepšenie interpretácie konštánt hyperjemného štiepenia vo väčšine systémov. V niektorých prípadoch (benzaldehyd, m-dinitrobenzén a iné) je takéto zahrnutie vplyvu rozpúšťadla dokonca nutné, aby sme správne interpretovali experimentálne namerané veličiny. Použitá metóda sa teda ukazuje vhodná na vystihnúť solvent efektu všade tam, kde tento vplyv je značný a nedochádza k špecifickej solvatácii (typu vodíkových väzieb).

Z. P r á š i l , Ústav pro výzkum, výrobu a využití radioizotopů, Praha : Úpravy spektrometru ER-9 pro měření kinetiky reakcí atomů s molekulami v plynné fázi.

Na rozdiel od obvyklých meraní v kondenzovaných fázách není identifikace a stanovení koncentrace paramagnetických látek v plynné fázi příliš běžnou aplikací spektrometrie EPR. Přesto byly již změřeny a analyzovány EPR-signály atomů H, O, N, P, As, Sb, S, Se, Te, alkalických kovů, halogenů a j., biatomické radikály OH, SO, SH, SeH, TeH, SO, NS, SF, SeF, ClO, BrO, IO, NF, CF, triatomické radikály NCO, NCS, NF₂ a stabilní molekuly O₂, NO a NO₂ (některé tyto částice v různých isotopických kombinacích a různých elektronických stavech). Ukazuje se ovšem,

že tato metoda je aplikovatelná pouze pro nejjednodušší (maximálně triatomické) radikály, protože pro složitější částice mizí EPR signál v šumu vzhledem k velkému počtu možných přechodů (v důsledku vazby s celkovým rotačním momentem). Na druhé straně však pro stanovení např. atomů halogenů je měření v plynné fázi jedinou možností jejich stanovení metodou EPR. Westenberg a de Haas vypracovali metodu stanovení absolutní koncentrace paramagnetických částic v plynné fázi (kalibrace signálu pomocí O₂, resp. NO), takže je možno tuto metodu použít pro měření rychlostních konstant reakcí těchto atomů (radikálů) v proudu nosného plynu (Ar, He). Celé zařízení se skládá z křemenného termostatového průtokového reaktoru, který prochází válcovou měřicí dutinou. Dostatečná koncentrace atomárních částic se produkuje mikrovlnným výbojem (2450 MHz, typ Raytheon). Nejdůležitější úpravou spektrometru je výroba potřebného válcového rezonátoru. Pro vyhodnocení experimentů jsou potřeba ještě další úpravy, např. integrace spekter, měření intenzity magnetického pole Hallovou sondou, termočlánek, a pod. Zařízení bylo v ÚVVR vybudováno především ke studiu reakcí atomů Cl s různými uhlovodíky a jejich halogenderiváty, je však možno ho použít i pro sledování kinetiky reakcí atomů O, N, radikálů OH a pod.

A. S t a š k o , A. T k á č , L. M a l í k , Ústav chemické fyziky , ČHTF, SVŠT, Bratislava : Nové možnosti generácie aniónradikálov redukcíou organokovmi v prítomnosti prechodných kovov.

Pri reakciách organokovových látok, prítomnosť prechodných kovov a komplexotvorných rozpúšťadiel umožňuje tvorbu aniónradikálov. Relatívne jednoduchou procedúrou boli generované vysoké koncentrácie radikálov za laboratornej teploty a tak získané veľmi dobre rozlíšené ESR spektrá nasledujúcich typov štruktúr : aromatických uhľovodíkov, heteroaromátov, aldehydov, ketónov, α -diketónov, chinónov, sulfónov, sulfoxidov, nitro- a nitroso-látok, azobenzénu a kyanidov. Podľa typu reakčných zložiek a podľa experimentálnych podmienok, prechodný kov prítomný v systéme sprostriedkuje prenos elektrónu na substráty pri mnohých reakciách a stabilizuje vzniknuté produkty vo forme anión

radikálov. Variácia rozpúšťadiel a organokovov modifikuje redukčnú silu takýchto systémov a vedie k radikálovým produktom v rôznom redukčnom stupni. Opísanú procedúru je možné s výhodou využiť pri generácii anion radikálov a pozorovaný efekt prechodného kovu prináša nové aspekty v rôznych aplikáciách.

K. V a c e k , Ústav jaderného výzkumu, Řež u Prahy :
Použití EPR v oblasti dozimetrie ionizujícího záření.

Spektroskopie EPR dovoľuje stanovit v pevných látkách koncentraci a charakter poruchových center s nenulovým elektronovým spinem vytvářených při působení ionizujícího záření -/IZ/. Při rekombinaci děrových a elektronově záchytných center může docházet k emisi světelného kvanta, čehož se využívá při radio-termoluminescenční dozimetrii IZ. Při vyhodnocování zahřátím se rekombinací center "vymaže" údaj o dávce IZ, zatímco vyhodnocení pomocí EPR lze libovolně opakovat.

Sintrovaný BeO má řadu výhodných vlastností jako radio-termoluminescenční dozimetr. Bylo zjištěno, že s výtěžky termoluminescenční aktivity jsou korelovatelná pouze elektronově záchytná centra Al^{2+} , ostatní centra F^{2-} a děrová centra/ pouze s obtížemi. Centra Al^{2+} vykazují anizotropní hyperjemnou interakci ($A_{\perp} = 207$, $A_{\parallel} = 175$ G) s jádrem Al ($S=5/2$), centra F^{2-} hyperjemnou interakci s jádrem F ($A= 750$ G) a třemi sousedními jádrem B ($A= 9,5$ G), hyperjemná interakce děrových center je nerozlišena. Radiační výtěžek center Al^{2+} a tedy citlivost BeO jako dozimetru závisí jak na chemické podstatě příměsi tak i na její koncentraci.

Odborná skupina vibrační spektroskopie

2. pracovní schůze se konala dne 10. listopadu 1976 v Národním technickém muzeu v Praze.

Schůzi připravil a řídil Dr. Přemysl Klíma CSc.

Byla přednesena přednáška :

P. K l í m a , Tesla VÚST A.S. Popova, Praha :
Využití počítačové techniky při výpočtu vlnočtů vibrací a silových konstant u molekul a krystalů.

Vlnočty vibrací systému atomů tvořících molekulu nebo krystal jsou svázány s meziatomovými silami (resp. silovými konstantami) známým maticovým vztahem (v harmonickém přiblížení)

$$G F L = L \Lambda \quad (1)$$

kde F je matice silových konstant, G je tzv. kinematická matice (která je ve vztahu ke kinetické energii vibrací), Λ je diagonální matice vlastních čísel $\Lambda_{ii} = 4\pi^2 c^2 \tilde{\nu}^2$ (kde $\tilde{\nu}$ je vlnočť vibrace) a L je matice vlastních vektorů udávajících vztah mezi normálními souřadnicemi vibrací a zvoleným souřadným systémem, ve kterém definujeme silové konstanty F_{ij} a kinematické koeficienty G_{ij} .

U molekul se rovnice (1) formuluje zpravidla ve vnitřních souřadnicích :

- Výpočet matice G lze provést na samočinném počítači s využitím vztahu

$$G = B M^{-1} \tilde{B} \quad (2)$$

kde M je diagonální matice at. hmotností a B transformační matice geometrických koeficientů.

- Před vlastním řešením je vhodné provést faktorizaci rovnice (1) využitím symetrických souřadnic definovaných ortogonální maticí U. Příslušný jednoduchý program provádí transformace

$$\begin{aligned} G^{(sym)} &= U G \tilde{U} \\ F^{(sym)} &= U F \tilde{U} \end{aligned} \quad (3)$$

- Program pro modelový výpočet vlnočtů vibrací z odhadů silových konstant řeší rovnici (1) např. metodou dvojité diagonalizace. Pro účely interpretace je výhodné současně vypočítat distribuci pot. energie normálních vibrací $\tilde{\nu}_k$ podél jednotlivých vnitřních souřadnic

$$D_{ik} = \frac{F_{ii} L_{ik} L_{jk}}{\Lambda_k} \cdot 100 \quad (4)$$

- Inversní sekulární problém spočívá ve výpočtu nezávislých silových konstant \varnothing_m , které souvisí s prvky matice F vztahem

$$F_{i j} = Z_{i j, m} \varnothing_m \quad (5)$$

ze známých hodnot vlnočtů. Vlastní počítačový výpočet se provádí iteračním postupem, např. metodou tlumených nejmenších čtverců. Kromě toho je však třeba se vypořádat s otázkami určenessi a mnohoznačnosti problému.

Výpočet u krystalů je v principu tentýž, v praxi se však postup poněkud liší. Výhodné je rovnici (1) řešit v kartézských souřadnicích výchylek. Silové konstanty se uměle rozdělují na příspěvky krátkodosahové a dalekodosahové (coulombické). Krátkodosahové síly se definují ve vnitřních souřadnicích a jejich transformace do kartézských souřadnic se provádí jednoduše

$$F^{(x)} = \tilde{B} F B \quad (6)$$

Pro zahrnutí dalekodosahových sil (v aproximaci tuhých iontů) je nejprve třeba vypočítat Kellermanovu (Lorentzovu) matici C rychle konvergující Ewaldovou metodou. Potom dalekodosahové síly $F^{(c)}$ jsou dány vztahem

$$F^{(c)} = z C z \quad (7)$$

kde z je diagonální matice nábojů atomů. V důsledku umělého rozdělení silového pole je nutné vzít v úvahu i lineární síly, které se počítají z okrajových podmínek. Pro řešení inverzního problému je výhodné převést vztahy (6) a (7) i s případnou symetrizací do jednoduššího tvaru odpovídajícího vztahu (5).

Odborná skupina Mössbauerovy spektroskopie

10. pracovní schůze se konala dne 11. listopadu 1976 na Vysoké škole báňské v Ostravě. Schůzi připravil a řídil Ing. Jozef Sitek CSc. Byly předneseny přednášky :

J. L i p k a , katedra jadrovej fyziky a techniky Elektrotechnické fakulty SVŠT, Bratislava : Spojenie pracoviska Mössbauerovej spektroskopie na Katedre jadrovej fyziky a techniky s praxou.

Z troch jadrovo-fyzikálnych metód, ktoré tč. na katedre rozvíjame (Mössbauerova spektroskópia, protónografia, pozitronová anihilácia) najväčší rozvoj a uplatnenie sme zaznamenali vo využití Mössbauerovej spektroskopie. V priebehu riešenia štátnej výskumnej úlohy v minulej päťročnici sa ukázal o využitie MS narastajúci záujem. Naše pracovisko v snahe ísť v ústrety čo najširšiemu okruhu záujemcov, pracovalo s viac ako 20-timi inštitúciami čiastkových riešiteľov.

Niektoré významnejšie úlohy riešené priamo pre výskumné ústavy a priemysl :

1. Výskumný ústav anorganickej chémie v Ústí nad Labem; Pre toto pracovisko sme pomocou MS riešili tepelný rozklad síranu železnatého $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ vo vákuu v teplotnom rozsahu 20 až 810°C.
2. ČKD Praha ; Na požiadanie tohoto podniku sme zisťovali použiteľnosť MS na meranie vnútorných prutí na liste lopatky turbokompresora.
3. Katedra užitej geofyziky UK Bratislava ; Spolupráca s týmto pracoviskom sa orientovala na výskum niektorých magnetických vlastností hornín pomocou MS.
4. Ústav fyziky pevných látok ČSAV Praha ; Spolupráca sa realizovala v dvoch oblastiach skúmania magnetických materiálov : štúdium manganatých spinelov a štúdium granátových štruktúr.
5. ČHTF SVŠT Bratislava ; Štúdium vlastností katalyzátorov a ich funkcie v chemických reakciách.
6. Katedra výrobných procesov a systémov SF Košice; Spoločne s týmto pracoviskom sme sledovali stav napätosti povrchovej vrstvy po opracovaní diamantovým nástrojom.
7. Niklová huta Sereď ; Pre tento podnik sme v dvoch etapách riešili úlohu : Štúdium fázovej analýzy zlučenin železa v niklovej rude.

8. Ústav anorganické chemie ČSAV Řež u Prahy a Přerovské chemické závody ;

Pre tieto pracoviská sme vypracovali štúdiu o možnostiach využitia MS pri sledovaní železitých pigmentov.

9. Válcovny plechu Frýdek - Místek ;

Pre toto pracovisko sme využili MS pre sledovanie vlastností transformátorových plechov, meranie mechanických pnutí pod izolačnou vrstvou a ich súvis s wattovými stratami.

T. Z e m č í k , Ústav fyzikální metalurgie ČSAV, Brno :
Fázová analýza ocelí metodou Mössbauerovy spektroskopie.

Jednou z nejdůležitějších aplikačních oblastí Mössbauerovy spektroskopie se stala fyzika kovů a fyzikální metalurgie. Stále většího významu nabývá spektroskopie ^{57}Fe jako metoda fázové analýzy ocelí. Z hlediska přesnosti i citlivosti je výhodná zejména pro stanovení obsahu nemagnetických fází ve feromagnetické matici, např. zbytkového austenitu v martensitických ocelích, kdy jiné metody (zvláště rentgenografická a magnetometrická) nemusejí dávat spolehlivé výsledky.

V ÚFM ČSAV byly vytvořeny podmínky experimentální (užití speciálního odrazového detektoru), metodické (korekce a kalibrace) i výpočetní (systém programů v jazyce FORTRAN) pro široké využití této metody pro fázovou analýzu uhlíkových a legovaných ocelí. Jako příklad lze ukázat sledování hysterese martensitické transformace a vlivu plastické deformace u systému Fe-Mn, studium systému Fe-Ni(-C) i složitějších feromagnetických legovaných ocelí.

Zkušenost, kterou poskytuje vlastní praxe i literatura ukazuje na to, že jak v oblasti zdokonalování experimentální techniky, tak pochopení fyzikální podstaty, jsou dosud dostatečné rezervy pro rozšíření a prohloubení technických aplikací Mössbauerovy spektroskopie jako analytické metody.

T. Z e m č í k , Ústav fyzikální metalurgie ČSAV, Brno:
Mezinárodní konference o Mössbauerově spektroskopii.

V týdnu od 13. do 19. září 1976 se na řeckém ostrově Korfu v Iónském moři konala další ze série mezinárodních konfe-

rencí o aplikacích Mössbauerovy spektroskopie, v jejichž pořádku se pravidelně ročně střídají státy RVHP se zeměmi západními. Vedle překrásného okolí se pořadatelům (Jaderné výzkumné středisko "Demokritos") podařilo vytvořit i činné prostředí pracovní. Formální jednání konference bylo soustředěno do dopoledních, odpoledních resp. večerních hodin. Dlouhých poledních přestávek i společného výletu napříč ostrovem Korfu využili účastníci k neformálním diskusím a k navazování nových osobních kontaktů.

220 účastníků, z toho pouze 15 ze států RVHP, na rozdíl od hojné účasti západní na předcházejících východoevropských konferencích, vyslechlo 13 hlavních přednášek a 57 krátkých sdělení, vybraných z cca čtyřnásobného počtu přihlášených příspěvků. Obecně cenné přehledové přednášky přednesl M. Blume (spinová relaxace), R.L. Mössbauer (základní aspekty absorpce a rozptylu) a F. Wagner (rozptylové techniky). Zvláštní večerní zasedání, koordinované G.M. Kalviusem, bylo věnováno technice nestandardních mössbauerovských isotopů; na konferenci se rovněž "objevil" nový isotop ^{199}Hg , který na celé čáře 158 keV dal 0,0025 % absorpce se zdrojem 4 Ci.

Ve svém závěrečném slově zhodnotil C.E. Johnson vedle obecného významu konference zejména rozvoj studia katalýzy metodou Mössbauerovy spektroskopie (např. měření jemných katalytických částic); naproti tomu se mnozí účastníci konference shodli na tom, že poměrně rozšířená oblast aplikací ve fyzice kovů a fyzikální metalurgii byla v programu konference neprávem opomínána.

Jak hlavní referáty, tak krátké příspěvky mají být publikovány koncem roku 1976 ve zvláštním čísle Journal de Physique.

Odborná skupina elektronové spektroskopie a fotochemie

6. pracovní schůze se konala dne 12. listopadu 1976 v Ústavu makromolekulární chemie ČSAV v Praze. Schůzi připravil a řídil Ing. Miloš Nepraš CSC

Byla přednesena přednáška :

J. J o k l , Ústav makromolekulární chemie ČSAV, Praha :
Moderní instrumentální technika luminiscenční spektroskopie.

Odborná skupina spektroskopie pevného stavu

9. pracovní schůze se konala dne 7. prosince 1976 v Ústavu fyziky pevných látek ČSAV v Praze. Schůzi připravila a řídila Dr. Milena Závětová CSC.

Byly předneseny přednášky :

Č. B a r t a , Ústav fyziky pevných látek ČSAV, Praha :
Monokrystaly kalomelu.

Přednáška pojednává souhrnně o základních krystalochemických, fyzikálních a spektroskopických vlastnostech kalomelu a perspektivách jejich technického využití.

Krystaly kalomelu vykazují sice poměrně vysokou symetrii krystalové mřížky, avšak velmi silnou anisotropii vnitřních vazeb. To přináší mimořádné optické vlastnosti, zejména vysoký index lomu a silný optický dvojlom. Tento je výrazně vyšší než u známé a dosud nejvíce používané látky, islandského vápence, ale i než u jiných dvojlomných materiálů, jako např. u dusičnanu sodného. S vysokým dvojlomem souvisí i velký úhel štěpení řádného a mimořádného paprsku, což je s výhodou použitelné při konstrukci optických elementů, např. polarizátorů.

Další výraznou vlastností krystalů kalomelu je silná anisotropie v šíření elastických vln. S tím souvisí neobvykle nízká rychlost šíření zvuku a malý útlum v oblasti vysokých frekvencí. Tyto vlastnosti jsou využitelné při konstrukci jiných

technicky významných prvků, jako třeba zpoždovacích linek. Vysoký koeficient akusto-optické interakce lze využít ke dvěma efektům : ultrazvukovým polem se přivodí difrakce laserového paprsku, při čemž velikost difrakce je závislá na frekvenci ultrazvuku, a modulací ultrazvukového signálu se ovlivňuje intenzita prošlého světelného paprsku. Tyto jevy lze využít pro konstrukci prvků pro záznam a zpracování obrazové informace např. v televizní technice, výpočetní technice, skanovací mikroskopii a j.

Vyřešení přípravy dostatečně velkých a jakostních monokrystalů kalomelu obohatilo vědecké poznání fyzikálních jevů a zákonitostí silně anisotropních látek a otevřelo cestu k praktickému využití extrémních vlastností tohoto materiálu v technické praxi.

J. T r n k a , Č. B a r t a , Ústav fyziky pevných látek ČSAV, Praha : Šíření světelného svazku v krystalech Hg_2Cl_2 a konstrukce polarizátorů z těchto krystalů.

Z hodnot indexů lomu řádného a mimořádného paprsku v krystalech kalomelu byly vypočteny úhly štěpení obou paprsků při kolmém dopadu světla pro různé vlnové délky a pro libovolnou krystalografickou orientaci. Současně byly vypočteny též úhly maximálního štěpení a příslušná krystalografická orientace.

Byl odvozen vztah pro výpočet lomu mimořádného paprsku při libovolném úhlu dopadu světla v rovině hlavního řezu a při libovolné krystalografické orientaci krystalu. Příslušné výpočty pro krystal kalomelu byly provedeny pro vlnové délky světla v celém oboru optické propustnosti. Byly zpracovány a diskutovány vztahy mezi úhly lomu, úhly dopadu a krystalografickou orientací pro vybrané vlnové délky. Výpočty byly doplněny o hodnoty úhlů vnitřní totální reflexe při různých krystalografických orientacích.

Byl propočítán, navržen a odzkoušen polarizátor z monokrystalu kalomelu. Oproti klasickému materiálu - vápenci, má polarizátor Glan-Thompsonova typu nejméně 4x kratší délku při zachování výše ztrát reflexí a velikost zorného úhlu.

Č. B a r t a , J. T r n k a , Ústav fyziky pevných látek ČSAV, Praha : Fotochemické vlastnosti kalomelu.

Fotochemické vlastnosti kalomelu, známé již řadu století, ale dosud řádně neprozkoumané, jsou velmi důležité zejména s ohledem na praktické využití tohoto materiálu pro konstrukci optických elementů.

Černání kalomelu, způsobené vlivem světla, tj. fotochemický rozklad kalomelu na sublimát a rtuť, bylo studováno v souvislosti s absorpčními a luminiscenčními vlastnostmi kalomelu. Absorpční spektra v ultrafialové oblasti byla získána přepočtem z reflexe prášků, luminiscence, resp. excitační spektra luminiscence byla získána vizuálním měřením při osvětlování vzorků přes monochromátor. Černání prášků kalomelu bylo měřeno tím způsobem, že vzorky byly nanášeny v prouzcích na desku spektrografu ISP 28 a osvětlovány světlem procházejícím spektrografem ze zdroje, jímž byla xenonová lampa 500 W. Po 300 hodinové expozici byly proužky vyfotografovány a snímek fotometrován.

Studovány byly prášky kalomelu různé čistoty a jakosti. Bylo zjištěno, že mezi absorpcí, luminiscencí a fotochemickou citlivostí na straně jedné a čistotou a jakostí vzorků na straně druhé je zřejmá souvislost. Velmi čisté materiály nemají totiž žádnou luminiscenci ani nevykazují fotochemickou citlivost. Obě tyto vlastnosti se objevují u vzorků horší jakosti, u nichž také přibývají absorpční pásy u delších vlnových délek.

I. G r e g o r a , Ústav fyziky pevných látek ČSAV, Praha : Disperse indexů lomu v monokrystalech Hg_2X_2 .

Byla studována spektrální závislost řádného a mimořádného indexu lomu krystalů Hg_2Cl_2 , Hg_2Br_2 a Hg_2I_2 v oboru 0,4 - 2,6 μm . Rozbor výsledků ukazuje, že s rostoucím atomovým číslem halogenu výrazně rostou jak absolutní hodnoty indexů tak i velikost dvojlomu, která u Hg_2I_2 dosahuje zcela mimořádných hodnot. Krátkovlnná mez propustnosti se posouvá směrem k větším vlnovým délkám. Disperse mimořádného paprsku je u všech těchto látek výrazně větší než u řádného.

Spektrální závislosti indexů lomu lze vyjádřit dispers-

ní formulí Cauchyho typu

$$n^2(\omega) = 1 + \sum_{i=1}^2 c_i \omega_i^2 (\omega_i^2 - \omega^2)^{-1}$$

kde frekvence ω_1 a ω_2 jsou společné pro řádný i mimořádný paprsek. Anisotropie indexu lomu je pak vyjádřena pouze koeficienty c_i . Srovnání se spektry $\epsilon_2(\omega)$, stanovenými pro Hg_2Cl_2 ukazuje, že polohy přibližně odpovídají význačným maximům ve spektrech $\epsilon_2(\omega)$ jejichž anisotropie je v dobrém souhlasu s anisotropií koeficientů c_i . Kvalita dvouoscilátorové aproximace se ještě poněkud zlepší, respektujeme-li skutečnost, že v oboru $0 \leq \omega < 13$ eV není nasyceno sumační pravidlo pro $\epsilon_1(0)$ a doplníme dispersní formulí o odpovídající členy. Použití 3- a víceoscilátorových aproximací se ukázalo neúčelné, zatímco jednooscilátorové aproximace vedou k výraznému zvýšení střední kvadratické odchylky.

KOMISE

Komise pro standardy a referenční materiály

Komise připravuje vydání 2.dílu Seznamu a charakteristik světových referenčních materiálů. 2.díl vyjde v roce 1977 a bude obsahovat ostatní technické a čisté kovy, feroslitiny a předslitiny, žáruvzdorné materiály, rudy, strusky, nerostné suroviny, standardní roztoky pro AAS a referenční materiály pro speciální spektroskopické techniky.

Předběžné nezávazné objednávky posílejte na adresu V.Kutý, Výzkumný ústav ČKD, Na Harfě 7, 190 02 Praha 9.

Omezený počet výtisků 1.dílu "Standardní vzorky v metalurgické analýze" obsahující referenční materiály kovů na bázi Fe, Cu, Al, Ni je možno objednat na adrese :
Dům techniky ČVTS, třída 5.května 42, 370 21 České Budějovice.

Přístrojová komise

Geoindustria n.p., 252 28 Černošice II. (Ing.J.Žalud)
koupí nebo převezmou 2 projektory spekter SP 2 (VEB Zeiss Jena)
a nebo žádají o dlouhodobé zapůjčení

ZPRÁVY

Ing.chemie - spektrochemička s 20letou praxí v UV emisní a IČ absorpční spektrální analýze v aplikovaném výzkumu změnil vzhledem k přemístění pracoviště v roce 1978 zaměstnání. Případné nabídky zašlete na adresu sekretariátu Společnosti.

V.Mezinárodní seminář o infračervené spektroskopii vysokého rozlišení v Liblicích u Prahy, ve dnech 18. a 22.září 1978

bude organizován Ústavem fyzikální chemie a elektrochemie J.Heyrovského ČSAV a Československou spektroskopickou společností při ČSAV.

Seminář je zaměřen na teorii rotačně vibračních spekter molekul, experimentální techniku v infračervené spektroskopii vysokého rozlišení včetně laserové spektroskopie, Ramanova spektra 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.

Podrobnější informace podá
Ing.V.Špirko CSc, Ústav fyzikální chemie a elektrochemie
J.Heyrovského ČSAV,
Flemingovo nám.2, 160 00 Praha 6

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.Pittermann. Redakční uzávěrka prosinec 1976.

Pouze pro vnitřní potřebu.