



Československá spektroskopická společnost



Bulletin

32

1980

Čs. spektroskopická spol.
při ČSAV
KNIHOVNA
Přirůstk. č. 153

B u l l e t i n

Číslo 32

červenec 1980

Dne 9.června 1980 se konala v Národním technickém muzeu 29. schůze hlavního výboru Čs.spektroskopické společnosti, při ČSAV.

Schůzi zahájil Dr.Bedřich Moldan, CSc v 9.20 hod. Z programu:

Ing.Trška přednesl zprávu o činnosti předsednictva. Kromě běžné agendy byla hlavním bodem jednání příprava 6.čs.spektroskopické konference. Ing.Trška oznámil, že vedení komisi převzal Ing.Šlár a vedení školské komise Dr.Novotný.

Ve zprávě o činnosti sekcí bylo konstatováno, že všechny plánované akce byly uspořádány (kromě kurzu molekulové spektroskopie organických sloučenin, který byl pro malý počet přihlášek zrušen).

Znovu bylo poukazováno na nedostatečný servis fy Zeiss. Doporučuje se, aby přístrojová komise v této věci navázala kontakt s FMTIR.

Ing.Trška přednesl návrh plánu odborné činnosti na rok 1981, který byl schválen.

Hlavní výbor schválil předložený návrh rozpočtu na rok 1981 a návrh kandidátky na příští volební období.

Doc.Papoušek informoval o zařazení hlavního úkolu "Spektroskopie" do Státního plánu výzkumu pro 7.pětiletý plán. Na valné shromáždění připraví doc.Papoušek informaci o úkolu a vývoji spektroskopie v příštím pětiletém plánu.

Schůze byla ukončena ve 12.15 hod.

SEKCE OPTICKÉ ATOMOVÉ SPEKTROSKOPIE

Odborná skupina spektroskopie nevodivých materiáľů

Ve dnech 28.1. - 1.2.1980 se konal v Košických Hamrech seminář "Problémy základních nejvýznamnějších postupů stanovení mikro a makrosložek v nevodivých materiálech".

Byly předneseny přednášky:

Eduard Plško a Jana Kubová, Geologický ústav PFUK, Bratislava: Získanie a hodnotenie niektorých štatistických parametrov

Obsahom práce je vypracovaný zjednodušený postup výpočtu najdôležitejších parametrov rozptylových diagramov (r, ω) s ohľadom na možnosť využitia v každom laboratóriu, t.j. bez osobitných nárokov na programovanie a bez potreby konštruovania rozptylových diagramov zo vstupných údajov z veľakrát opakovaných meraní hodnôt Y_X a Y_R .

Rozptylové diagramy je možné konštruovať z rozdielov hodnôt δY_X pre analytickú spektrálnu čiaru a δY_R pre spektrálnu čiaru porovnávacieho prvku, ktoré získame z paralelných meraní vykonaných na rôznych vzorkách podobného typu. Keďže v bežnej praxi sa v laboratóriu všetky vzorky snímajú dvakrát, dostávame jednak veľké množstvo vstupných údajov a okrem toho tento postup charakterizuje širšiu koncentračnú oblasť než v prípade klasického postupu s jednou náhodne vybranou modelovou vzorkou. Teda postup lepšie zodpovedá príslušným prevádzkovým podmienkam a potrebné údaje k štatistickému spracovaniu si nevyžadujú

nijakú osobitnú prácu, keďže sú súčasťou bežnej prevádzkovej analytiky.

Vhodnosť vypracovaného postupu sme overili výpočtom viacerých parametrov rozptylových diagramov a porovnaním týchto výsledkov s výsledkami pôvodného bežného výpočtu. Tieto boli prakticky rovnaké. Výpočty boli vykonané pre dva typy vzoriek (50 vzoriek žúl a 50 vzoriek bázických hornín). Neboli zistené žiadne významné rozdiely v presnosti v závislosti od zloženia matrix i keď parametre rozptylových diagramov pre daný prvok sú v niektorých prípadoch značne rozdielne pre oba typy matrix (hodnoty korelačných koeficientov a ortogonálnych regresných koeficientov).

Ondrej Filo, I. Holländer, Katedra chémie, Katedra matematiky Vysoké školy technickej, Košice: Použitie výpočtovej techniky pri adičných metódach v spektrografickej analýze

Vychádza sa z logaritmovaného tvaru Lomakin-Scheibeho rovnice s použitím porovnávacieho prvku. Stanoví sa ΔY u neznámej vzorky, ďalej u tej istej vzorky po dvoch známych prídavkoch stanovovaného prvku. Získajú sa údaje pre riešenie systému rovníc

$$\Delta Y_X = A + B \log C_X$$

$$\Delta Y_1 = A + B \log (C_X + C_1)$$

$$\Delta Y_2 = A + B \log (C_X + C_2)$$

ΔY_X , ΔY_1 a ΔY_2 možno stanoviť, C_1 a C_2 sú známe prídavky a neznáme v troch rovniciach sú konštanty A a B a koncentrácia stanovovaného prvku vo vzorke C_X .

Z daného systému rovníc nie je možné C_X explicitne vyjadriť. Použilo sa preto implicitné vyjadrenie

$$C_X = \frac{C_1}{\left(1 + \frac{C_2}{C_X}\right)^M - 1}$$

$$M = \frac{\Delta Y_1 - Y_X}{\Delta Y_2 - Y_X}$$

Uvedená závislosť sa dá riešiť numericky Newtonovou iteráciou. Toto riešenie je ovšem značne zdĺhavé a preto je účelné použitie výpočtovej techniky. Pre navrhnutý program sú potrebné tieto vstupné údaje: C_1 , C_2 , ΔY_X , ΔY_1 a ΔY_2 . Výstupné údaje sú C_X a $s_{C_X}/C_X \cdot 100$ - t.j. relatívna chyba C_X .

Helena P r o k o p o v á , Centrální laboratoře, Geoindustria n.p., Praha : Tolerance pro hrubou kvantitativní spektrální analýzu geochemických vzorků

Atomová emisní spektrografie (AES) představuje co do objemu zpracovaných geochemických vzorků jeden z největších provozů nejen v rámci Centrálních laboratoří n.p. Geoindustria, nýbrž i celostátně. V roce 1979 dosáhl počet zanalyzovaných vzorků - na starším vybavení fy. Zeiss a s spd škálou-36.000 kusů, t.j. asi 400 000 stanovení.

Hlavní potíží je v požadování co nejnižších stanovitelných koncentrací, kde vadí nehomogeneity ve vzorcích a současné stanovování těžkých i netěžkých prvků, kde u posledních dochází k více než řadovým chybám. Za tohoto stavu je od letošního roku na všechna stanovení laboratoře AES striktně počítačově uplatňován doplněk směrnice č.9 z roku 1962 ČUG, který dovoluje toleranci + 100 % a -50 % z výsledku. Uvedené meze se používají na všechny prvky i všechny koncentrace.

U seriově zpracovaných vzorků je možno opakovat pouze 5 % z celého souboru a to 1x jako základní stanovení a 2x jako zašifrovanou vnitřní kontrolu. Při pečlivém sledování hrubých chyb (vyprsknutí vzorku z kráteru elektrody, nehomogenita a pod.) a za předpokladu lognormálního rozdělení chyb při analýze stopových prvků je možno použít ke stanovení nových tolerančních mezí statistický způsob vycházející z variačního rozpětí, např. podle Deana a Dixona. Byla použita závislost logaritmu průměrného variačního rozpětí na aritmetickém průměru logaritmů změřených koncentrací, která byla nahrazena regresní přímkou. Jako toleranční mez byl zvolen interval spolehlivosti - v případě olova pro pravděpodobnost 95 %. Výsledkem je tabulka uvádějící obsah prvku a jemu odpovídající maximální možný podíl nejvyšší koncentrace k nejnižší, což odpovídá při počítačové kontrole podílu základního měření k průměru ze 2 kontrolních měření.

U nejnižších stanovitelných koncentrací byla provedena empirická oprava na nehomogenitu vzorku, vycházející z pozorování základních a kontrolních měření v této koncentrační oblasti.

Výsledkem by měly být interní toleranční meze pro všechny prvky stanovované hrubou kvantitativní spektrální analýzou. Tím by byly automaticky vyloučeny těžko těžké prvky, pro které je užívání způsob nevhodný (byly by stanovovány jednoduchým mísením s vhodným puřem samostatně). Postup byl vyzkoušen na příkladu olova a ověřen na 720 případech základních a kontrolních měření.

Provozní a spektrální analýza geochemických vzorků by byla napříště posuzována z hlediska reálných kritérií, vycházejících z užívaného postupu, počtu opakování i vlastnosti prvků, jak to definice tolerančních mezí předpokládá.

Eduard P l š k o , Geologický ústav PFUK, Bratislava, Ján M e d v e d' , Geologický ústav SAV, Bratislava: Hodnotenie vplyvu chyby analytického postupu na rozloženie obsahov stopových prvkov v geologických materiáloch

Pri geochemickom sledovaní stopových prvkov v geologických materiáloch je dôležité ich rozloženie. K tomu je potrebné poznať priemernú hodnotu a rozptyl hodnôt. Tieto parametre sa vo viacerých prácach vypočítavajú zo vzťahov platných pre normálne rozloženie.

Vychádzajúc z viacerých publikovaných prác je možné rozloženie stopových prvkov v geologických materiáloch lepšie opísať rozložením lognormálnym a teda vypočítať vyššie uvedené parametre za použitia zákonitostí pre lognormálne rozloženie. Okrem toho každá z analyticky stanovených koncentrací v minerále alebo hornine tvoriaca jednotka v sledovanom súbore je tiež zaťažená určitou chybou merania, ktorú je taktiež možné s dostatočnou mierou zhody opísať logaritmicky normálnym rozložením. V literatúre dosiaľ publikované údaje o rozložení stopových prvkov zahrňujúce príslušné parametre (stredné hodnoty, rozptyl a pod.) tak reprezentujú výsledky zodpovedajúce konvolúcii rozloženia vlastných hodnôt koncentrací sledovaných stopových prvkov a rozloženia chyby použitej analytickej metódy. V práci sa podáva postup umožňujúci zohľadnenie chyby analytickej prístupu a zistenia vlastného rozloženia obsahov stopových prvkov. Navrhnutý postup sa aplikoval na sledovanie rozloženia vybraných stopových prvkov v ultrabazických horninách zo Spišsko-gemerského rudohoria sledovaných za použitia spektrochemickej analýzy. Na základe získaných výsledkov sa chyba spektrochemického stanovenia významne neprejavuje na hodnotách získaných štatistických parametrov opisujúcich sledované rozloženie.

Eduard P l š k o , Geologický ústav PFUK, Bratislava, Karol F l ó r i á n , Katedra chémie HF VŠT, Košice : Porovnanie spoľahlivosti rôznych spôsobov transformácie sčernenia

Po úvodnej časti venovanej základným otázkam fotografickej fotometrie sa pre ďalšie sledovanie vybrali dva najrozšírenejšie transformačné postupy a to zovšeobecnená P-transformácia podľa Kaisera a l-transformácia podľa Toróka, Zimmera a Réti. Pre oba transformačné postupy sa odvodili koeficienty prenosu chyby stanovenia sčernenia, strmosti a transformačnej konštanty na chybu zistenia hľadanej transformovanej veličiny. Zo zistených teoretických vzťahov vyplýva, že oba sledované transformačné postupy majú poskytovať výsledky zaťažené rovnakou chybou.

Na základe experimentálne zistených hodnôt sa stanovili príslušné transformačné konštanty, pričom pre P transformáciu sa použil nový výpočtový postup založený na vzťahoch korelačne-regresnej analýzy. Štatistické ohodnotenie zhody získaných hodnôt ΔY s filtrovou konštantou v celej oblasti sledovaných sčernení potvrdilo teoretický predpoklad rovnakej presnosti oboch transformačných postupov.

Eduard P l š k o , Geologický ústav PFUK ,
Bratislava: Problémy heterochromatickej fotometrie

V prípade merania sčernania pri odľahých vlnových dĺžkach nie je potrebné intenzity vyhodnocovať z dvoch osobitných kalibračných kriviek emulzie. Za účelom zaistenia zhody intenzitných stupníc a tým využitia už prv konštruovaných analytických kalibračných priamok je v takomto prípade potrebné použiť určitú normalizačnú podmienku. V praxi sa využíva postup založený na konštantnom konvenčne zvolenom sčernaní, pri ktorom sa umiesti priesečik daných kalibračných kriviek emulzie. Pri prechode od jedného typu emulzie ku emulzii iného typu môžu pri tomto spôsobe vzniknúť systematické chyby. Z uvedených dôvodov sa navrhuje využitie tabelovaných prechodových pravdepodobností pre vybrané čiary železa za základ normovania intenzitnej stupnice. Postup sa experimentálne overil a porovnal s postupom priesečiek, pričom sa získali pri novom postupe spoľahlivejšie výsledky. Využitie uvedeného postupu umožňuje racionalizáciu spektrochemických metód vyplývajúcu zo šetrenia merania viacerých čiar porovnávacích prvkov a z možnosti dlhodobého použitia analytických kalibračných kriviek.

Natalia P l i e š o v s k á , Katedra chémie HF VŠT, Košice : Spektrografické sledovanie technologicky významných nevodivých materiálov na báze MgO

Bola preštudovaná možnosť analytického stanovenia vedľajších a stopových prvkov v slinutej magnézii metódou emisnej atómovej spektrálnej analýzy. Ako vedľajšie prvky sa stanovili Al, Cd, Fe, Si a ako stopové B, Cr, Mn, V.

- Boli pripravené tri sady kalibračných vzoriek
- syntetické vzorky zo spektrálne čistých oxidov, obsahujúce aj stopové prvky;
 - syntetické vzorky zo spektrálne čistých oxidov, ktoré sa sliňovali s cieľom napodobiť fázové zloženie slinutej magnézie z prírodných surovín;
 - prírodné vzorky.

Štúdium vyparovacieho procesu umožnil zvoliť ako porovnávací prvok Pd.

Sledoval sa vplyv spektrochemicky aktívnych prímiesí na zjednotenie matrixefektu. Ako prímiesi sa použili florid a uhličitan lítny. Na základe vyhodnotenia normovaných vzťahových kriviek sa dalo usúdiť, že florid lítny poskytuje lepšie výsledky. Parametre kalibračných priamok nepotvrdili tento uzáver jednoznačne. Analýza konkrétnych vzoriek a overenie správnosti vypracovanej metódy dajú možnosť jednoznačne zvoliť ako spektrochemickú prísadu florid lítny, ktorý zjednotil spektrochemické chovanie vedľajších a stopových prvkov. Najviac pozoruhodným je ten fakt, že florid lítny kladne vplýval na chovanie hliníka.

Žofia R y b á r o v á , Katedra chémie VŠT, Košice: Termochemické reakcie v sústavách na báze MgO

V príspevku bolo poukázané na spôsoby, akými možno študovať chemické reakcie prebiehajúce v kráteri uhlikovej elektródy pri budení oblúkom jednosmerného prúdu o intenzite 6 A.

Najväčšia pozornosť bola venovaná termodynamickej analýze binárnych sústav kyslíčnik - grafit ako aj zmesi kyslíčnikov a grafitu. Diagramy ΔG vo funkcii teploty ukázali, ktoré predpokladané chemické reakcie splňajú termodynamickú podmienku samovolného priebehu. Predpokladané reakcie boli overované röntgen-štruktúrnou analýzou zbytku nachádzajúceho sa v anóde po rôznej dobe horenia oblúka. Bola identifikovaná prítomnosť niektorých karbidov.

Na záver boli porovnané vyparovacie krivky pre horčík, kremík, vápnik a hliník z binárnych sústav kyslíčnik - grafit a zo zmesi všetkých kyslíčnikov s grafitom počas 180 sekundového vyparovania. Rozdiely v priebehu vyparovacích kriviek boli vysvetlené jak termochemickými reakciami v kráteri uhlikovej elektródy, najmarkantnejšie u kremíka, tak aj rozdielnymi parametrami oblúkovej plazmy T, p_e v dôsledku jej rozdielného zloženia.

Karol F l ó r i á n , Katedra chémie HF VŠT, Košice, Karol Z i m m e r , Katedra anorganickej a analytickej chémie Univerzity L.Eötvösa, Budapešt : Spektrografické hodnotenie archeologických nálezov sklenených perál

Predmetom skúmania boli úlomky sklenených perál, objavené v hrobch pravdepodobne vandalského pôvodu z ranného obdobia sťahovania národov (III.-IV.st.). Cieľom práce bolo určenie a kvantitatívne stanovenie kovových prvkov, majúcich rozhodujúci význam z hľadiska farebnosti jednotlivých vzoriek.

Po orientačných analýzach sa určili pravdepodobné hlavné komponenty (matrix) a vedľajšie a stopové prvky, ktoré bolo nutné sledovať z hľadiska zadanej úlohy. Kvantitatívny spektrografický postup sa vypracoval za použitia metódy kalibračnej priamky, príslušné kalibračné vzorky sa pripravili zo spektrálne čistých oxidov, resp. karbonátov príslušných prvkov. Modelový matrix pripravil jednak na základe literárnych údajov, jednak na základe analýz niekoľkých vzoriek, uskutočnených termometrickou rýchloanalýzou na prístroji DITERMANAL. Modelové kalibračné vzorky a aj analyzované vzorky sa riedili s prísadou Li_2CO_3 + grafit, ako porovnávacie prvky sa použili Pd a Ga; správnosť voľby týchto sa overila štúdiom vyparovacích procesov.

Spracovanie výsledkov spektrografických analýz vyššiepopísaným spôsobom umožnilo definovanie prvkov, ma-

júcich výrazný podiel na farebnosti študovaných vzoriek skiel: Cu - vo forme Cu_2O - červené sfarbenie; vo forme CuO - modré, alebo zelené sfarbenie. Mn - fialové sfarbenie. Fe, Ti - čierne sfarbenie. Fe, Mn - hnedé sfarbenie. Zvláštnu úlohu hrá Sb, ktoré sa v danom období používalo ako výlučný prostriedok na zakaľovanie a opalizovanie bielych skiel. Ostatné prvky, ktorých obsah bol stanovený vo výraznejších koncentráciách, ako napr. Pb, Sn a čiastočne B, ako aj stopové prvky ako Ag, Cr, Co, Ni a V nemajú v súlade s literárnymi údajmi výraznejší farbiaci efekt a dostávali sa v danom období do skiel ako sprievodné prvky, pochádzajúce jednak z použitých surovín, a hlavne s najpravdepodobnejšej farbiacej prísady, ktorou boli trosky z metalurgickej výroby.

Na základe výsledkov analýz je možné v plnom súlade s literárnymi údajmi konštatovať, že v danom období sa prvky, hrajúce úlohu pri farbení skiel prakticky obmedzili na Cu, Mn, Fe, Sb a čiastočne Ti, Pb a Sn.

Milan M á t l, Geologický průzkum, Rýmařov:
Použití dvojitého oblouku pro stanovení geochemicky zajímavých prvků

Jako indikátory zrudnění může sloužit řada prvků, z nichž některé není možné rychlým a levným způsobem stanovit v rozsahu geochemického výskytu (např.: Cd, Bi, Sb, spektrograficky ale ani Zn, Ag, As apod.). Existuje řada metod, zaměřených na stanovení 1 - 2 prvků či na určitou osnovu, vedle toho i řada univerzálních metod, které se však vesměs vyznačují nízkou dokazatelností.

Ideální pracovní model:

1. Najít metodu skupinového stanovení s vysokou dokazatelností.
2. Nalézt kompromisní podmínky.
3. Eliminovat vliv osnovy.

Vyzkoušeli jsme z hlediska tohoto modelu metodu vypařování z kelímkové elektrody ve dvojitém oblouku.

Výsledky:

1. Metody je možné použít v mezích úprav pro současné stanovení stopových množství Tl, Pb, As, (Mo, W), Sb, Cd, Ge, Bi, Sn, Zn, Ag, In (pořadí podle vypařovacích křivek).
2. Geochemicky méně zajímavých prvků může být využito jako vztažných (uplatněno Tl, Ge, In).
3. S výjimkou Mo a W jsou meze detekce pod úrovní geochemického pozadí.
4. Nelze eliminovat extrémní rozdíly osnovy.
5. Protože je možné s dobrou přesností stanovit řadu prvků vedle sebe, je stanovení poměrně levné.

Pro praktické použití k analýze geochemických vzorků se vzorek mísí s gratem, sírou a sodou, lisuje do formy válcových tablet s kuželovým zakončením a vertikálním kanálkem, vkládá do kelímkové elektrody a exponuje ve stejnosměrn. oblouku (~18A, 220 V) s předexpozicí 20s.

Milan M á t l, Geologický průzkum, Rýmařov:
Problémy přímého stanovení málo těkavých prvků v horninách

Příspěvek se zabývá simultánním stanovením těch prvků, které mohou sloužit jako geochemické indikátory a nestačí se za běžných podmínek emisní spektrální analýzy obloukem vypařit z elektrody během prvních desítek sekund, případně není technicky možné vypařit je ve dvojitým oblouku v sulfidačním prostředí.

Analýza neupravovaného práškového materiálu z vývrtu grafitové elektrody je základem tzv. semikvantitativní analýzy pro metalometrii někdy i kvalitativní analýzy. Tyto jednoduché metody mají značné nevýhody, které do značné míry odstraňuje navržený postup současného stanovení Ni, Co, Cu, Be, Ba a podobných prvků v horninových vzorcích pro litogeochemickou prospekci. Vzorek + přísada ($\text{C}:\text{CaO}:\text{Na}_2\text{CO}_3 = 10:5:2$) v poměru 1:3 se pění do grafitové elektrody s cylindrickým vývrtem ($\phi=45\text{mm}$, $h=1,5\text{mm}$) a tenkou stěnou, exponuje se střídavým obloukem při 12A. Srovnávací prvky: Pd a Lu. Protože je stanovováno i Ba, byl nutný kompromis (záměna Ba v pufru za Ca).

Výhody uspořádání:

1. mělký tenkostěnný vývrt zajišťuje úplné spálení vzorku,
2. přídavek Na^+ a CO_3^{2-} eliminuje do značné míry rozdíly v obsahu alkálií a uhličitánů ve vzorcích,
3. uhlík je vodivé ředidlo a Ca jako stabilizátor teploty oblouku potlačují značně nereprodukovatelnou frakční destilaci,
4. použití dvou rozdílných referentních prvků (Pd, Lu) umožňuje současné stanovení středně těkavých i vysloveně netěkavých prvků.

Nevýhodou je menší dokazatelnost (asi poloviční ve srovnání s přísadou C 1 : 1).

Juliana R í š o v á, Katedra analytické chemie
CHTF SVŠT, Bratislava, Vladimír S t r e š k o, Geologický
ústav PF UK, Bratislava : Štúdium obsahov Mn a Zn v plodoch a listoch ovocných stromov

Etylénbisditiokarbaminan manganatozinočnatý (Dithan M-45 a Novozír MN-80) sa používa ako fungicídny prostriedok na ochranu rastlín. Práca je venovaná vypracovaniu analytického postupu metódou AAS na štúdium zmeny obsahov Mn a Zn v plodoch a listoch jabloní po ošetrení stromov menovanými fungicídmi. Mn a Zn sa stanovili po predošlej dehydratácii (80°C) a mineralizácii rastlinného materiálu zmesou $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$. Meranie oboch prvkov v získaných roz-

tokoch bolo vykonané na atómovom absorpčnom spektrometri Perkin-Elmer model 372. Ako absorpčné prostredie bol použitý oxidačný plameň acetylén - vzduch. Správnosť navrhnutého analytického postupu bola overená prídavkom štandardných roztokov mangánu a zinku do vzorky pred mineralizáciou. Dosiadnutá presnosť stanovenia, vyjadrená relatívnymi štandardnými odchýlkami, pre sledované prvky bola nasledovná: v listoch - Mn 7,1 %, Zn 7,3 %; v plodoch Mn-8,9 %, Zn-10,6 %.

Milan M á t l , Geologický průzkum, Rýmařov:
Možnosti kontaminace při úpravě vzorků

Sdělení se zabývá prvními výsledky při hledání zdrojů kontaminací vzorků hornin strojními součástkami. V úvahu přicházejí součásti různých typů drtičů, mlýnů (v zásadě buď z achátu, oceli či slinitých karbidů) a prosévacích zařízení (ocel, bronz či organické polymery). Kvantitativně je možné kontaminaci posoudit buď přímo (použitím zkušebních materiálů a jejich analýzou v jednotlivých stupních procesu) nebo nepřímo (sledováním úbytku hmoty součástek na určité množství zpracovaných vzorků).

Dodatečná revize výsledků kontaminovaných vzorků není obecně proveditelná, jedinou dobrou cestou je správná volba zařízení pro zpracování vzorků.

Alena Š p a č k o v á , Ústřední ústav geologický, Praha: Zkušenosti z pobytu v laboratořích SOM Bagdad

V přednášce byla popsána organizace práce a zařazení laboratoří ve State Organisation for Minerals, zejména pak spektrální laboratoře. Bylo zmíněno její přístrojové vybavení (vesměs Jarrell-Ash) i používaná metodika pro spektrální skupinové stanovení stopových prvků v půdách a vápencích, kde bylo stanovováno cca 25 prvků. Pufrační příměsí byl práškový grafit, referenčními prvky europium (pro Ba a Sr) a palladium (pro ostatní prvky). Při svém pobytu v Bagdadu autorka provedla základní ověřovací pokusy pro stanovení stopových prvků v naftě pomocí rotační grafitové elektrody.

V druhé části přednášky byly předvedeny záběry obecně ilustrující prostředí Iráku i nejbližších dalších zemí.

Jiří T o m a n , Geologický průzkum, n.p.
Ostrava, závod Brno: Instrumentace pro atomovou emisní spektrometrii (AES) nevodivých materiálů. Poznámky k současnému stavu

Jako důsledek intenzivního vývoje nových budících zdrojů pro spektrochemickou analýzu (plazmových výbojů, stabilizovaných oblouků ap.) lze pozorovat v posledních letech opět zvýšený zájem o AES. Tento se projevuje

zvl. v oblasti analýz nevodivých materiálů různorodého složení (geochemie, agrochemie, studium znečišťování prostředí atd.), kde rostou požadavky na počet a kvalitu prováděných stanovení a požadavky na multielementární analýzu.

Některým specifickým vlastnostem nových budících zdrojů (stabilitě, prostorové nehomogenitě, dynamického rozsahu) však nejsou přizpůsobeny ostatní části instrumentace: u vlastních zdrojů odběr vzorku a jeho převod do budícího prostředí a dále přenos a zpracování záření.

V části instrumentace pro zpracování záření se jako důsledek rostoucích nároků na analytická stanovení projevuje stále častěji snaha aplikovat i pro analýzu nevodivých a různorodých materiálů fotoelektrické spektrální přístroje.

Rozdíly mezi instrumentací, zvl. vlastními spektrometry, používanými pro účely kontrolních analýz a spektrometry upravenými s ohledem na specifické vlastnosti používaných budících zdrojů jsou demonstrovány na omezení vlivu rozptylu záření velmi intenzivních čar Mg a Ca v ICP výboji vhodnou sestavou a úpravami spektrometru. Mezi tyto úpravy patří i použití nově vyvinutých interferenčních filtrů s reflexí v úzké spektrální oblasti rušivých čar a použití selektivních (rezonančních) absorpčních cel.

Vedle snížení rozptylu světla ve spektrometru jsou pro analýzu nevodivých materiálů proměnného složení požadovány možnosti korekce na vliv proměnného reálného pozadí ve spektru a neodstranitelného podílu rozptylu záření. Je poukázáno na rozdílné možnosti korekce na pozadí přímým měřením různými technikami s ohledem na charakter šumu a omezení, která odtud plynou pro použití programovatelných monochromátorů.

Závěrem jsou uvedeny některé možnosti, které mohou poskytnout nové detekční systémy založené na principech televizní techniky a integrovaných polovodičových detektorů.

Marta D i v é k y o v á , Výskumný a vývojový ústav sklársky, Trenčín: Informatívny prehľad využitia emisného kvantometra fy ARL 33 000 LA s ICP pri analýzach skla a sklárskych surovín

Přístroj je konstruovaný na kvapalné vzorky, nosným plynem je argon, vzorka se privádza formou aerosolu cez peristaltickú pumpičku. Přístroj bol dodaný s generátorom s pevne nastaveným výkonom 1,25kW, počítačom PDP 11/08 (16k pamäť) a terminalom Teletype ARL 500 (vlastný výrobok fyARL). Zadávanie vstupných dát sa robí jednak cez terminal, jednak cez programovú kartu. Přístroj má výstup aj cez DVM, aj cez minitlačiareň. Je postavený na 24 prvkov. Pre stanovenie Na a K sú zabudované svetlovody. Signál od plazmy je nimi vedený cez interferenčné filtre priamo k fotonásobiču.

Analyzovaný materiál je sklo, sklárske suroviny. Žiaromateriál a rôzne odpadné suroviny, ktoré môžu nájsť uplatnenie v sklárskom priemysle. Referenčné materiály sú

vlastné štandardy, alebo sa na kalibráciu používajú syntetické roztoky. Príprava vzoriek sa robí tromi spôsobmi:

- 1) odkurovanie so zmesou kyselín HF a HClO_4 resp. H_2SO_4 .
- 2) tavenie s $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$.
- 3) tavenie s Na_2CO_3 .

Chyba stanovenia jednotlivých kysličníkov drem $\text{SiO}_2, \text{Na}_2\text{O}$ a K_2O vyhovuje požiadavkám.

Dosiaľ je nevyriešený problém analýzy olovnatého skla, ktorého približné zloženie je 56% SiO_2 , 30% PbO , 7% Na_2O a 7% K_2O .

Erika K r a k o v s k á , Katedra chémie HF
VŠT Košice: Štúdium možnosti využitia rotačného disku pri budení oblúkom striedavého prúdu

Jednou z možností kontinuálneho prívodu vzorky do plazmy pri emisnej roztokovej spektrálnej analýze je metóda rotačnej elektródy. V spojení s budením oblúkom striedavého prúdu sa javí ako eventuelne vhodná pre spektrálnu analýzu roztokov.

Sledovali sa 2 typy rotačných elektród SU 472 a SU 401, pričom sa analyzoval modelový roztok 9 prvkov, ktoré boli vybrané na základe rozboru po mineralizácii atmosferického aerosolu membránových filtrov.

Pracovali sa s prediskrenými a neprediskrenými elektródami bez a za prídavku 0,5 M sodíka. Vyparovacie krivky potvrdili vhodnosť Pd ako porovnávacieho prvku a umožnili stanoviť expozičný čas.

Pomer intenzity spektrálnej čiary k intenzite pozadia potvrdil vhodnosť použitia Na len pre olovo, u Zn a Co došlo dokonca k zhoršeniu tohoto pomeru. Takisto použitie elektród Su 472 dáva nižšiu hodnotu pomeru intenzity spektrálnej čiary k intenzite pozadia.

Ovšem pri porovnaní parametra s Δy - prvotného z hľadiska analytika, pre dve rovnaké analytické a porovnávacie čiary o niečo lepšie výsledky poskytujú prediskrené elektródy bez ohľadu na to, o ktorý typ elektród ide.

Ladislav K o l l e r , Katedra chémie HF VŠT,
Košice: Roztoková spektrálna analýza s priamym vprašovaním vzorky

Spôsob uvádzania kvapalných vzoriek do plazmy je jedným z najdôležitejších problémov roztokovej spektrálnej analýzy. V práci sa sledovali možnosti analytického využitia kontinuálneho priameho vprašovania roztokov do plazmy cez spodnú prevrtnanú uhlíkovú elektródu. Na budenie vzoriek sa použil oblúk striedavého prúdu a spektrá sa registrovali pomocou mriežkového spektrografa na fotografickú dosku. Sledovali sa spektrálne čiary Al, Cr, Cu, Hg, In a Pd. Stanovil sa optimálny prietok vzduchu pre pneumatikový rozprašovač a množstvo rozprašeného roztoku za časovú jednotku. Študoval sa vplyv vzdialenosti elektród, intenzity budia-

ceho prúdu, veľkosti otvoru medzizobrazovacej clony a koncentrácie rôznych prídavných prvkov (Cs, K, Na, Li, Ca, Mg, Zn) na intenzitu spektrálnych čiar sledovaných prvkov. Preverila sa možnosť využitia argónu na rozprašovanie roztokov namiesto vzduchu, ale nezískali sa uspokojivé výsledky.

Na základe výsledkov optimalizácie sa vypracovala analytická metóda. Stanovili sa parametre analytických kalibračných priamok a hodnoty hranice dôkazu jednotlivých prvkov pre vzorky s prídavkom Li o koncentrácii $0,5 \text{ mol l}^{-1}$ a pre vzorky s prídavkom Na o koncentrácii $0,5 \text{ mol l}^{-1}$. Vplyv prídavku Na a prídavku Li na výkonnosť analytickej metódy nie je významne rozdielny. Vypracovaná metóda sa porovnávala s metódou kapilárnych elektród. Získané hodnoty relatívnej presnosti stanovenia sú síce menej výhodné, ale hodnoty hraníc dôkazu sú výrazne výhodnejšie ako v prípade metódy kapilárnych elektród.

Anton L a v r i n , ÚVT VŠT, Košice: Metódy a programové prostriedky pre spracovanie experimentálnych meraní

Spracovanie experimentálnych meraní na prostriedkoch výpočtovej techniky je v konečnom dôsledku závislé na programovom vybavení použitej výpočtovej techniky.

Vypracovanie programových prostriedkov na spracovanie experimentov je podmienené základným cieľom experimentu: Vypracovanie matematického modelu skúmaného objektu. Programy musia z hľadiska užívateľa predstavovať ucelený, dostatočne všeobecný systém, ktorý je:

- pozitívny pre široký okruh problémov
- otvorený pre nové programové segmenty
- jednoduchý čo do obsluhy
- flexibilný pre rôzne spracovateľské postupy
- vybavený grafickými výstupmi
- konverzačný a pod.

V príspevku sa popisujú základne princípy a prístupy vyššie spomínaného programového vybavenia pre experimentálne meranie.

Postupne je rozobraný prechod od OFF LINE k ON LINE spracovaniu. Diskutujú sa problémy "zrozumiteľnosti" komunikácie medzi výskumnými pracovníkmi a programátormi.

Metodicky sa postup spracovania experimentu rozdeľuje do 3. etáp:

- I. etapa - plánovanie experimentu
- II. etapa - predspracovanie exp. meraní
- III. etapa - vlastné spracovanie - štruktúra matematického modelu a odhad jeho parametrov

V závere sa diskutovali jednotlivé komponenty programového systému so zameraním predovšetkým na II. etapu spracovania experimentov. Pri tom sa vychádzalo z predpokladu, že experimentálne merania predstavujú hodnoty náhodných procesov.

Ivan S l o t a , Anton L a v r i n , ÚVT VŠT,
 Košice: Prostriedky výpočtovej techniky

Narastajúca zložitost problémov výskumu a vývoja, potreba aplikácie matematických metód a analýzy dát v reálnom čase získaných meraním, ako aj odstránenie pomalejšej rutínnej ručnej práce si stále viacej vyžaduje využívanie prostriedkov výpočtovej techniky. Jej súčasný stupeň rozvoja tento trend podporuje.

V súčasnosti ešte najbežnejší spôsob použitia výpočtového systému je dávkové spracovávanie dát, ktoré sa získajú meraním na skúmanom objekte. Meranie sa vykoná s manuálnym záznamom a následnou manuálnou prípravou dát na spracovanie, alebo sa používa meracia ústredňa. Priebeh experimentov na objekte je riadený manuálne.

Doplnenie počítačového systému o jednotku styku so skúmaným objektom umožňuje automatizovať snímanie a zhromažďovanie meraných hodnôt, ich priebežné spracovávanie a automatizovať riadenie priebehu experimentov a trvale monitorovať skúmaný objekt.

V prednesenom príspevku boli popísané jednotlivé komponenty takého počítačového systému, krátko charakterizované vzťahy medzi nimi a stručne vysvetlená problematika prenosu dát medzi skúmaným objektom a počítačovým systémom.

Ján G á l , Anton L a v r i n , ÚVT VŠT,
 Košice: Tvorba matematických modelov

Príspevok informuje o tvorbe a použití analytických matematických modelov javov z oblasti prírodovedných a technických disciplín.

V prvej časti je uvedený všeobecný postup modelovania pozostávajúci zo zostavenia modelu, ktoré spočíva vo formalizovanom opise modelovaných javov, z tvorby algoritmu modelu a overenia modelu. V popise zostavovania modelu je napísaný postup zostavovania matematických rovníc (bilančné rovnice, stavové rovnice, fonomenologické rovnice), význam a druhy zjednodušujúcich predpokladov a príklad zložitejšieho objektu výskumu s rozpisom elementárnych procesov. Stručne je venovaná pozornosť algoritmu a overovaniu modelu.

Ďalšia časť referátu je venovaná úlohe samočinného počítača a možnostiam, ktoré z jeho použitia vyplývajú.

Nakoniec sú spomenuté ďalšie prostriedky používané pri matematickom modelovaní (metódy numerickej matematiky, dekompozičné modely, simulačné jazyky) a uvedené príklady.

Odborná skupina atomové absorpční a plamenové spektroskopie

6. pracovní seminář se konal ve dnech 4.-8. května 1980 ve Valticích. Seminář byl uspořádán ve spolupráci se závodní pobočkou ČVTS při UJEP Brno. Seminář měl z části charakter školení. Hlavní přednášky měly charakter přehledných (souhrnných) referátů k určité problematice; na ně pak navazovaly kratší referáty aplikativního charakteru, týkající se téže nebo podobné problematiky. V rámci semináře proběhla panelová diskuze na téma "Racionální využití AAS při řešení analytických problémů ve výzkumu a výrobě" a setkání s představiteli n.p. Elektrokarbon Topolčany spojené s velmi živou a podnětnou besedou a diskuzí k problematice vývoje a výroby tužemských grafitových atomizátorů pro AAS

Byly předneseny přednášky:

Josef M u s i l , ÚÚG Praha: Současný stav a trendy vývoje AAS

Rozbor počtu a tematiky publikací za poslední léta ukazuje, že bylo dosaženo ustálené publikační aktivity. V poslední době roste počet prací věnovaných ICP; v rámci vlastní AAS patří k nejfrekventovanějším technika generování hydridů, kdežto podíl prací věnovaných ETA prošel patrně již maximem.

Na poli přístrojové techniky je vývoj v posledních dvou letech charakterizován masovým uplatněním mikroprocesorů; lze očekávat pokračování tohoto trendu směrem k přístrojům s mikrocomputerem. V oblasti Zeemanovské AAS se objevují aplikace modulovaného magnetického pole. Vícekanálová AAS - pokud je vůbec perspektivní - bude zřejmě vyžadovat zcela nový přístup pokud jde o optiku (např. "echelle polychromátor") i zpracování signálu. - V přístrojové technice pro ETA se objevují další typy kovových atomizátorů, dále pokračuje vývoj impregnačních technik u grafitových květ a rozšiřují se aplikace anisotropního grafitu ("pyrografitu"). Je patrná snaha ovládnout funkci vstupu zvýšením rychlosti ohřevu. - Na poli přístrojové techniky pro ICP stojíme u nástupu 3. generace přístrojů, charakterizovaných řešením korekce na pozadí cestou programovatelných monochromátorů a zavedení lokálního scanu v okolí analytické čáry.

V oblasti teorie se rozvíjejí metody výpočtu složení plynné fáze v atomizátorech, dále se studuje distribuce atomů v plameni a při studiu mechanismů ETA se začíná používat poznatků a postupů DTA. Významné je teoretické studium šumu a přesnosti výsledků v AAS.

V oblasti analytických aplikací se rychle rozvíjí technika generování hydridů a ETA. Vedle tradičního

využití AAS se začíná metoda uplatňovat v roli detektoru po chromatografickém dělení. Přibývá také stanovení jednotlivých forem výskytu prvku (speciation). V posledních letech je AAS velmi rychle akceptována v oblasti analytické normalizace, zřejmě díky možnosti nezávislé kalibrace bez použití referenčních materiálů.

Ivan N o v o t n ý , Katedra analytické chemie
PF UJEP, Brno: Mechanismy atomizace v plameni a ETA

Mez stanovitelnosti je principiálně nižší u bezplamenové atomizace i když se dají najít případy, kdy tomu tak není. Tematem přednášky je shrnutí předností a nedostatků obou způsobů atomizace na základě rozboru a srovnání procesů atomizace. Srovnávání je prezentováno na souboru teoretických a experimentálních dat, v závěru jsou rozebrány pochody při plamenové a bezplamenové stanovení ceru. Jedním ze závěrů je, že plamenová technika je stále důležitou analytickou metodou a na bezplamenovou atomizaci v grafitové kyvetě nelze hledět s přehnaným optimizmem.

Srovnávání je rozděleno podle procesu tvorby volných atomů:

- 1) vlastnosti atomizátoru: rozdělení teplot a distribuce částic jako funkce času a prostoru, vliv průtokové rychlosti na distribuci částic, rovnovážnost a nerovnovážnost pochodů
- 2) fyzikální procesy: difuze stěnami, difuze do plamene, střední rychlost a střední volná dráha, mechanismy vysušení, vypaření a kondenzace částic, vliv velikosti částic na rychlost vypařování, střední doba života volných atomů v atomizačním mediu, interference při vypařování
- 3) chemické procesy:
 - a) vliv atomizačního media: proměnlivá koncentrace uhlíku a různých radikálů v závislosti na čase, vliv inertního plynu složení produktů hoření plamene v závislosti na teplotě a poměru okysličovačla k palivu, disociační rovnováhy
 - b) vliv komponent matrice: sloučeniny s grafitem, intermetalické sloučeniny, sloučeniny s kyslíkem a halogenidy.

Václav S y c h r a , Robert H l a v á č ,
VŠCHT Praha: Problematika stanovení některých nekovů metodami atomové (molekulové) absorpční a emisní spektrometrie

Přehledný referát věnovaný možnostem využití atomové absorpční spektrometrie (AAS), atomové emisní spektrometrie (s excitací v plasmových zdrojích - ICP, MIP), molekulové emisní spektrometrie (včetně metody MECA) a molekulové absorpční spektrometrie (vzorek v plynné fázi) pro stanovení nekovů. Jednotlivé metody byly hodnoceny zejména

z hlediska potřebných úprav běžné komerční instrumentace pro AAS, specifičnosti a pracnosti.

V první části referátu byla věnována pozornost nepřímým stanovením nekovů AAS. Ve druhé části byly pak podrobně diskutovány možnosti přímého stanovení nekovů jak ve vakuové oblasti spektra (na hlavních rezonančních čarách), tak i v normální uv-oblasti (ev. viditelné oblasti) spektra s použitím nerezonančních přechodů z metastabilních stavů atomu. Hlavní pozornost byla věnována stanovení fosforu, síry, jódu a vzácných plynů. V závěru referátu byla diskutována perspektiva jednotlivých metod z hlediska jejich uplatnění v analytické praxi.

Jiřina K o r e č k o v á , ÚÚG Praha: Faktory ovlivňující zdárné využití ETA

Zdárné využití ETA může být ovlivněno mnoha faktory, jako např. technikou správného pipetování, zapojením automatizace, čistotou používaných chemikálií. Mezi nejzávažnější však patří rušivé vlivy, které z hlediska analytika, má-li vypracovat metodu stanovení stopových množství některého prvku, mohou silně ovlivnit správnost, přesnost a citlivost stanovení.

Základem termického zpracování vzorku je správná volba teplotního programu, který je třeba určovat vždy v přítomnosti matrice. Případné rušivé vlivy ve fázi termického rozkladu i úspěšnost zásahu při jejich eliminaci lze pozorovat při proměřování tzv. křivky rozkladu.

Ve fázi vypařování, které je popsáno funkcí vstupu analytu do plynné fázi, se vliv interferentu může projevit změnou frekvenčního faktoru, což zpravidla vede k teplotnímu posunu maxima měřeného signálu, nebo změnou aktivační energie, což se projeví změnou teploty objevení signálu analytu.

Při sledování rušivých vlivů v plynné fázi jsou nejzávažnější disociační interference. Jejich velikost je dána pevností vazeb příslušných sloučenin analytu a interferentu nejčastěji s Cl, S, O. K odstranění lze užít přídatku prvku, který se vypařuje současně s analytem, avšak tvoří pevnější vazbu s rušivou složkou než analyt. Rovněž vhodná úprava povrchu grafitové kyvetky může snížit některé rušivé vlivy a navíc v mnoha případech zlepšit reprodukovatelnost měření a zvýšit citlivost stanovení.

Ke zvýšení citlivosti stanovení dochází u některých prvků zvýšením rychlosti ohřevu kyvetky, např. zapojením kapacitního zdroje.

Bohumil D o č e k a l, VÚČCH, n.p. Lachema,
Brno: Problematika stanovení rtuti AAS

V přednášce byl souhrnně uveden přehled metodik stanovení Hg AAS s udáním jejich vhodnosti použití vzhledem k typu analyzovaných materiálů a možným interferencím.

Pro značnou toxicitu Hg a jejích sloučenin je v současné době významné především stanovení stopových množství rtuti (na úrovni koncentrací ppb i nižší) hlavně v souvislosti se životním prostředím, jeho ochranou a kontrolou. Metoda AAS je jednou z nejužívanějších analytických metod stanovení Hg pro svou selektivitu, citlivost, relativní jednoduchost a rychlost provedení analýzy a popř. přístrojovou nenáročnost. Ve stopové analýze se užívá bezplamenové techniky. Tzv. metoda studené páry je založena na význačné těkavosti elementární Hg, běžné laboratorní teploty. Podle způsobu přípravy par atomů Hg je možné rozdělit metody do tří skupin. Do první skupiny patří techniky, při nichž se měří plynné vzorky (Hg ve formě par nebo ve formě těkavých sloučenin) buď přímo nebo po předběžné úpravě. Do druhé skupiny se řadí techniky využívající k uvolnění termického rozkladu buď v inertní (pyrolyza) nebo oxidační atmosféře (spalování). Při těchto technikách se uplatňují interference v plynné fázi rozkladnými zplodinami (zvláště při analýze organických popř. sulfidických materiálů). Interference se eliminují buď použitím kompenzátorů nebo separačních postupů (amalgační a jiné sorpční techniky). Do této skupiny je možné přiřadit i techniku užívající ETA (pyrolyzátor je zároveň měrnou květou). Užítí ETA je však komplikováno nestabilitou některých sloučenin Hg a tedy ztrátami během termického zpracování (včetně odpařování roztoku). Potlačení ztrát je v mnoha případech dosaženo modifikací matrice roztoku. Třetí skupinu tvoří techniky uvolňující Hg z roztoků redukcí s provzdušňováním. Tento způsob bývá však často spojen se složitou a obtížnou přípravou roztoků vzorků před vlastní analýzou. Výběr kombinace prostředí a redukčního činidla umožňuje stanovení organicky a anorganicky vázané rtuti.

V souvislosti s analýzou roztoků se užívá i různých separačních a nabohacovacích postupů (redukce s provzdušněním, amalgamace, extrakce, koprecipitace sorpce na měnicích iontů).

Při výběru vhodné techniky je třeba brát v úvahu druh analyzovaného vzorku vzhledem k možným interferencím. Přitom je třeba v konkrétních případech ověřit vhodnost a správnost zvolené techniky.

Jiří T o m a n , Geologický průzkum n.p.Ostrava, závod Brno: Buzení spekter v indukčně vázaném plazmatu (ICP) a možnosti analytického využití

Úvodem je podán stručný přehled vývoje indukčně vázaného radiofrekvenčního výboje od počátečních prací ve 40. letech k současným analytickým aplikacím.

V další části jsou stručně probrány základní otázky vzniku indukčně vázaného plazmatu analytického tvaru, jeho stabilizace, příkonu energie ze zdrojů v.f. a vnášení vzorků jak kapalných a plynných, tak pevných. Jednotlivé zóny výboje uplatňující se na rozdělení spek-

trálních intenzit jsou ukázány názorně na fotografiích ICP výboje za různých podmínek zavádění vzorků. Specifické vlastnosti ICP výboje jsou vysvětlovány způsoby zavádění a transportu vzorku výbojem a excitačním mechanismem, ve kterém se významně uplatňují metastabilní stavy argonu. Jsou uvedeny některé rozdíly mezi různými uspořádáním toků a druhy použitých plynů (Ar/Ar a Ar/N₂ plazma) a jejich specifické vlastnosti při praktické analýze. Pro Ar/Ar plazma jsou uvedeny experimentální výsledky, které ukazují vliv hlavních pracovních parametrů: příkonu, průtoku nosného a plazmového plynu a způsobu přenosu záření do spektrální aparatury na analytické vlastnosti systému: spektrální intenzity a matrix efekty.

V části věnované instrumentaci jsou stručně popsány typy používaných zdrojů v.f. energie. Zvláštní pozornost je věnována způsobům vnášení vzorků do výboje, zvl. rozmlžování roztoků a transportu argonsolu jako nejslabšímu článku současné instrumentace.

Optimalizované ICP spektrometry umožňují získávat velká množství měření, jejichž další zpracování umožňuje technika hromadného zpracování dat, zpravidla malé a střední počítače, které plní i kontrolní a řídicí funkce ve spojení se spektrometrem, zdrojem s vzorkovacím zařízením mohou poskytnout systém vysokého stupně automatizace koncové analytické operace a přenosu dat k dalšímu zpracování.

Na praktických příkladech radiačních interferencí jsou ukázány možnosti a omezení výpočetní techniky pro korekci analytických výsledků. Ukázány jsou také možnosti a problémy spektroskopického monitorování stability analytického systému a použití vnitřního standardu.

Zdeněk S l o v á k, VÚČCH n.p. Lachema, Brno:
Analýza pevných vzorků pomocí AAS

V přednášce je podán přehled možností přímé analýzy pevných vzorků metodami AAS, zejména při využití ETA. Během prakticky každého rozboru při atomové absorpční spektrofotometrii prochází analyt stadiem pevné fáze, takže není pochyb o proveditelnosti přímých stanovení obsahu nečistot v pevných vzorcích. Rozhodující je forma, v níž se vzorek nachází (chem. složení matrice, zrnění, homogenita) a způsob dávkování do atomizátoru.

Plamenové atomizátory nejsou pro analýzu pevných látek obecně vhodné. Aby během krátkého pobytu částic v plameni došlo k účinné atomizaci, je nezbytné, aby jejich velikost byla řádově okolo 1 μm, což klade velké nároky na přípravu vzorku. Osvědčilo se dávkování jemných suspenzí nasávaním do obvyklých zmlžovačů za průběžného míchání. Takřka nepřekonatelné problémy jsou spojeny s kalibrací (vliv matrice a velikosti částic).

Sovětská autoři (Lvov, Beljajev, Kackov aj.) se podrobně zabývali stanovením stopových nečistot v pevných

vzorcích v uzavřených grafitových nádobkách s difuzí volných atomů rozžhavenými stěnami. Popsané postupy se vyznačují vysokou citlivostí (zpracovávají se navážky 10-100 mg vzorku), vyhovující reprodukovatelností ($\pm 10 - 20 \%$) a jsou podle autorů prosty vlivu matrice při vyhodnocování ploch absorpčních signálů (konstantní střední doba pobytu volných atomů v měrném prostoru v důsledku zpoždění fáze měření absorpce difundovanými atomy oproti fázi nárůstu teploty při zahřívání grafitové nádoby). B.V. Lvov považuje tyto metody za perspektivní pro přímé rozbory pevných vzorků. Nevýhodou je poněkud pracná příprava nádobek s naváženým vzorkem.

Z praktického hlediska je důležité ověřit vhodnost běžných komerčních zařízení pro ETA pro analýzu pevných vzorků. Vlastními pokusy (HGA-74) byla ověřena možnost dávkování jemných suspenzí selektivních sorbentů a čistých chemikálií (Al_2O_3). V prvním případě je snadná příprava identických standardních vzorků.

Vcelku lze přímou analýzu pevných vzorků metodami AAS doporučit v případech, kdy příprava roztoku vzorku je obtížná a zdlouhavá.

Jiří D ě d i n a , Fyziologický ústav ČSAV,
Praha: Uplatnění metod generování hydridů a jiných těkavých sloučenin v AAS

Metody generování hydridů se v AAS používá pro stanovení As, Se, Sb, Te, Bi, Sn, Pb a Ge. Generování a atomizace hydridů jsou dva zcela nezávislé kroky. Proto lze kombinovat jakýkoliv způsob generování s jakýmkoliv způsobem atomizace.

Metody generování jsou buď kontinuální, nebo píkové. Kontinuální metody jsou založené na kontinuálním přívodu vzorku i redukčního činidla do reakční nádoby. Tok hydridu do atomizátoru je proto konstantní a tvar signálu je stejný jako u klasických metod zmlžování do plamene. U píkových metod je tok hydridu časově závislý. Lze použít buď průběžného uspořádání, kdy vznikající hydrid odchází okamžitě k atomizaci, nebo kolekce hydridu pod tlakem či vymrazováním. Výhodou kontinuálních metod je efektivní eliminace kontaminace redukčního činidla a možnost úplné automatizace. Píkové metody jsou pracnější, náchylnější k rušivým vlivům, ale jejich nároky na aparaturu jsou podstatně akromnější.

K atomizaci se používá difusních plamenů, vyhřívaných kyvet (křemenných či grafitových) a studeného H_2/O_2 plamene vedeného v nevyhříváné křemenné kyvetě. Nevýhody difusních plamenů, tj. absorpce (zvláště v oblasti pod 200 nm) a velké zředění složkami plamene, se neprojevují ve vyhřívaných kyvetách, které jsou ale náchylnější k rušivým vlivům, protože k atomizaci u nich dochází na snadno zranitelném povrchu. Třetí způsob atomizace - H_2/O_2 plamen v nevyhříváné kyvetě - zachovává přednosti a přitom eliminuje nevýhody atomizace ve vyhříváných kyvetách.

Mechanismy ani eliminace interferencí nejsou doposud uspokojivě prozkoumány. Kromě spektrálních interferencí, které nejsou u metod generování hydridů problémem, přicházejí v úvahu interference v kapalně fázi (tj. změny v rychlosti a účinnosti konverze analytu na hydrid) a v plynné fázi (tj. ztráty plynného hydridu na cestě k atomizaci, snížení účinnosti atomizace a kondenzace volných atomů analytu v optické cestě spektrofotometru). Interferencím v kapalně fázi lze do značné míry předejít volbou vhodné metody generování - nejvýhodnější jsou kontinuální metody - a volbou vhodného prostředí k redukci. K interferencím v plynné fázi je nejméně citlivá atomizace ve studeném H_2/O_2 plameni v nevyhříváné kyvetě.

Metody generování hydridů jsou méně náchylné k rušivým vlivům a mají lepší meze postřehu než klasické metody stanovení v ETA. Pro tyto výhody lze očekávat, že metody dávkování analytu v plynné fázi budou aplikovány i na prvky, které netvoří těkavé hydridy. Pro tyto účely jsou perspektivní těkavé cheláty, které nalézají využití pro stanovení mnoha kovových prvků plynovou chromatografií.

František B e k , Stavební geologie, Praha:
Použití ETA pro stanovení některých kovů ve srážkových vodách a pramenech

Byla věnována pozornost možnostem přímého stanovení prvků obsažených ve vodách v rozmezí koncentrací p p b , jejichž stanovení jednak předpisuje ČSN 830611 - pitná voda, jednak jsou důležité z hlediska geochemické prospekce. Bylo ukázáno na výhody (odpadá převádění vzorku do roztoku a nabohacování) i nevýhody (různorodost a složitost matrice vzorku, výskyt koloidů a komplexů) přímého stanovení pomocí ETA a posouzeny obecné zásady teplotního zpracování vzorku vody.

Hlavní pozornost byla věnována metodikám stanovení V, As, Cu, Al, Fe, Mn. Byly uvedeny optimální programy teplotního zpracování vzorků, meze postřehu a hlavní rušivé vlivy z hlediska průměrného chemického složení povrchových i podzemních vod. V případě vanadu bylo poukázáno na vliv tvorby karbidu na grafitové podložce a doporučen pyrolytický grafit. Při stanovení arsenu se ukázal hlavním problémem rušivý vliv síranů, který lze částečně eliminovat přidávkou lanthanu. Metodika stanovení mědi naráží především na problém čistoty chemikálií. U hliníku je největším problémem otázka odběru vzorku, neboť se vyskytuje převážně v koloidní formě. Nejvíce rušivých vlivů základní matrice - především oxidických aniontů a alkalických zemin - bylo nalezeno v případě stanovení železa a manganu, obě metodiky budou ještě předmětem dalšího studia.

Vladimír S t r e š k o , Geologický ústav PFUK
Bratislava, Ivan M i č u d a , Katedra geochemie PFUK,
Bratislava: Rychlé stanovenie Sb v geologických materiá-
loch atómovou absorpčnou spektrometriou

Pri väčšine analytických metód používaných na stanovenie antimonu sa stretávame s viacerými problémami. Zvlášť pracovné postupy stanovenia nízkych koncentrácií antimonu nedosahujú vždy požadovanú spoľahlivosť. Jednou z príčin môže byť použitý pracovný postup rozkladu vzorky pri ktorom nastáva strata antimonu za vzniku ľahkoprchavých, alebo ťažkorozpustných zlúčenín.

Predložená práca sa zaoberá stanovením antimonu bez rozkladu vzorky. Využíva sa prchavosť SbJ_3 v podobe ktorého sa antimon oddelí po zahriatí pevnej vzorky. Konečné stanovenie sa vykoná za použitia atómovej absorpčnej spektrometrie plameňovým spôsobom atomizácie a to buď priamo, alebo po extrakčnom obohatení.

Uvedený pracovný postup eliminuje rušivé vplyvy doprevádzajúcich prvkov a súčasne umožňuje jednoduché a rýchle nakoncentrovanie antimonu do menšieho objemu. Metóda bola aplikovaná na grafitické bridlice, v ktorých sa koncentrácia antimonu pohybovala od 0,5 - 1000 g t⁻¹.

Milan F a r a , Výzkumný ústav energetický,
Praha: Některé problémy při stanovení železa ve velmi čistých vodách

S použitím prekoncentrace na chelatačným ionexu Spheron-Oxin (Lachema, n.p.) byly stanovovány iontové formy železa v paro-vodním okruhu vysokotlakých energetických zařízení. Současně byly stanovovány i suspendované formy železa po jejich zachycení na membránovém ultrafiltru Synpor 6. Získané výsledky byly porovnány z hlediska způsobu odběru vzorků a bylo prokázáno, že uspořádání vzorkovací trasy (délka vzorkovacího potrubí, průtoková rychlost, způsob ultrafiltrace) má podstatný vliv na správnost výsledků. Železo v eluátu po prekoncentraci (koncentrační faktor 80-100) se stanovovalo bezplamenovou technikou na grafitové kyvetě Varian CRA-63, železo v suspendované formě se po autoklávovém rozkladu ultrafiltru stanovovalo plamenovou technikou v plameni acetylén/vzduch na přístroji Varian AA-1250A.

Jaroslav J a r o š , Vojtěch R a d i l ,
Ústav jaderných paliv, Praha: Použití dithiokarbamidů pro stanovení vybraných nečistot v zirkoniu atómovou absorpční spektrometrií

Byla ověřena použitelnost amonné soli kyseliny pyrolidindithiokarbamidové, sodné soli kyseliny 5-fenylpyrazolin-1-dithiokarbamidové, draselné soli kyseliny diethanoldithiokarbamidové a diethyldithiokarbamidu diethylamonia pro stanovení vybraných nečistot v

zirkoniových materiálech.

Ze sledovaných dithiokarbamidů se dosáhlo nejlepších výsledků při použití diethyldithiokarbamidu diethylamonia a APDC. Použitelnost obou derivátů je prakticky totožná, ale vzhledem k dostupnosti je výhodnější používat diethyldithiokarbamid diethylamonia (DDCD). Toto činidlo lze jednoduchým způsobem připravit a výchozí látky jsou snadno dostupné na tuzemském trhu.

Byla sledována extrahovatelnost kobaltu, manganu, mědi, niklu, olova a železa z prostředí kyseliny fluoroborité a citronové. Uvedené prvky byly zvoleny proto, že stabilita jejich chelátů se liší, takže lze předpokládat, že za stejných podmínek bude možné stanovovat i další prvky.

Velká pozornost byla věnována stanovení manganu. Vliv na úplnost extrakce i stálost chelátu má koncentrace činidla a obsah vody v organické fázi. Vhodnou volbou podmínek bylo dosaženo podstatného zvýšení stálosti chelátu manganu ve srovnání s literárními údaji. Mezi 30. a 300. minutou je chelát úplně stálý.

Byla vypracovaná jednoduchá a rychlá metoda pro stanovení kobaltu, manganu, mědi, niklu a olova v zirkoniových materiálech atómovou absorpční spektrometrií, založená na extrakci chelátů prvků s diethyldithiokarbamidem diethylamonia z prostředí o pH 4. Jako organická fáze byla použita směs octanu butylatého s cyklohexanem v poměru (2+3). V této směsi bylo připraveno činidlo, které je stále minimálně 1 týden. Variační koeficienty prvků stanovovaných v rozmetí 10 - 50 ppm se pohybují v rozmezí 0,97 - 3,87 %.

Josef K o m á r e k , Vít M a h r , Lumír
S o m m e r , Katedra analytické chemie UJEP, Brno: Vliv organických komplexotvorných činidel na AAS některých prvků

Komplexotvorná činidla mohou při plamenové AAS ovlivnit stupeň atomizace prvků v závislosti na mechanismu atomizace a vlivu doprovodných prvků. Praktický význam použití organických činidel spočívá ve zvýšení stupně atomizace analytu, které má za následek zvýšení citlivosti stanovení AAS, a v potlačení rušivého vlivu doprovodných prvků, tedy zvýšení selektivity.

Z anorganických ligandů je uveden vliv fluoridů na atomizaci Zr, Ti, Hf, Ta. Organická činidla jsou sledována podle vazby donorový atom ligandu - kov. Je uveden vliv aminů na atomizaci Ag, Co, Fe, Ni, Cr, Cu, Zr, Ti, Hf, 8-hydroxychinolinu a EDTA na Mg, Ca, cyklopentadienu na Zr, Ti, Mo, dithiolu na Mo, alifatických karbonových kyselin na atomizaci Al, Be, Ti. Vliv aromatických sulfonovaných sloučenin, především kyseliny 5-sulfosalicylové, na atomizaci prvků v plameni $N_2O-C_2H_2$ je sledován v závislosti na těkavosti oxidu, kovu a karbidu stanovovaného

prvku. Předpokládaná tvorba kovu nebo karbidu v kondenzované fázi vlivem uhlíku aromatické sloučeniny zvýší citlivost stanovení prvků s těkavým kovem, karbidem (Be, Al), avšak sníží u prvků s málo těkavým kovem, karbidem (Ta, U). Tvorba málo těkavého karbidu nebo kovu při atomizaci Ti a Mo v přítomnosti malé koncentrace sulfonovaných aromatických sloučenin vede rovněž k poklesu absorbance. Při vyšší koncentraci sulfonované aromatické sloučeniny a v přítomnosti Na a K dochází v plameni k tvorbě Na_2SO_4 , K_2SO_4 , jejichž schopnost oxidace kovu, karbidu v kondenzované fázi zvýší koncentraci oxidu, a tím i kovu v plynné fázi.

V závěru je diskutován vliv organických činidel na potlačení rušivých vlivů doprovodných prvků. Je uveden vliv 8-hydroxychinolinu při stanovení Ca, Mg, Ba, Be, Cr, Fe, EDTA při Mg, Ca, Cu, Mn, Ni a kyseliny 5-sulfosalicylové při stanovení Mg, Ca, Cr, Al, Fe, Ti, Mo.

Dana K o l i h o v á , Helena Ž á k o v á ,
Dagmar K o s t k a n o v á , VŠCHT Praha: Stanovení otěrových kovů v mazacích olejích metodou AAS

Sledování koncentrace otěrových kovů v olejích z mazaných částí motoru poskytuje řadu důležitých údajů o stavu motoru a pomáhá předcházet poruchám. V posledních letech je k tomuto účelu využívána AAS s plamenovou i elektrotermickou atomizací.

V předkládané práci bylo sledováno stanovení Fe, Cu, Al, Cr a Ni ve vzorcích automobilových olejů jednak ředěných lakovým benzínem a dále v kyselých extraktech použitých olejů. Srovnávací roztoky pro konstrukci kalibračních křivek při stanovení v lakovém benzínu byly připraveny z olejových standardů Conostan, k vyhodnocení byla využita jak technika přídavků, tak technika kalibrační křivky modelované olejem. Srovnávací roztoky pro stanovení v kyselých extraktech byly připraveny z čistých kovů, příp. solí. Všechny získané výsledky byly porovnávány s hodnotami obsahu jednotlivých kovů, měřených po mineralizaci vzorků.

Stanovení železa, chromu a hliníku bylo provedeno v plameni acetylén-kysličník dusný, koncentrace mědi a niklu byla měřena v plameni acetylén-vzduch. Porovnáním výsledků s hodnotami po mineralizaci bylo zjištěno, že pouze u železa a niklu by bylo možné využít kyselinovou extrakci, ostatní elementy se extrahují neúplně. Měřením olejových vzorků 10x zředěných lakovým benzínem byly získány výsledky, které se nelišily od hodnot po mineralizaci o více než 10% rel. Pro rychlé stanovení otěrových kovů lze tuto techniku plně doporučit k měření obsahu mědi a niklu od 0,7 $\mu\text{g/g}$, chromu od 1 $\mu\text{g/g}$, železa od 2 $\mu\text{g/g}$ a hliníku od 6 $\mu\text{g/g}$ neředěného olejového vzorku.

Robert H l a v á č , Naďa D u ď o v á , VŠCHT
Praha, Petr P ů s c h e l , VÚHU Most: Přímé stanovení fosforu metodou AAS

Neustále rostoucí význam chemie fosforu a jeho sloučenin související s rozvojem některých odvětví průmyslu se odráží ve vzrůstajících nárocích na možnost stanovení tohoto prvku metodou AAS. Většina dnes publikovaných prací využívá buď nepřímé stanovení nebo stanovení fosforu na nerezonančním dubletu 213,53 a 213,62 nm.

Byla studována možnost stanovení fosforu a to jak v plameni acetylén-kysličník dusný (na přístroji Varian AA-775) tak ve wolframovém ETA (na přístroji Varian AA-6). Zdrojem primárního záření byla bezelektrodová výbojka.

V plameni kysličník dusný-acetylén bylo provedeno stanovení fosforu ve vzorcích průmyslových hnojiv. Bylo dosaženo velmi dobré shody s výsledky získanými vázkově podle ČSN. Charakteristická koncentrace vypočtená z kalibrační křivky činila 140 $\mu\text{g P/ml}$. a relativní směrodatná odchylka stanovení 1,5%.

Při práci s ETA se ukázalo velmi výhodné opozdit tvorbu volných atomů fosforu až do doby, kdy je vlastní atomizátor velmi blízko nebo zcela v izotermických podmínkách. Toto "zpoždění" je možné realizovat buď přídavkem činidla, se kterým fosfor tvoří termostabilní sloučeninu nebo vložením další podložky do atomizátoru (tzv. Lvových platform). Jako nejvýhodnější se ukázala kombinace obou způsobů, tj. atomizace vzorku v přítomnosti 1% obj. La (LaNO_3) v atomizátoru s podložkou. Za těchto podmínek byla změřena mez postřehu pro případ záznamu na zapisovači (Perkin-Elmer, model 56) - 6 $\mu\text{g/l}\%$ a pro případ záznamu analytického signálu na osciloskopu (Tesla - OPD - 280U) - 4,5 $\mu\text{g/l}\%$.

Bohumil Ž i t ň a n s k ý , Československý metrologický ústav, Bratislava: Automatizácia procesu AAS plameňom, použitím automatického meniča vzoriek AMV-1

V snahe ušetriť devízové prostriedky na zakúpenie automatického meniča vzoriek pre plameňovú AAS sme vypracovali a zrealizovali zlepšovaci návrh pre dostavbu ASD-53 tak, aby jeho veľmi dobrá mechanika - karúsel a systém koncových spínačov bol využitý, aby sme vytvorili funkčne nový automatický menič vzoriek AMV-1, ktorý by plnil všetky potrebné operácie pre automatizovanie procesu plameňovej AAS. Dostavba sa uskutočnila zbudovaním samostatného napájacieho zdroja a logického ovládacieho panelu, ktorý sme vytvorili z domácich elektrotechnických súčiastok v cene asi 700 Kčs. ADS-53 dostavbou nie je vôbec pozmenený. AMV-1 spolu s AAS-375 a kalkulátorom HP-9815A a 2000 krokovou vnútornou pamäťou a magnetopáskovou perifériou, ako aj vhodne vytvoreným programom je

schopný pracovať automaticky podľa algoritmu: zmeraj pozadie, zmeraj absorbancie referenčných vzoriek, najdi parametre kalibračnej funkcie, zmeraj a skoriguj absorbancie neznámych vzoriek a vypíš po každej ihneď výsledok v % alebo danú koncentráciu. Pre kalibráciu možno použiť 2 až n vzoriek pri počte analyzovaných 24-n.

Petr M a g l i a , n.p. METAZ, závod METALIS,
 Nejdek u K. Varů: Využití AAS při výrobě a provozní kontrole slitin

Téměř řádově vyšší cena emisního spektrofotometru s kvantometrem vedla ke snaze o využití atomového absorpčního spektrofotometru k provozní kontrole chemického složení slitin ve slévárně. Nejnovější vývoj AA spektrometrů tuto náhradu v mnoha směrech umožňuje: provoz spektrofotometru je řízen vestavěným mikropočítačem, takže se omezuje ovlivnění výsledků střídáním pracovníků, které je nutné při třísměnném provozu; podmínky provádění rutinních rozborů je možno předem nahrát na magnetickou kartu, takže seřízení přístroje k provedení rozboru zvoleného typu slitiny může spolehlivě provést zaškolený pracovník bez podrobné znalosti podmínek analýzy jednotlivých prvků; přestavení podmínek při změně analyzovaného prvku probíhá automaticky včetně změny lampy a koncentrací standardů, což spolu s dvoupaprskovým uspořádáním umožňuje rychlé provedení kompletního rozboru jednoho vzorku, jak je obvyklým požadavkem slévárenského provozu. Z hlediska rychlosti provedení kompletního rozboru vzorku je využití plamenné AAS prakticky omezeno dobou převedení vzorku do roztoku.

Pro zajištění technologicky opodstatněného požadavku kompletního rozboru, tj. stanovení Si, Mg, Cu, Mn, Zn a Fe v Al-slitinách, do jedné hodiny po odebrání vzorku, byl uveden do provozu AA spektrofotometr firmy Perkin-Elmer Model 5000. Tento přístroj umožňuje i hodnocení spolehlivosti měření. Výpočet průměru a střední kvadratické odchylky probíhá podle zvoleného programu prakticky bez časových nároků. Přesnost měření je dána maximální přípustnou odchylkou, správnost výsledků se hodnotí rozdílem skutečné a naměřené koncentrace daného prvku v nezávisle připraveném srovnávacím roztoku pro daný typ slitin. Přípustná hodnota tohoto rozdílu se volí tak, aby při přípustném rozptylu výsledků byla zajištěna správnost výsledku s 90% spolehlivostí (při použití t-testu pro aritmetické průměry).

Zdeněk F o r m á n e k , Petr P ů s c h e l ,
 VÚHU, Most: Analytický význam přesné regulace teploty ETA a její praktické provedení

Běžně používané tyristorové nebo triakové řízení proudu v ETA značně kolísá, proto regulace není dostatečně přesná.

Podstatného zlepšení se dosáhne zpětnými vazbami - v periodách sušení a žhání napětovou, spočívající v tom, že napětí na atomizátoru se snímá oddělovacím transformátorem, usměrní a odečte od řídicího napětí. Tímto způsobem se sníží kolísání napájecího proudu asi na desetinu.

Pro periodu atomizace je vhodná zpětná vazba, řízená světlem, vyzařovaným atomizátorem. Proud fotonky, snímající světlo, je zesílením převeden na odpovídající napětí, to je komparátorem porovnáváno s normálovým a při překročení komparátor snižuje napájení ETA. Citlivost komparátoru je nutno redukovat zpětnou vazbou tak, aby rychlost odezvy byla nejvyšší, ale aby nedošlo ke kmitání. Bylo dosaženo rychlosti vzestupu teploty kovového atomizátoru až $3 \cdot 10^4 \text{K} \cdot \text{s}^{-1}$.

Při měření teploty kovového ETA optickým pyrometrem dochází k chybám, způsobeným odchylkou vlastností kovu od absolutně černého tělesa. Pro wolfram platí tabulka

teplota naměřená (K)	800	1000	1600	2000	2400	2800
teplota skutečná (K)	835	1040	1685	2145	2640	3240
korekce (K)	+35	+40	+85	+145	+240	+440

Rovněž měření proudu atomizátorem běžnými měřicími přístroji je zatíženo chybou, rostoucí s klesajícím úhlem otevření triaku. Chyba není malá - při úhlu otevření 0,4 je korekční faktor 1,57.

Jiří D o l e ž a l , Miloš H e j t m á n e k ,
 VŠCHT Praha: Problematika stanovení síry plamennou spektroskopii

Pro stanovení síry je k dispozici nedostatek jednoduchých spektroskopických metod. Proto byla pozornost obrácena na metodu molekulové emisní spektrometrie, kde se využívá emise molekul S_2 v chladném vodíkovém plameni. Emisní spektrum těchto molekul tvoří pásový systém s nejintenzivnějším pásem u 384 nm. Mechanismus emise lze popsat chemiluminiscenční reakcí:



Intenzita emise je závislá zhruba na čtverci koncentrace síry. Tento fakt je nutno uvážit zejména při vyhodnocování přechodných signálů (integrace) a při hodnocení reprodukovatelnosti měření.

Byly zkoumány následující způsoby uvádění vzorku do difuzního plamene Ar- H_2 (měřeno na přístroji Varian-Techtron 1000 s potřebnými svépomocí zhotovenými adaptéry):
 A/ Přímé zmlžování roztoku do plamene. Byly sledovány základní analytické formy síry ve formě H_2SO_4 , $\text{NH}_4/2\text{SO}_3$ a $\text{NH}_4/2\text{S}$. Meze stanovitelnosti byly 0,2 ppm S pro sulfid, 0,3 ppm S pro siřičitan a 6 ppm S pro kyselinu sírovou. Interference při praktických vzorcích (kationové) lze

eliminovat iontoměničem. Prakticky bylo ověřováno stanovení síranů v pitných a minerálních vodách.

- B/ Vypuzování plynných sloučenin /SO₂ a H₂S/ z okyseleného roztoku a jejich uvádění do plamene. Technika je velmi citlivá (meze stanovitelnosti kolem 0,01 ppm S) a umožňuje selektivní stanovení těchto sloučenin netěkavých. Prakticky byla aplikována na stanovení obsahu oxidu siřičitého v konc. kyselině sirové a sulfanu v minerální vodě.
- C/ Technika MECA. Sledovány byly H₂SO₄ a /NH₄/₂SO₃. Meze stanovitelnosti se pohybují kolem 1 ppm S. Byla potvrzena možnost simultánního stanovení siřičitanu a síranu vedle sebe jedním měřením na základě časového rozlišení příslušných emisních píků. Reprodukovatelnost se pohybuje kolem 10%. Aplikováno na stanovení síranů ve vodách.

SEKCE MOLEKULOVÉ

SPEKTROSKOPIE

Odborná skupina vibrační spektroskopie

Ve spolupráci s katedrami chemie přírodovědecké fakulty Karlovy university byl uspořádán ve dnech 11.-14. února 1980 "Kurz měření vibračních spekter" pro technicko-inženýrské kádry, v němž bylo cílem seznámit frekventanty se správnými experimentálními postupy této metodiky. Kurz vedl B. Strauch s kolektivem spolupracovníků.

Čtyřdenní kurz pro 15 účastníků se konal v budově kateder chemie Přírodovědecké fakulty Karlovy university v Praze na Albertově. Kurz sestával z dopoledních přednášek, odpoledne účastníci ve třech pracovních skupinách vždy absolvovali cca 3-4 hod. cvičení u přístrojů.

Program přednášek:

- | | |
|-------------|---|
| M. Horák | - IČ spektra a jejich popis, stupnice a jejich kalibrace, zdroje chyb |
| | - Spektrální informace a interpretace ve vibračních spektrech |
| Ľ. Šára | - Technika měření IČ spekter, příprava vzorků |
| | - Speciální techniky v IČ spektroskopii |
| B. Strauch | - Ramanova spektra, jejich vztah k IČ spektrům |
| | - Technika měření Ramanových spekter |
| | - Literatura vibrační spektroskopie, grafická a tabelární presentace spektra, nepravé pásy ve spektrech |
| S. Hilgard | - Měření IČ spekter plynů |
| J. Šilha | - Metody reflexní spektroskopie |
| F. Hanousek | - Separace spektrálních pásů a problémy kvantitativní spektroskopie |

V praktických cvičeních, jež vedli Hanousek, Hilgard, Šára, Šilha, Šourková a Strauch, bylo náplní:

1. IČ spektra - kalibrace vlnočtová a fotometrická, měření kapalin a plynů, problematika měření mikromnožství
2. IČ spektra tuhých látek - problémy přípravy vzorku, tablety emulze, Christiansenův efekt, spektroskopie s vícenásobným zeslabeným odrazem
3. Ramanova spektra v kapalinách, Stokesovský a anti-Stokesovský proces, polarizační měření, isotopový rozštěp při vyšším rozlišení, spektra tuhých polykrystalických látek.

V závěru kurzu proběhla anketa se záměrem zjistit okruh zájmu a pracovní oblasti účastníků a anonymní hodnocení kurzu. Dosud uspořádané kurzy byly hodnoceny velmi kladně, vyznačovaly se dobrou aktivitou a organizací, přestože složení, zájmy a požadavky účastníků byly rozmanité.

Z proběhlých anket vyplynul zájem uspořádat kurzy interpretace vibračních spekter na hlubší teoretické úrovni, problémy kvantitativní analýzy a numerické zpracování dat. V tomto smyslu hodláme další etapu vibračně-spektroskopického školení realizovat.

Odborná skupina spektroskopie pevného stavu

17. pracovní schůze se konala dne 23.4.1980 ve Fyzikálním ústavu ČSAV v Praze.

Schůzi připravila a řídila Dr. Milena Závětová, CSc.

Byla přednesena přednáška:

J. P a s t r ň á k , Fyzikální ústav ČSAV, Praha: Spektroskopie balistických fononů

I. Na rozdíl od ostatních spektroskopických metod spektroskopie balistických fononů - kvazičástic - studuje generaci, šíření a detekci akustických fononů v režimu jejich balistického šíření. Tento režim může být dosažen v poměrně dokonalých krystalech při nízkých teplotách. Generátor, detektor i dispersní element - studovaný krystal - musí být prostředím, v němž se fonony mohou volně šířit.

Předpoklady rozvoje fononové spektroskopie byly vytvořeny hlavně rozvojem fyziky supravodivých materiálů a fyzikální akustiky.

II. Popis kmitajícího systému atomů pomocí fononů vyžaduje splnění kritérií na jejich životní dobu a "rozmazání" v prostoru a v energetické škále. Balistický režim vyžaduje navíc splnění kritéria pro střední volnou dráhu. Rychlosti šíření balistických fononů jsou dány grupovými rychlostmi.

III. Jako zdroj balistických fononů se používají hlavně nahřívatele (s poměrně širokým spektrem fononů) a supravodivé vrstvy neb diody. Důležité jsou případy, kdy zdrojem fononů je samotný studovaný proces.

Za detektor fononů slouží supravodivé bolometry neb diody; rozpracovává se i optická detekce.

K rozlišení fononů podle energie slouží doba průletu fononového pulsu vzorkem.

IV. Dosud hlavními studovanými problémy jsou procesy relaxace nerovnovážných stavů v polovodičích (na př. horkých nosičů), procesy jejich záchytu a nezářivé přechody. Studují se také štěpení příměsových úrovní vlivem deformace a magnetického pole a vlastní šířky čar. Dále procesy útlumu fononů na příměsích včetně výběrových pravidel elektron-fononové interakce. Metodiky s využitím supravodičů rozvíjí především V. Narayanamurti se spolupracovníky, optické metody na dielektrických krystalech A.A.Kaplanskij se spolupracovníky.

18. pracovní schůze se konala dne 21.5.1980 ve Fyzikálním ústavu ČSAV v Praze.

Schůzi připravila a řídila Dr. Milena Závětová, CSc.

Byla přednesena přednáška:

S. P a v l o v , Fyzikálně technický ústav AV, Leningrad, SSSR: Modulační spektroskopie sklovitých polovodičů

Seminář byl volným pokračováním přednášek doc. Lukeše a dr. Schmidta, které se konaly v roce 1978 (12. pracovní schůze). Dr. Pavlov ukázal, že experimentálních metod modulační spektroskopie lze s výhodou použít na sklovité polovodiče, kde metody měření propustnosti a reflektivity dávají spektra bez jakékoliv jemné struktury. Naproti tomu např. elektroreflexe nebo elektroabsorpce jsou schopny dát mnohem bohatší informaci. Ve Fyzikálně technickém ústavu v Leningradu jsou modulační metody používány zejména ke studiu elektronové struktury chalkogenických skel.

Odborná skupina magnetické rezonanční spektroskopie

16. pracovní schůze se konala dne 6.května 1980 v n.p. Lachema Brno.

Schůzi připravili a řídili Doc.Dr.Ing. Jaro Komenda, CSc. a Dr. Miroslav Holík, CSc.

Byly předneseny přednášky:

Miroslav Holík, VÚCH-Lachema, Brno: Analýza směsi optických antipodů pomocí NMR spektroskopie

Jestliže zreaguje směs enantiomerů E_R a E_S s vhodnou opticky aktivní látkou A_R na diastereomery $E_{R A_R}$ a $E_{S A_R}$, pak tyto diastereomery dávají obecně odlišná NMR spektra a to jak v části příslušející původním enantiomerům E , tak i v části pocházející z enantiomeru A . Pro stanovení optické čistoty alkoholů a nebo aminů lze s výhodou použít NMR spektra jejich esterů nebo amidů s kyselinou (R)-O-methylmandlovou. Tato dává v 1H NMR dva výrazné singlety, tj. OCH_3 a CH a navíc přítomnost vysoce magneticky anisotropní fenylové skupiny v molekule zvyšuje pravděpodobnost, že neekvivalence chemických posunů bude dostatečně veliká k tomu, aby bylo možno provést integraci signálů příslušejících odpovídajícím diastereomerům. Použije-li se trifluormethylderivátu této kyseliny, pak lze využít ke stanovení optické čistoty ^{19}F NMR spekter, kde rozdíly chemických posunů bývají několikanásobně větší než v protonových spektrech. Další používané kyseliny jsou např. /-/-menthoxyoctová a 1R,4R-kafr-10-sulfonová. Deriváty enantiomerů s kyselinou /R/-trifluor- α -methoxy- α -fenylpropionovou se ukázaly být vhodné rovněž k určení absolutní konfigurace enantiomerních alkoholů a aminů.

Ke stanovení optické čistoty lze také použít NMR spektra diastereomerních komplexů, které vznikají po přidání vhodné pomocné opticky aktivní sloučeniny B_R ke směsi enantiomerů E_R a E_S . Tyto diastereomerní komplexy dávají NMR spektra odlišná pouze v části příslušející původně enantiomerům E . Protože komplexy rychle vznikají a znovu se rozpadají, je výsledný chemický posun dán koncentračně závislým průměrem mezi chemickým posunem v čistém enantiomeru a chemickým posunem v komplexu.

Tibor Liptaj, Radek Palovčík, ČHTF SVŠT, Bratislava: ^{13}C NMR v kvantitativní analýze

Přednáška obsahovala informaci o využití ^{13}C NMR metody v kvantitativní analýze při řešení úloh v aplikačnom výskume. Uviedli sa výsledky a metóda stanovenia syntetických esterových olejov a produktu fermentácie n-alkánov. V oboch prípadoch sa ^{13}C NMR metóda využila pri optimalizácii výroby týchto produktov.

Milan Hájek, Vladimír Sklenář^x, Laboratoř syntetických paliv VŠCHT, Praha, ^xÚstav přístrojové techniky ČSAV, Brno: Využití NMR spektroskopie při analýze petrochemických surovin a produktů

V přednášce jsou diskutovány možnosti kvantitativních měření 1H a ^{13}C NMR spekter těžkých ropných podílů. Na příkladu měření relativních integračních intenzit protonů H_{ar} , H_x , H_{β} a H_{γ} ve vzorku asfaltu jsou ukázány

vlivy podmínek měření na jejich reprodukovatelnost. Podobným způsobem je diskutováno použití ^{13}C NMR. V obou případech - 1H a ^{13}C NMR kvantitativní analýze těchto vzorků lze očekávat chyby kolem 10% relativních.

Danica Dosková, ÚMCH ČSAV, Praha: Kvantitativní určení mikrostruktury kopolymerů z 1H a ^{13}C NMR spektra

Mikrostrukturu kopolymerů je možno určit prostřednictvím kvantitativního stanovení různých typů sekvencí a statistickým zpracováním analytických dat. NMR spektroskopie je prakticky jedinou metodou umožňující takovéto stanovení. Při kvantitativní NMR analýze kopolymerů je třeba zvláště dbát na vhodný výběr rozpouštědla, aby se předešlo vymizení některých NMR signálů vysokého rozlišení v důsledku nedostatečné segmentární pohyblivosti odpovídající složky systému. Pro stanovení prostého složení jsou nejvhodnější CW-metody 1H NMR spektroskopie, delší sekvence bývají mnohem lépe rozlišeny v ^{13}C NMR spektrech. Komplikace kvantitativní analýzy vyplývající z použití pulsních metod nejsou při určování polymerních sekvencí příliš vážné. Praktický postup určení mikrostruktury byl demonstrován na příkladě serie kopolymerů styrenakrylonitril.

Jiří Karhan, Zbyněk Ksandr, Jiřina Vlková^x, Věra Špatná, Katedra analytické chemie VŠCHT, Praha, ^xLaboratoř syntetických paliv VŠCHT, Praha: Využití hexafluoracetonu pro kvantitativní stanovení alkoholů ^{19}F NMR spektroskopii

Přednáška se zabývala výsledky analytického studia kvantitativního stanovení alkoholů v směsi. Na modelových směsích vybraných alkoholů - butanolů byly ověřovány metody kalibrační křivky, metody standardního přídatku a metody vnitřního standardu. Byl sledován vliv jednotlivých analytických operací, jako příprava vzorků, obor koncentrací a vliv parametrů NMR spektrometru, především reprodukovatelnost elektronické integrace. Nejlepší výsledky poskytla metoda vnitřního standardu, kdy průměrná směrodatná odchylka pro 1-butanol ve směsi v oboru koncentrací 0,032 - 0,74 M činila 0,061. Průměrná chyba stanovení činila pak 6,0 rel.%. Faktorová analýza rozptylu hodnotila výsledky z hlediska vlivu koncentrace, počtu měření a počtu integrací. Bylo zjištěno, že největší měrou se uplatňuje vliv velikosti koncentrace.

Získané poznatky byly použity pro stanovení primárních alkoholů v destilačním zbytku po oxosyntéze butyraldehydů, kde bylo nalezeno od 1,4 do 1,7 hm.%.
 1

Jiřina Vlková, Milan Hájek, Luděk Voďička, Laboratoř syntetických paliv, VŠCHT, Praha: Kvantitativní typová analýza směsí kyslíkatých sloučenin metodou ¹H NMR spektroskopie

V přednášce je proveden teoretický rozbor problémů spojených s ¹H NMR kvantitativní typovou analýzou směsí alifatických kyslíkatých sloučenin (alkoholy, aldehydy, estery, ethery, acetáty, karboxylové kyseliny). Byl studován vliv experimentálních podmínek na reprodukovatelnost a správnost stanovení jednotlivých typů sloučenin ve směsích. Průměrně nalezená chyba stanovení se pohybovala kolem 10 % relativních pro koncentrace složek ve směsi vyšší než 0,05 mol/l. Dále byly v přednášce ukázány možnosti aplikace NMR spektroskopie při analýze aložení destilačních zbytků z oxosyntézy.

Jaro Komenda, Katedra teoretické a fyzikální chemie PF UJEP, Brno: Kvantitativní analýza ESR spektroskopii

Podobně jako v jiných odvětvích spektroskopie i intenzita ESR spekter závisí na počtu absorbujících částic. Sestava ESR spektrometrů není vhodná k měření absolutních intenzit, jsou možná srovnávací měření vůči vzorku se známou koncentrací či známým absolutním množstvím spinů. Vyhodnocení intenzity absorbce vyžaduje dvojí integraci ESR spektra, výsledky jsou ovlivněny tvarem absorbčních linií, štěpením a rozsahem spektra a na druhé straně stabilitou a reprodukovatelností údajů ESR spektrometru. Vyhodnocení na základě měření výšek derivovaných čar lze považovat jen za semikvantitativní odhad. V referátu byly probrány faktory ovlivňující tvar a šířku čáry a možnosti vyhodnocení koncentrace spinů na základě srovnání spektra se spektrem standardu o jiné struktuře.

17. pracovní schůze se konala ve dnech 28.-30. května 1980 v Pezinské Babe. Schůzi připravili a řídili Ing. Andrej Staško, CSc a Doc. Dr. Ing. Jaro Komenda, CSc.

Byly předneseny přednášky:

K. Vacek, Ústav jaderného výzkumu, Řež: Spektroskopie EPR a reaktivní, krátce žijící volné radikály

V. Černý, Katedra anorg. chemie, VŠCHT, Pardubice: Tvar EPR spekter náhodně orientovaných magnetických center symetrie C_{3v}

J. Tiňo, V. Klimo, M.M. Mestečkín, Ústav polymérov SAV, Bratislava: Jednoduchý způsob výpočtu spinových hustot z RHF vlnové funkce

S. Biskupič, Katedra fyzikální chemie SVŠT, Bratislava: Teoretické štúdium teplotných závislostí niektorých parametrov EPR spektier

J. Klíma, Ústav fyzikální chemie a elektrochemie J. Heyrovského, Praha: Využití ESR v elektrochemii

L. Omelka, Ústav chemické fyziky SVŠT, Bratislava: Volné radikály komplexované na kovech

K. Mach, Ústav fyzikální chemie a elektrochemie J. Heyrovského, Praha: EPR cyklopentadienylových komplexů titanu III

J. Pilař, J. Labský, Ústav makromolekulární chemie ČSAV, Praha: Studium kopolymeru na bázi PMMA pomocí navázané spinové značky

V. Hynek, K. Vacek, Ústav jaderného výzkumu, Řež: Využití EPR při radiačním roubování poly-esterových vláken

P. Stopka, M. Vašková, Ústav anorg. chemie ČSAV, Praha: Studium interakce katalyzátoru autooxidačních reakcí s inhibitory

J. Tiňo, F. Szöcz, Z. Hloušková, Ústav polymérov SAV, Bratislava: ESR štúdium voľných radikálov vytvorených mechanickou deštrukciou poly-N-vinylkarbazolu

A. Staško, A. Bartl, P. Pelikán, M. Hricovini, Katedra fyzikální chemie SVŠT, Bratislava: Vznik a struktúra (1,2)-thiazedinylových radikálov

P. Pelikán, A. Tkáč, L. Omelka, Ústav chemické fyziky SVŠT, Bratislava: Spinová distribúcia bisfenolických radikálov

SEKCE SPECIÁLNÍCH SPEKTROSKOPICKÝCH METOD

Odborná skupina rentgenové spektrometrie

Ve spolupráci s Made in publicity, fy. Tracor a OKR Důlní průzkum a bezpečnost, Paskov bylo uspořádáno ve dnech 6.-8. května 1980 v Ostravě symposium: Energeticky dispersní rtg. spektrální analýza.

Program symposia byl rozdělen do dvou základních částí: a) přednáškové
b) práce s přístrojem.

Vysokou odbornou úroveň přednáškové části zajistil především prof. Dr. Donald Leyden, Denver University, USA, který úvodem přednesl přednášky z fyziky rtg. záření a jeho interakce s hmotou a dále se věnoval výlučně rtg. spektrální analýze na principu energeticko-dispersním (kvalitativní a kvantitativní analýza, manipulace s výpočtovými daty, korekční metody).

Aparaturním otázkám - jak v přednáškové části tak především v demonstracích na přístroji TN 2000/440 fy Tracor instalovaném v OKR Paskov - se věnovali ing. J. Pinxter, vedoucí aplikací Tracor Europa a Dr. Bill Steward, ředitel marketingu USC (United Scientific Corporation).

V závěru programu byly předneseny referáty ze dvou pracovišť ČSSR, které jsou vybaveny rtg. spektrografy fy Tracor. Přednášející ing. A. Vidmar (VÚ kovů, Pannenské Břežany) a ing. K. Walder OKR Důlní průzkum a bezpečnost Paskov referovali o svých zkušenostech s prací na těchto přístrojích ve svých laboratořích.

Symposium mělo vysokou odbornou úroveň a setkalo se s mimořádným zájmem u účastníků.

Odborná skupina spektroskopie povrchů

2. pracovní schůze se konala dne 6. května 1980 v Národním technickém muzeu v Praze. Schůzi připravil a řídil Dr. Dušan Štulík, CSc.

Byly předneseny přednášky:

Karel B i č o v s k ý , VÚ ČKD, Praha: Obecné požadavky na referenční materiály, jejich výrobu a charakterizaci

(Resumé nedodáno)

Dušan Š t u l í k , Ústřední výzkumný ústav ŠKODA, Plzeň: Kvantifikace metod povrchové analýzy z hlediska referenčních materiálů a standardních postupů

Použití metod povrchové analýzy (AES-Augerova elektronová spektroskopie pro chemickou analýzu, SIMS - hmotová spektrometrie sekundárních iontů, spektroskopie nízkoenergetických - ISS a vysokoenergetických odražených iontů - RBS) je v současné době významným přínosem pro studium chemické a fyzikální struktury povrchu pevných látek. Většina informací, které získáme při analýze povrchů, je však nejčastěji na kvalitativní, v nejlepším případě semikvantitativní úrovni. Kvantitativní vyhodnocení spekter, hloubkových koncentračních profilů i koncentračních map by však několikanásobně zvýšilo informační hodnotu povrchové analýzy. Vzhledem k tomu, že kvantifikace výsledků povrchové analýzy naráží na značné problémy v oblasti fyzikální teorie i vlastním experimentu, které komplikují přímé vyhodnocení spekter, ukazuje se v současné době z praktického hlediska optimální použití dobře definovaných referenčních materiálů. Příprava a charakterizace referenčních materiálů pro povrchovou analýzu je velmi obtížná vzhledem k tomu, že vypracované postupy musí zajišťovat definovanost chemického složení ve třech rozměrech na submikronové úrovni. Pro charakterizaci materiálů je třeba využívat experimentálně náročných absolutních metod nebo rozsáhlého souboru relativního měření s využitím různých analytických metod.

Snahy o standardizaci analytických materiálů, postupů i v oblasti nomenklatury jsou zatím na samém počátku a dobře koordinovaná spolupráce v oblasti přípravy referenčních materiálů pro povrchovou analýzu může být v budoucnu významným stimulačním faktorem pro další rozvoj povrchové analýzy.

M. S e t v á k , Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská ČVUT, Praha: Možnosti iontové implantace při přípravě definovaných vzorků pro povrchovou analýzu

Iontová implantace je moderní technologie obohacování pevných látek žádanými příměsemi, která našla masové

využití v přípravě polovodičových materiálů a ve strojírenství při úpravě povrchových vrstev kovových materiálů za účelem zlepšení mechanických vlastností a odolnosti proti korozi. Jednou z předností této technologie je, že je možno implantovat libovolný prvek s isotopickou čistotou do libovolné podložky s přesností dávkování a plošnou homogenitou kolem jednoho procenta. Hloubkový profil je přibližně gaussovský s maximem koncentrace v hloubkách několik desetin mikrometru. Kombinací energií implantovaných prvků a doby expozice je možno vytvořit libovolný tvar hloubkového rozložení příměsí, tedy i profil s konstantní hustotou v určitém rozmezí hloubek. Tato metoda přípravy vzorků s definovanou koncentrací příměsí je vhodná pro analytické metody založené na bombardování ionty s vysokou energií, jejichž doběh v pevné látce je podstatně větší než je hloubka implantované vrstvy, jakými jsou metody pružného i nepružného rozptylu iontů s energií řádu MeV a metody PIXE. Vzhledem k tomu, že tyto metody jsou nedestruktivní, je možno tentýž vzorek měřit různými metodami a na různých zařízeních a výsledky srovnávat.

Při použití iontové implantace pro přípravu vzorků s definovanou koncentrací příměsí na povrchu je metoda zatížena větší chybou. Při implantaci do větších hloubek, kde brzdění iontu je způsobené převážně interakcemi s elektrony pevné látky, umíme s dostatečnou přesností stanovit střední dolet i jeho standardní odchylku, která je rovněž pod povrchem. Při implantaci nízkými energiemi tak, aby střední dolet byl blízko povrchu, převládají pružné srážky s jádry atomů pevné látky a standardní odchylka od středního doletu má velký rozptyl, přepočít koncentrace na povrch pevné látky je zatížen chybou až desítky procent. Navíc v tomto případě komplikuje situaci i současné odprašování povrchu pevné látky.

L. E c k e r t o v á , Matematicko-fyzikální fakulta Karlovy university, Praha: Možnost přípravy definovaných tenkých vrstev pro účely standardů.

Využití tenkých vrstev jako standardů pro metody povrchové analýzy se nabízí z několika hledisek: možnost přípravy vzorků o definované tloušťce, příp. vícevrstevových struktur nebo vrstev s proměnnou tloušťkou pro hloubkovou profilovou analýzu, možnost přípravy binárních, ternárních atd. systémů s odstupňovanou koncentrací jedné nebo více složek, obecně pak možnost přípravy kompaktního vzorku na podložce libovolného tvaru podle požadavků příslušné aparatury.

Vlastnosti tenkých vrstev ovšem silně závisejí na metodě a na konkrétních podmínkách přípravy. Pokud se mají užívat jako standardy, je tedy nutno jednak vliv jednotlivých faktorů dokonale znát, jednak podmínky velmi přesně dodržet. Vzhledem k omezenému času referátu je z řady

metod pro přípravu tenkých vrstev zde uvažováno pouze vakuové napařování a katodové napařování a metody z nich odvozené. Metody chemické (např. chemická depozice z plynné fáze) a elektrochemické (např. galvanické nanášení, anodická oxidace a pod.) uvažovány nejsou, i když některé z nich by principiálně též mohly přicházet pro daný účel v úvahu.

Základními parametry, které musí být v tomto případě dobře definovány, jsou především chemické složení vrstvy a její tloušťka. Na základě rozboru fyzikálních procesů při vakuovém napařování a katodovém napařování je ukázán vliv jednotlivých parametrů u napařování zejména tlaku zbytkových plynů, kvality a teploty podložky a rychlosti napařování, u katodového napařování opět vlastností podložky a parametrů výboje (na skutečné složení vznikající vrstvy). Zvláštní pozornost je věnována moderním modifikacím obou metod, epitaxi molekulovým svazkem a iontovému plátování.

Co se týče tloušťky vrstvy, jsou uvedeny různé definice této veličiny, které jsou závislé na metodě, kterou se tloušťka měří (váhová tloušťka, optická tloušťka, kapacitní tloušťka). Jsou uvedeny hranice, od nichž je možno danou vrstvu považovat za souvislou a faktory, které tuto minimální použitelnou (pro daný účel) tloušťku ovlivňují. U větších tlouštěk je pak diskutována nerovnost povrchu její rozdíly při různých podmínkách přípravy a její možný vliv na kvalitu standardu.

Jaroslav F i a l a , Ústřední výzkumný ústav ŠKODA, Plzeň: Objemová charakteristika heterogenních preparátů

Pro správnou, přesnou a smysluplnou interpretaci povrchové (plošné) analýzy daného preparátu je nezbytné chápat její výsledky v kontextu objemové (prostorové) struktury zkoumaného vzorku, a to zejména jde-li o preparát heterogenní. Čím menší jsou analyzované částice zkoumaného polyfázového agregátu, tím výrazněji se budou uplatňovat povrchové mezičásticové efekty a tím spíše se bude projevovat konečná (a různá) hloubka působnosti té které metody povrchové analýzy. Přitom záleží nejen na velikosti analyzovaných mikrooblastí, ale i na jejich tvaru, orientaci a vzájemném uspořádání, (objemovém) chemickém složení a krystalové struktuře.

V první části referátu jsou rozebírány teoretické principy, analytické postupy a praktická omezení jakož i experimentální uspořádání stereologického stanovování geometrických parametrů prostorové dispozice heterogenních preparátů.

Druhá část referátu je věnována Kosselově difrakční metodě analýzy krystalové struktury mikroobjemů divergentním svazkem charakteristického rtg záření buzeného úzkým elektronovým paprskem. Krystalová struktura (fázové složení) jednotlivých oblastí heterogenních preparátů výrazně ovlivňuje jejich povrchové vlastnosti.

Odborná skupina lokální elektronové mikroanalýzy

23. pracovní schůze se konala dne 10. června 1980 v Ústředním ústavu geologickém v Praze. Schůzi připravil a řídil Dr. Petr Jakeš a Ing. Václav Hulínský, ČSC.

Byly předneseny přednášky:

Zdeněk K o t r b a , Ústřední ústav geologický, Praha: Vliv automatizovaného provozu rentgenového mikroanalýzátoru na průběh chemické analýzy

Počítač, který je součástí rentgenového mikroanalýzátoru, ovlivňuje významným způsobem průběh analýz - jak jejich rychlost, tak i spolehlivost. Tak například stanovení 9 prvků třemi spektrometry (což je obvyklé vybavení mikroanalýzátoru) trvá cca 3 minuty. Výpočet i s natištěním výsledků trvá 6 - 20 sec. Po skončení měření jsou k dispozici i okamžitě výsledky analýz. Vzhledem k rychlosti analýz klesá i jejich cena.

Řízení počítačem má podstatný vliv na spolehlivost analýz. Nejvýznamnějším přínosem je, že dostáváme výsledky během analýzy a vzhledem k nim můžeme měnit a udržovat pracovní podmínky. Předcházející analýza určitého bodu může ovlivnit následující analýzu.

Standardizace je přesná. Pík se hledá po krocích a z hodnot kolem maxima se interpolací vypočítá maximum, které je reprodukovatelné. Protože analýza je tak rychlá, že ji v podstatě nezdržuje několik kontrolních analýz, zařazují se do cyklu analýzy známých standardů. Máme tak možnost opravit standardizaci jednotlivých prvků a zároveň získat přehled o průběhu správnosti analýz.

Program zajišťuje najíždění na hodnoty spektrometrů a koordinát vzorků důsledně vždy z jedné strany, a tím se vylučuje působení měnicího se mrtvého chodu. Vyrovnává se matematicky "drift" přístroje, což je pokles proudu na vzorku vlivem stárnutí žhavicího vlákna. Hodnoty proudu se digitalizují a korigují naměřenou intenzitu píků.

Během analýzy se měří všechny prvky najednou, v jednom bodě, což u ručně řízených aparátů je prakticky obtížné. Získáváme tím zaručeně analýzu z jednoho místa.

Počítač spočítá směrodatnou odchylku každého stanovení, kterou vytiskne k výsledkům analýz; tisknou se i atomová procenta.

Úroveň mikroanalýzy se posunula tak, že je srovnatelná s klasickými metodami.

Petr J a k e š , Ústřední ústav geologický, Praha: Automatizovaný rtg mikroanalýzátor a použití jeho výsledků v geologii

Analýzy minerálů se silikátovou maticí se staly nedílnou součástí petrologických úvah, okrajovou podmínkou geologických hypotéz a i vydatným pomocníkem prospekčních prací na rudní i nerudní ložiska. Distribuce prvků (např. Mg, Fe, Ca a Cr) mezi koexistující minerály v hornině spolehlivě určuje podmínky teplotně tlakové rovnováhy, ze které hornina krystalovala.

Z údajů o tlaku, teplotě a parciálním tlaku těžkavých látek lze usuzovat na asociaci s ložisky užitkových surovin. Tak například obsahy Cr, ale i Fe/Mg poměr v pyroxenech a olivínech jsou indikátorem Cr případně Ni zrudnění v bazických a ultrabazických horninách, obsahy Zn ve spinelech a koexistujících minerálech indikují možná či nenadějná místa na výskyt Zn rud atd. Z distribuce Fe/Mg v uzavřeninách peridotitů v kimberlitech a bazaltech lze určit zda hornina krystalovala v poli stability diamantu či grafitu a tak usuzovat na diamantonosnost výskytu.

Požadavky na rtg mikroanalýzátor použité v tomto typu prospekčních prací, na něž navazují finančně nákladné práce vyhledávací, je kromě možnosti vytvořit velké množství údajů (stovky až tisíce analýz) též spolehlivost a přesnost analytických dat. Obě podmínky splňuje automatizovaný, počítačem řízený rtg mikroanalýzátor, na př. ARL-SEM, užívaný v naší laboratoři. Základní údaje o typu výstupu, korekčních, standardizačních procedurách i mezích reprodukovatelnosti nastavení píků i analytických výsledků jsou uvedeny jinde. Pro zajímavost uvádím, že v stabilizovaném, tj. nepřetržitějším režimu (analýzátor "jede" 24 hodin denně), kdy se provádí například analýza minerálů silikátové matice (s devíti prvky: Si, Ti, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K), lze během jedné hodiny analyzovat 15-20 bodů. Výstupem jsou tištěné, korigované koncentrace prvků v oblasti jednotlivých bodů.

Správnost analýz vypracovaných v laboratoři rentgenové mikroanalýzy v ÚÚG je ověřována kontrolními analýzami zahraničních standardů s použitím vlastních standardů (ÚÚG). Uvedeny jsou výsledky ze září 1979 (analyzoval autor).

Koncentrace některých složek používaných standardů v zahraničí	Naše kontrolní analýzy zahraničních standardů; Ø 3 měření zjištěné koncentrace	Typ minerálu	
SiO ₂	62,78	62,99	oligoklas
Al ₂ O ₃	23,02	22,53	oligoklas
FeO	11,39	10,53	olivín
MnO	40,78	40,44	rhodonit
MgO	47,45	47,40	olivín
CaO	4,37	4,62	oligoklas

Radim R y b k a , Ústřední ústav geologický,
Praha: Programové vybavení pro automatické ovládní rtg
mikroanalyzátoru

V současné době vyráběné rtg mikroanalyzáto-
ry používají minipočítače PDP-11 nebo LSI-11, které umožňují
okamžité zpracování (přepočítání, korigování) naměřených dat
a zároveň automatické provádění většiny pracovních úkonů
operátora mikroanalyzátoru.

Postup jednotlivých automaticky prováděných
úkonů je dán programem, který je předem sestaven a před
vlastním měřením uložen do operační paměti minipočítače.
Výrobci rtg mikroanalyzátorů tyto programy sami sestavují
a uživatelé spolu s mikroanalyzáto-
rem dodávají celou řadu
těchto programů pro jednotlivé typy a možnosti mikroanalýz.

Tyto programy jsou napsány v systémových jazy-
cích, jež jsou zpravidla tvořeny jazykem BASIC a řadou in-
strukcí (psaných v jazyce BASIC) pro automatické nastavová-
ní spektrometrů, X, Y, Z koordinát vzorku, ovládní elek-
tronového svazku, čtení intenzit rtg záření atd. Každý vý-
robce si takto pro svůj typ mikroanalyzátoru vytvoří sys-
témový software (pro přístroj JEOL Super Probe 733 - systé-
mový jazyk JASCAL, pro přístroj ARL SEMQ systémový jazyk
BLISS, pro přístroj CAMEBAX software systém CIMSES a CLASS).

Je nutno podotknout, že tento software se nesmí
zaměňovat se software vytvořeným výrobcem minipočítačů (lo-
ader, editor debugger, assembler, diagnostické programy atd.).

Protože tyto systémové jazyky jsou odvozeny od
snadno pochopitelného a zvládnutelného komunikačního jazyku
BASIC, může operátor algoritmem programů a jejich výpisů
porozumět, a tyto programy upravovat. Např. je možno měnit
délku časového intervalu měření intenzit rtg záření, upra-
vovat polohu spektrometrů pro měření pozadí, ovlivňovat
rychlost nebo přesnost vyhledávání píků rtg čar, částečně
zasahovat do korekčních výpočtů, zavádět další smyčky nebo
čekací doby pro kontrolu určitých parametrů přístroje atd.

Je možno však i kombinací příslušných instrukcí
pro ovládní elektronového svazku nastavení pozice spektro-
metrů a preparátu sestavovat i vlastní řídicí programy (on
line) nebo programy v jazyce BASIC, jež nemusí mít žádnou
souvislost s rtg mikroanalýzou.

Odborná skupina instrumentálních radioanalytických metod

Dne 12. června 1980 se konal v Ústavu jaderného
výzkumu v Řeži seminář, jehož pořadatelem byla odborná
skupina radiochemie ČVTS ÚJV spolu s odbornou skupinou in-
strumentálních radioanalytických metod ČSSS při ČSAV a od-
bornou skupinou jaderné chemie Čs. společnosti chemické
při ČSAV.
Seminář připravil a řídil Ing. Jan Kučera, CSc. a Ing. M.
Vobecký.

Na programu semináře byly přednášky Prof. Dr.
J.J.M. de Goeije z Interuniversity Reactor Institute v
Delftu.

Přednášel na tato témata:

Příprava krátkodobých radionuklidů pro lékařské účely

Moderní trendy v neutronové aktivační analýze biologických
materiálů

Stopová analýza metodou PIXE.

ZPRÁVY

Dušan P a p o u š e k , Ústav fyzikální chemie a elektrochemie J. Heyrovského, ČSAV, Praha: Spektroskopie ve státním plánu základního výzkumu v pětiletce 1981 - 1985

Dne 26. června 1980 byly provedeny vstupní oponentury hlavních úkolů státního plánu základního výzkumu (dále jen SPZV) stěžejního směru IV-2 "Fyzikálně chemické zákonitosti a metody" pro období pětiletky 1981 - 1985. Jedním z výsledků této oponentury bylo zařazení nového hlavního úkolu SPZV, který je označen jako IV-2-2 "Spektroskopie".

Účelem tohoto článku je informovat členy Čs. spektroskopické společnosti o důvodech, které vedly k tomu, že poprvé byla spektroskopie zařazena do SPZV jako samostatný hlavní úkol, jak byly vytýčeny hlavní cíle tohoto výzkumného programu a jaká je struktura hlavního úkolu.

Úvodem nejdříve stručná informace o struktuře SPZV obecně a o způsobu zařazení spektroskopie v hierarchii SPZV. Jednotlivé plánovací a kontrolní úrovně SPZV lze charakterizovat směrem od vyšší úrovně k nižší touto posloupností:

IV	Program,
IV-X	Stěžejní směr,
IV-X-Y	Hlavní úkol,
IV-X-Y/Z	Dílčí úkol.

Číslo IV konkrétně značí program "Nové chemické procesy, jejich kontrola a technika". Každý program se člení na stěžejní směry; např. IV-2 značí stěžejní směr "Fyzikálně chemické zákonitosti a metody". Stěžejní směry se dále člení na hlavní úkoly; z výše uvedeného tedy vyplývá, že spektroskopie byla zařazena jako samostatný hlavní úkol stěžejního směru IV-2, který je součástí programu IV.

V důvodové zprávě k zařazení tohoto hlavního úkolu, která byla přednesena na vstupní oponentuře, byla nejdříve uvedena následující stručná charakteristika postavení spektroskopie v základním i aplikovaném výzkumu: Spektroskopie patří k progresivním oborům, s mimořádně rychlým rozvojem v oblasti teorie a zejména v oblasti přístrojové techniky, který pronikavě obohacuje naše základní poznání atomové a molekulární struktury hmoty, přináší často unikátní poznatky o procesech probíhajících v přírodě a je jedinou metodou, která tyto poznatky umožňuje získat o objektech, které nejsou přístupné (nebo jen extrémně obtížně) přímému studiu (např. atmosféry planet, mezihvězdný prostor). Spektroskopie ideálně spojuje pokročilé kvantové mechanické a kvantové chemické teoretické přístupy moderní fyziky s exaktním studiem energetických vlastností a struktury molekul a atomů; v posledních letech byl tento vývoj výrazně zrychlen objevem a využíváním stimulované emise elektromagnetického vlnění (lasery a masery).

V tomto smyslu spektroskopie zasahuje v základním výzkumu do mnoha oborů chemie, fyziky, chemické fyziky, astro-fyziky, biofyziky a biologie, přičemž lze předvídat, že tento mezioborový charakter spektroskopie se bude v dalším vývoji uplatňovat ještě výrazněji.

Mezi význačné rysy spektroskopie patří i její rozsáhlé aplikační možnosti, které jsou v podstatě dvojího druhu: 1) je využívána jako metoda k řešení jiných úkolů základního výzkumu, např. při studiu struktury chemických sloučenin, k řešení otázek chemisorpce a heterogenní katalýzy na základě analýzy povrchových vrstev pevné fáze 2) je používána jako analytická metoda při identifikaci látek a v kvantitativních analýzách při dosahování vysokých citlivostí. Tato vysoká citlivost a selektivnost spektroskopických metod i některé jiné možnosti, např. schopnost monitorovat stopová množství látek na dlouhých optických drahách ukazují na význačné aplikace technologického charakteru např. při kontrole a řízení technologických procesů, při sledování znečištění atmosféry.

Jako společenský cíl hlavního úkolu "Spektroskopie" bylo vytýčeno zdokonalení moderní spektrálně analytické metody pro využití v řadě vědních oborů k určování struktury sloučenin a elementárního složení materiálů, včetně povrchových vrstev a získání údajů o energetických hladinách molekul pro zjištění účasti a přeměn různých forem energie při chemických dějích.

Vědecké cíle jsou obsaženy ve formulaci tří dílčích úkolů tohoto hlavního úkolu. Dílčí úkol IV-2-2/1 "Multifotonová excitace a relaxace vysoce vzbuzených molekul" (odpovědný řešitel doc.RNDR. D. Papoušek, DrSc.) je soustředěn v Ústavu fyzikální chemie a elektrochemie J. Heyrovského, ČSAV. Má silně interdisciplinární charakter, neboť k řešení problému laserové excitace molekul na vysoké

vibračně-rotací hladiny a jejího využití k iniciaci nových typů chemických reakcí sdružuje kvantovou teorii a experiment vibračně-rotací spektroskopie vysokého rozlišení, techniku infračervených laserů a studium fotofyzikálních problémů chemické reaktivity.

Nejrozsáhlejší je v tomto hlavním úkolu dílčí úkol IV-2-2/2 "Rozvoj spektroskopických metod pro objasnění struktury a pro kvantitativní analýzu látek" (odpovědný řešitel celého dílčího úkolu je doc. Ing. Dr. Z. Ksandr, CSc). Na řešení tohoto úkolu se budou podílet čtyři pracoviště ministerstva školství a jedno pracoviště ČSAV. Cílem je přispět k poznání obecných vztahů mezi spektrálními vlastnostmi a strukturou látek a zdokonalit potřebné spektroskopické techniky. Dílčí úkol sestává z pěti částí dílčích úkolů, které mají svoje odpovědné řešitele (dále jsou uváděni v závorkách). Jsou to 1) Vypracování metod NMR experimentu, analýzy a interpretace NMR spekter, které by umožňovaly získání konstitučních a stereostrukturních informací zvláště při práci se submikrogramovými kvanty (Ústav organické chemie a biochemie ČSAV; Dr. Z. Samek, CSc). 2) Rozvoj nových metod Fourierovy NMR spektroskopie při řešení struktury molekul (Centrální laboratorium NMR spektroskopie, Chemickotechnologická fakulta Slovenskej vysokej školy technickej, Bratislava; Ing. I. Golej, CSc). 3) Vypracování metod molekulární spektroskopie (infračervené a NMR) pro přesnější kvalitativní a kvantitativní interpretaci spekter; poznání procesů a účinnosti automatizace spekter (Katedra analytické chemie, oddělení instrumentální analýzy VŠCHT Praha; doc. Ing. Dr. Z. Ksandr, CSc; doc. Ing. Dr. M. Hejtmánek, CSc). 4) Kvantitativní studium degradace polymerů spektroskopickými metodami (Katedra koksárenství a plynárenství, VŠCHT Praha; Ing. J. Kubát, CSc). 5) Spektroskopické metody analýzy organických sloučenin na základě poznávání vlastností barevných produktů reakcí (Farmaceutická fakulta UK, Hradec Králové; Dr. D. Svobodová, CSc). 6) Studium mezimolekulových interakcí v kapalně fázi metodami infračervené, NMR a elektronické spektroskopie (Katedra analytické a organické chemie, Přírodovědecká fakulta UP, Olomouc; Ing. V. Bekárek, CSc).

Třetím dílčím úkolem je IV-2-2/3 "Nové spektroskopické techniky a metody" (odpovědný řešitel Dr. Z. Bastl, CSc). Tento dílčí úkol sestává ze tří částí dílčích úkolů: 1) Využití měření polarizačních spekter při analýze absorpčních a luminiscenčních spekter a poznání charakteru elektronicky excitovaných stavů molekul a mechanismů jejich deaktivace s cílem poznání vztahů mezi elektronickou strukturou a spektrálními vlastnostmi látek, které mají vztah k chemii barviv (Výzkumný ústav organických syntéz, Pardubice; Ing. M. Nepraš, CSc). 2) Poznání nestabilních meziproductů chemických reakcí metodami rychlé spektroskopie (Ústav fyzikální chemie a elektrochemie

J. Heyrovského, ČSAV, Praha; Ing. A. Fojtík, CSc).

3) Využití spektroskopie fotoelektronů (ESCA) k řešení problémů katalýzy chemie koordinačních sloučenin, geochemie i k přípravě nových materiálů (Ústav fyzikální chemie a elektrochemie J. Heyrovského, ČSAV, Praha; Dr. Z. Bastl, CSc).

Koordinačním pracovištěm celého hlavního úkolu je Ústav fyzikální chemie a elektrochemie J. Heyrovského, ČSAV, funkci koordinátora hlavního úkolu byl pověřen doc. RNDr. D. Papoušek, DrSc.

Přes značnou rozsáhlost tohoto hlavního úkolu je zřejmé, že se na něm nepodílejí všechna pracoviště, která v ČSSR používají a rozvíjejí spektroskopické metody. V řadě případů totiž příslušná pracoviště došla k názoru, že bude účelnější spektroskopický výzkum považovat za součást řešení dílčích úkolů, které byly zařazeny do jiných hlavních úkolů SPZV.

V této souvislosti je však možno upozornit, že pokud v průběhu řešení výzkumných úkolů v příští pětiletce by se ukázalo účelným některý z úkolů začlenit pod hlavní úkol IV-2-2 "Spektroskopie", např. jako novou část dílčího úkolu nebo součást stávajících, lze o to požádat prostřednictvím koordinátora radu stěžejního směru IV-2 (jejímž předsedou je prof. Dr. Ing. J. Pick, DrSc.).

Zařazení spektroskopie jako nového hlavního úkolu SPZV je nepochybně významným mezníkem v historii Čes. spektroskopie. Hlavní výbor Čes. spektroskopické společnosti nyní zvažuje vhodnou formu účasti společnosti na jeho rozvíjení. V každém případě jsou vítány podněty a připomínky členů společnosti k zaměření tohoto úkolu a jeho dalšímu rozvoji.

Technical Media Abstracts vydává nový časopis, který se nazývá "INTERNATIONAL X-RAY EMISSION SPECTROMETRY (XRF, EPMA and PIXE abstracts)". Je to časopis vycházející čtvrtletně, který sdružuje abstrakta z publikací zabývajících se rentgenovou fluorescenční analýzou, rentgenovou lokální mikroanalýzou (a ostatními pracovními možnostmi elektronové mikrosondy) a dalšími způsoby generace rentgenového záření (particle induced X-ray emission). V časopise jsou rozdělena abstrakta podle témat popisujících teorii spektrometrie, experimentální techniku, aplikace pro biologické a geologické vědy, archeologii i průmyslová odvětví (metalurgie, keramika, petrochemie). Na konci každého čísla je uveden seznam autorů, seznam stanovovaných prvků a index klíčových slov. Abstrakta jsou psána v angličtině a překládají se asi z 19 jazyků (včetně slovenštiny a češtiny). Je sledováno asi 600 časopisů. Zájemci o časopis mohou bližší informace získat na adrese: Dr. C. D. Bailey, Technical Media Abstracts, 31 the Riverains, London SW11 3UN. V zájmu rychlého uvedení našich prací do časopisu by bylo vhodné, aby autoři publikující na téma XRF, EPMA nebo PIXE v českých nebo slovenských časopisech posílali neprodleně separáty svých prací na adresu: Zdeněk Kotrba, Ústřední ústav geologický, Melantrichova 5, 110 00 Praha 1.

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 M. Večerková. Redakční uzávěrka srpen 1980

Pouze pro vnitřní potřebu.