

Československá spektroskopická společnost
ČESKOSLOVENSKÁ SPEKTROSKOPICKÁ SPOLEČNOST

Bulletin

38

Čs. spektroskopická spol.
KNIHOVNA
Přístisk. č. 149

1982

B u l l e t i n

Číslo 38

prosinec 1982

34. schůze hlavního výboru Čs. spektroskopické společnosti se konala dne 9. prosince 1982 a v její pracovní části byly mj. projednány záležitosti :

- úprava stanov Společnosti, které budou předloženy ke schválení ČSAV
- příprava 7. čs. spektroskopické konference v roce 1984 v Českých Budějovicích
- spolupráce s jugoslávskou Komisí pro spektroskopii
- příprava tematického zájezdu na 23. CSI do Amsterdamu; zájezd má být 9 denní a je zařazen do plánu Čedoku; po oznámení ceny zájezdu bude proveden výběr účastníků.

V soutěži mladých spektroskopiků byla udělena I. cena Dr. Turečkovi za práci "Steroelektronické a sterické efekty v hmotnostní spektrometrii" a II. cena J. Polechovi za práci "Luminiscenční a další fyzikální vlastnosti chloridu olovnatého".

Dále byly předneseny příspěvky k hodnocení práce jednotlivých sekcí a zpráva o hospodaření.

V slavnostní části schůze byla pak předána plaketa Jana Marca Marci prof. Ing. Mikuláši Mathernymu, DrSc. Vědeckou práci a zásluhy prof. Mathernyho v oblasti spektroskopie zhodnotil prof. E. Plško, DrSc.

Plaketa Jana Marca Marci z Kronlandu udělena
prof. Ing. Mikuláši Mathernymu, DrSc

Na 34. schůzi hlavního výboru Čs. spektroskopické společnosti dne 9. prosince 1982 byla předána plaketa Jana Marca Marci z Kronlandu prof. Ing. Mikuláši Mathernymu, DrSc z Hutnické fakulty VŠT v Košicích.

Přinášíme stručný výtah z projevu, který při této příležitosti přednesl prof. Ing. E. Plško, DrSc :

Prof. Ing. Mikuláš Matherny, DrSc pracuje v spektroskopické analýze 30 rokov, za ktoré obdobie je možné jeho činnosť hodnotiť z viacerých hľadísk.

Čo sa týka jeho zásluh v oblasti rozvoja a aplikácie spektrochemických metód analýzy stopových prvkov v geologických materiáloch je jedným z prvých čs. priekopníkov zavádzania kvantitatívnych metód analýzy, pričom ako prvý poukázal na potrebu zavedenia transformácií sčernenia fotografického materiálu, čím položil základy pre rozvoj fotografickej fotometrie v ČSSR. Okrem vypracovania mnohých analytických postupov spektrochemickej analýzy sa ihneď v počiatkoch jej rozvoja systematicky venoval aplikácii metód matematickej štatistiky na hodnotenie dosiahnutých výsledkov a veľmi skoro rozoznal potrebu využitia výpočtovej techniky pre spracovanie analytických informácií. Výsledky svojej vedecko výskumnej činnosti publikoval v mnohých pôvodných prácach doma i v zahraničí a predniesol na mnohých domácich i medzinárodných konferenciách, čím v širokom meradle prispel ku propagácii a medzinárodnému oceneniu československej spektroskopie.

Okrem jeho vedeckej činnosti je potrebné vysoko hodnotiť i jeho činnosť organizačnú. Prof. Matherny bol dlhoročným funkcionárom ČSSS, zorganizoval II. čs. spektroskopickú konferenciu v Tatranskej Lomnici r. 1959, letnú školu spektroskopie v Košiciach r. 1967, po XX. CSI viedol sympóziu o spektroskopii nevodivých materiálov vo Vysokých Tatrách, ako i ďalšie odborné podujatia. Osobitne treba hodnotiť, že uviedol do života dnes už tradičné výberové semináre o spektrochemickej analýze nevodivých materiálov, ktoré sa pravidelne opakujú od r. 1970 a patria k významným podujatiam svojho druhu.

V neposlednej miere je potrebné vyzdvihnúť i jeho činnosť výchovnú. Jej odzrkadlením je výchova radu kandidátov vied a doktorov prírodovedy z oblasti spektroskopie tvoriacich základný káder dnes už široko známej spektrochemickej školy na jeho pracovisku v Košiciach.

SEKCE OPTICKÉ ATOMOVÉ

Spektroskopie

Odborná skupina atomové absorpční a plamenové spektroskopie

Kurz atomové absorpční spektrometrie pro začátečníky a mírně pokročilé byl uspořádán ve dnech 7. a 8. září 1982 na VŠCHT v Praze. Bylo to v podstatě opakování kurzu uspořádaného v roce 1979, které si vyžádali členové odborné skupiny. Odborná náplň byla přizpůsobena okolnosti, že většina účastníků je z řad nových uživatelů AAS v průmyslových a výzkumných laboratořích. Na přednáškové části se podíleli Doc. Ing. M. Hejtmánek (VŠCHT), Dr. J. Musil (ÚÚG), Ing. D. Kolihová (VŠCHT) a Dr. V. Sychra (VŠCHT). Z 91 frekventantů kurzu se jich 64 přihlásilo na jednodenní praktikum, které se uskuteční v lednu až březnu 1983 na šesti vybraných pracovištích AAS (VŠCHT Praha, katedra anal. chemie a CL AAS), ÚÚG Praha, EGÚ Praha, Lachema Brno a PF UK Bratislava). V rámci kurzu se podařilo ve spolupráci s k.p. Sklo-Union Labora Praha uspořádat i demonstraci nejnovějších přístrojů firmy Varian (AA-975 a GTA-95). Kurz se setkal s velkým zájmem všech účastníků a bylo zejména oceněno vydání zvláštních skript pro kurz "Atomová absorpční spektrometrie", která v současné době představují jediný novější monografický materiál v českém jazyce.

4. čs. konference o atomové absorpční a plamenové spektroskopii se uskutečnila ve dnech 20. - 24. září 1982 v rekreačním středisku k.p. Spolana Neratovice v Chlumu u Třeboně. Konference má periodický charakter a pořádá se jednou za 3 roky. Program konference zahrnoval problematiku plamenové AAS, AAS s elektrotermickou atomizací a ICP-spektrometrii. Bylo předneseno 5 plenárních přednášek vyzvanými hosty ze zahraničí a dále pak 5 hlavních přednášek předními odborníky z ČSSR. Program konference zahrnoval dále 41 referátů a 11 posterů.

Jedním z hlavních přínosů konference byla účast prof. B. V. Lvova z leningradského Polytechnického institutu, zakladatele AAS s elektrotermickou atomizací, který přednesl ob-

šírný referát k problematice plynné atmosféry v grafitové kytvě na mechanismus atomizace a mimo to se aktivně podílel na řadě diskusí k problematice AAS s ETA. Osobní účast prof. Lvova na konferenci zřejmě podnítila i zájem dalších zahraničních účastníků, aby ve svých příspěvcích prezentovali aktuální a nejzávažnější výsledky i teoretické závěry. Zahraniční delegáti, jichž bylo celkem 22 z 11 zemí, se mohli přesvědčit o vysoké úrovni prací řadových uživatelů AAS v ČSSR, s nimiž se nemohou seznámit prostřednictvím odborných časopisů. V sekci posterů byly prezentovány i ukázky přístrojového vybavení zhotoveného uživateli AAS a byla k dispozici podrobná dokumentace.

Paralelně s úspěšným odborným programem se podařilo realizovat i atraktivní program společenský, zahrnující dva večery s tancem a exkurzi do sklárny Bohemia v Chlumu u Třeboně s odborným výkladem. Příjemné prostředí rekreačního střediska, především jeho zámecký park, a okolnost, že účastníci konference se vesměs znají již z dřívějších setkání, přispělo k vytvoření přátelské atmosféry, v níž probíhala řada neformálních diskusí mimo oficiální program. K dobré úrovni konference přispěla i součinnost organizačního výboru, takže byl dodržen časový rozvrh a byla zajištěna bezporuchová projekce diapozitivů.

Pro účastníky konference byl vydán sborník abstrakt plenárních přednášek a referátů. Další zájemci si mohou sborník objednat v sekretariátu Společnosti, pokud bude zásoba stačit.

Byly předneseny tyto hlavní přednášky :

B.V.L v o v , Polytechnical Institute, Leningrad, USSR : A new approach to the problem of atomization in electrothermal atomic absorption spectrometry

R.E.S t u r g e o n , Division of Chemistry National Research Council of Canada, Ottawa, Ontario : Microwaves, mass spectrometry and graphite furnace atomic absorption spectrometry

T.K á n t o r , Technical University of Budapest, Hungary: Furnace and flame combined atomic absorption methods for studying high temperature vaporization processes

N.W.B a r n e t t , G.F.K i r k b r i g h t , University of Manchester, U.K. : Some studies of direct graphite rod sample introduction to the inductively coupled plasma for analysis

K.D. i t t r i c h , Karl-Marx-Universität, Leipzig, DDR : Einige Möglichkeiten und Probleme des Einsatzes von Lasern in der analytischen Atomspektroskopie

E.P l š k o , J.K u b o v á , V.S t r e š k o , Geologický ústav UK, Bratislava : Význam absorpcie žiarenia v elektrickom oblúku pre jeho analytické využitie

I.N o v o t n ý , Universita J.E.Purkyně, Brno : Faktory ovlivňující atomizaci selenu

V.S y c h r a , D.K o l i h o v á , R.H l a v á č , VŠCHT Praha, J.D o l e ž a l , SLS ČSAV a VŠCHT Praha, P.P ů s c h e l , Z.F o r m á n e k , VÚHU Most : Stanovení některých nízkotěkavých analytů ve wolframovém elektrotermickém atomizátoru WETA-82

Z.S l o v á k , B.D o č e k a l , VÚCH n.p. Lachema Brno, J.V a n č u ř í k o v á , VŠCHT Pardubice : Některé interferenční jevy při přímém stanovení prvků v těžce mineralizovatelných organických látkách metodou AAS s ETA

SEKCE MOLEKULOVÉ

SPEKTROSKOPIE

Odborná skupina spektroskopie pevného stavu

24. pracovní schůze se konala dne 5. listopadu 1982 ve Fyzikálním ústavu ČSAV v Praze.

Schůzi připravila a řídila Dr. Milena Závětová, CSc.

Byla přednesena přednáška :

Jiří O s w a l d , Fyzikální ústav ČSAV, Praha : Spektroskopie laserových stechiometrických materiálů

Laserové stechiometrické materiály jsou materiály, kde jako opticky aktivní ionty vystupují trojmocné ionty vzácných zemin tvořící krystalovou podmřížku s přesně definovanou vzájemnou polohou a vzdáleností. Takovými materiály jsou např. $\text{NdP}_5\text{O}_{14}$, $\text{NdLiP}_4\text{O}_{12}$, $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)_4$, $\text{NdNa}(\text{WO}_4)_4$ /1/.

Zájem o tyto materiály byl vyvolán jejich praktickým použitím (minilazery vhodné pro optoelektroniku, pro konstrukci laserů s velkým výkonem a vysokou účinností) a unikátními fyzikálními vlastnostmi. Díky pravidelnému uspořádání iontů vzácných zemin v krystalové mřížce, lze mnohem snáze studovat jejich vzájemnou interakci a její vliv na různé fyzikální procesy, než u dosud běžně používaných laserových materiálů.

Cílem práce v FzÚ ČSAV bylo studium vlivu interakce iontů Nd^{3+} na luminiscenci $\text{Nd}_x\text{La}_{1-x}\text{P}_5\text{O}_{14}$. Konkrétní úkoly vyplynuly z dosud nevyřešených otázek studia procesů v $\text{Nd}_x\text{La}_{1-x}\text{P}_5\text{O}_{14}$

/2/. Byla měřena excitační, emisní spektra a kinetika doznívání luminiscence. Výsledky měření lze shrnout do čtyř bodů :

- 1) Experimentálně byl vyšetřen vliv reabsorpce emitovaného světla krystalem $\text{Nd}_x\text{La}_{1-x}\text{P}_5\text{O}_{14}$ pro $x = 1; 0,54$ a $0,01$ při $T = 77 \text{ K}$ a 300 K pro přechod $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$. Byl sestaven jednoduchý model reabsorpce, který pouze za předpokladu rovnovážného obsazení hladin kvantitativně popisuje experimentální výsledky emisních spekter /3/.

- 2) Při měření kinetiky doznívání luminiscence bylo zjištěno rychlé počáteční neexponenciální doznívání luminiscence, které bylo vysvětleno interakcí iontů Nd^{3+} ve stavech $^4\text{F}_{3/2}$ podle Blättheho aj. /4/.
- 3) Byla zjištěna luminiscence z vyšších excitovaných stavů $^4\text{G}_{5/2}$, $^2\text{G}_{7/2}$ a změřena doba života v těchto stavech 200 ns.
- 4) Byla zjištěna závislost excitačních spekter na emisním přechodu, při kterém byla měřena. Tato závislost byla vysvětlena vzájemnou interakcí iontů Nd^{3+} /2/.

Literatura :

- /1/ G. Huber - Current Topics in Materials Science vol.4 North-Holland PC. Amsterdam 1980
- /2/ J. Oswald - Disertační práce 1982
- /3/ J. Oswald, J. Pastrnák, Czech. J. of Phys. B 32 101 1982
- /4/ M. Blatte aj. - Appl. Phys. 1 275 1973

25. pracovní schůze se konala dne 22. listopadu 1982 ve Fyzikálním ústavu ČSAV v Praze.

Schůzi připravila a řídila Dr. Milena Závětová, CSc.

Byla přednesena přednáška :

Milan V a n ě ě k , Fyzikální ústav ČSAV, Praha : Spektroskopie stavů v zakázaném pásu amorfního křemíku fotoelektrickými metodami

Hustota stavů $N(\xi)$ v zakázaném pásu amorfního křemíku je středem zájmu jak základního tak i aplikovaného výzkumu. Z hlediska základního výzkumu nás zajímá rozložení a podstata defektů (stavů v zak. pásu), z hlediska aplikačního, pak přeměnu sluneční energie v energii elektrickou ve fotovoltaických člancích, pak velikost a rozložení $N(\xi)$ ve značné míře určuje účinnost fotovoltaické přeměny.

V referátu byla diskutována metoda konstantního fotoproudu k určení spektrální závislosti absorpčního koeficientu $\alpha(E)$ v rozsahu $10^{-2} - 10^5 \text{ cm}^{-1}$ v oblasti "příměsová" a vlastní absorpce na tenkých vrstvách amorfního hydrogenovaného křemíku a-Si:H. Při této metodě je udržován konstantní fotoproud při změně vlnové délky dopadajících fotonů změnou počtu těchto fotonů $F(E)$. Za určitých předpokladů pak platí

$$\alpha(E) \sim \frac{\text{const.}}{F(E)}$$

Naměřené spektrální závislosti $\alpha(E)$ na "čistých" i n-ty-pových vzorcích v široké úrovni dotace byly interpretovány optickou emisí elektronů z výběžku stavů valenčního pásu (klesajících jako $\exp(-E/E_0)$) a z Gaussovského rozložení stavů poblíž středu zakázaného pásu (poloha E_I , výška $N(E_I)$, pol šířka W) nad pohyblivostní hranu a-Si:H.

Hustota stavů $N(\epsilon)$ v zakázaném pásu byla získána dekonvolucí výrazu :

$$\alpha(E) = \frac{\text{const}}{E} \int \left\{ A \exp \left[\frac{-(E_0^0 - E + \epsilon)}{E_0} \right] + N(E_I) \exp \left[\frac{-(\epsilon + E_I - E)^2}{2W^2} \right] \right\} \epsilon^{1/2} d\epsilon$$

Byly diskutovány předpoklady tohoto hrubého přiblížení. Gaussovské rozložení stavů poblíž středu zakázaného pásu bylo přiřazeno nenasyčené Si vazbě (dangling bond).

SEKCE SPECIÁLNÍCH

SPEKTROSKOPICKÝCH METOD

Odborná skupina hmotnostní spektrometrie

13. pracovní schůze se konala dne 27. srpna 1982 v Ústavu fyzikální chemie a elektrochemie J.H. ČSAV v Praze.

Náplní byla přednáška prof. Helmuta Schwarzze, Institut für Organische Chemie, Technische Universität West Berlin: Pyramidal Carbocations. Přednáška byla na vysoké odborné úrovni, byla doprovázena širokým zájmem a diskusí.

Odborná skupina rentgenové spektrometrie

22. pracovní schůze se konala ve dnech 6. a 7. října 1982 v hotelu Černigov v Hradci Králové. Schůzi připravila a řídila Dr. Jaroslava Waňková, CSc.

Byly předneseny přednášky :

M. K o h o u t, Geindustria n.p., Černošice : Technické parametry rtg spektrometrů firmy Philips a programové vybavení spektrometru PW 1400.

V příspěvku bylo nejprve stručně pojednáno o technických parametrech posledních typů rtg fluorescenčních spektrometrů firmy Philips, sekvenčním spektrometru PW 1400 a simultánním spektrometru PW 1600/10. Následovala podrobnější informace o organizaci programového vybavení mikroprocesorové řídicí části spektrometru PW 1400. Byly uvedeny příklady některých zajímavých ovládacích příkazů.

V poslední části příspěvku byly opět formou přehledu uvedeny programové možnosti vyhodnocovací jednotky spektrometru (minipočítač). Poněkud podrobněji byla uvedena organizace pracovní části programového vybavení minipočítače. Příspěvek byl zakončen stručnou informací o možnostech matematické části programového vybavení.

Zdeněk E r s e p k e , Výzkumný a zkušební ústav NHKG, Ostrava : Přehled současných typů rentgenových fluorescenčních spektrometrů.

V přehledu byly porovnávány tyto typy rentgenových spektrometrů :

- 1) Střední a velké laboratorní rtg spektrometry s buzením rtg lampou
 - 1.1 Vlnově dispersní
 - 1.1.1 Simultánní
 - 1.1.2 Sekvenční
 - 1.1.3 Hybridní (simult. kombinované se sekvenčním)
 - 1.2 Energiově dispersní
 - 1.3 Smíšené (vlnově dispersní doplněné energ.dispersním kanálem)
- 2) Malé mobilní nebo i lehce přenosné laboratorní a provozní spektrometry, pracující s radionuklidy a používající proporcionální detektory ve spojení s :
 - 2.1 Rossovémi filtry
 - 2.2 Amplitudovým analysátorem a energodispersní technikou
- 3) Speciální ON LINE provozní spektrometry, případně s automatickými linkami pro úpravu vzorků.

Byly probírány spektrometry těchto výrobců :

ARL, Burovestnik, Edax, Jeol, Kevex, Mikrospec, PGT, Shimadzu, Siemens, Teltron, Tracor Northern, Outokumpu, Ortec, Rigaku, United Scientific, Zeiss, (firma Philips nebyla komentována, protože byla předmětem zvláštního referátu).

Obchodní novinkou je uvedení spektrometrů s monochromátory pro uhlík a prvky od kyslíku (včetně) výše a spektrometrů jejich disperze a uspořádání kanálů umožňuje kromě celkových obsahů stanovit i relativní zastoupení různých valenčních stupňů u velmi lehkých a přechodových prvků (Al, Si a V až Cu) japonskými výrobci.

Jaroslav Č e c h u r a , Alena Ř e z á č o v á , Ústřední výzkumný ústav Škoda k.p., Plzeň : Stanovení nízkých koncentrací As, Sb a Sn v oceli a litině metodou rtg spektrální analýzy.

V příspěvku bylo pojednáno o problematice stanovení nízkých koncentrací prvků aplikací rentgenové fluorescenční spektrometrie. Konkrétně byl popsán způsob rentgenospektrálního stanovení 0,002 - 0,2 % As, Sb a Sn v různých typech ocelí a litiny, včetně otázky přípravy vhodného spektrometrického vzorku. Přítomnost uvedených prvků již při nízké koncentraci negativním způsobem ovlivňuje technologické vlastnosti oceli.

Správnost rentgenospektrální analýzy byla ověřena pomocí standardních vzorků analyzovaných jinými analytickými metodami. Na základě dosažených výsledků lze konstatovat, že rentgenospektrální stanovení 0,002 - 0,2 % As, Sb a Sn v oceli a litině je z hlediska požadavku na přesnost a správnost plně rovnocenné normovaným analytickým metodám.

Karel K l í c h a , Železářny A.Zápotockého, Vamberk : Analýza vysokolegovaných ocelí metodou rentgenspektrální analýzy.

Rudolf F i e r l a , Vítkovice-železářny a strojířny K.G., Ostrava : Využití scanneru u rtg.spektrometru Siemens MRS 300 pro rutinní analýzu ocelí.

Odborná skupina Mössbauerovy spektroskopie

15.pracovní schůze se konala ve dnech 4. a 5.listopadu 1982 v Horském hotelu v Pezinoku na téma "Aplikace Mossbauerovy spektroskopie při sledování magnetických vlastností materiálů".

Schůzi připravil a řídil Ing.Jozef Sitek, CSc.

Byly předneseny přednášky :

Mikuláš P r e j s a , katedra jadrovej fyziky a techniky EF SVŠT, Bratislava : Využitie Mössbauerovej spektroskopie pri skúmaní transformátorových plechov.

Skúmali sa vlastnosti transformátorových plechov z hľadiska ich wattových strát. Ukázalo sa, že doménová štruktúra týchto materiálov významne ovplyvňuje procesy premagnetovania a v konečnom dôsledku aj ich straty. Na sledovanie orientácie doménovej štruktúry sa využila zmena intenzity 2. a 5. čiary Mössbauerovho spektra. Vplyv na zmenu uvedených intenzít a teda na zmenu doménovej štruktúry bol jednoznačne nameraný pri vonkajších tlakových a magnetických poliach. Taktiež jednoznačne bol zistený vplyv povrchovej izolácie na doménovú štruktúru. Kombináciou vonkajších mechanických napätí a magnetického poľa, ktorými sme súčasne pôsobili na transformátorové plechy bolo možné pomocou Mössbauerovej spektroskopie nedeštruktívne zistiť mechanické napätie, ktoré na týchto materiáloch vyvoláva povrchová izolácia. Mössbauerová spektroskopie taktiež jednoznačne dokázala vzájomné magnetické ovplyvňovanie transformátorových plechov vo zväzku bez prítomnosti vonkajšieho magnetického poľa.

Jozef S l á m a , katedra teoretickej a experimentálnej elektrotechniky EF SVŠT, Bratislava : Súvis magnetických vlastností a tvaru Mössbauerového spektra v orientovaných FeSi plechov.

Magnetická anizotropia orientovaných FeSi plechov ovplyvňuje Mössbauerové spektrá, čo sa prejavuje zmenou intenzít druhej a piatej čiary. Predpokladá sa, že táto zmena intenzít súvisí so zmenami efektívnej orientácie vektora magnetizácie vo vzorke a teda súvisí so zmenami doménovej štruktúry. V práci sú porovnávané výsledky získané Mössbauerovou spektroskopiou s niektorými klasickými meraniami magnetických veličín ako sú magnetizačné charakteristiky, vratné permeability, vnútorný demagnetizačný faktor, výkonové straty a doménová štruktúra.

Prednosťou merania magnetických materiálov pomocou Mössbauerovej spektroskopie je skutočnosť, že sa môžu robiť ne-deštruktívne merania bez použitia vonkajšieho magnetického poľa. Merania zmien Mössbauerových spektier ukazujú, že medzi orientovanými plechmi vo zväzku existuje silné vzájomné magnetické pôsobenie, ktoré ovplyvňuje magnetické vlastnosti poskladaných magnetických obvodov.

Tomáš Z e m č í k , Ústav fyzikální metalurgie ČSAV,
Brno : Feromagnetismus lunárních vzorků.

Již z mössbauerovských spekter průměrných vzorků a jejich frakcí z regolitu LUNY-16 a LUNY-20 je patrné, že vedle nemagnetických minerálů (silikáty, ilmenit) jsou přítomny feromagnetické částice s efektivním polem blízkým železu alfa. Byl vyvíjen přípravek a ověřeno experimentální uspořádání pro mössbauerovská měření malých částic o průměru 0,1 až 0,5 mm. Mössbauerova spektra ^{57}Fe v několika částicích hornin z LUNY-16 i LUNY-20 dovolila identifikovat opakní fáze volně se vyskytující anebo vrostlé či pokrývající horninu jako kovové železo s proměnným obsahem niklu. Kalibrace hyperjemného pole umožnila rozlišit téměř čisté endogenní železo od více či méně legovaného niklem (5 až 10 hm.%), tj. zčásti či zcela meteoritického. Práce na částicích s magnetickými složkami s efektivním polem podstatně se lišícím od kovového železa pokračují.

František G á b r i š , Jozef S i t e k , katedra jadrovej fyziky a techniky EF SVŠT, Bratislava : Niektoré vlastnosti amorfných zliatin typu Fe-B.

Pomocou Mössbauerovej spektroskopie sme sledovali vlastnosti amorfnej kovovej zliatiny $\text{Fe}_{82}\text{B}_{18}$. Zamerali sme sa na zachytenie tvorby fáz pri počiatkovej kryštalizácii. Vzorky boli žíhané po teplotu 400°C a prudko ochladené po 15, 30, 45, 70, 90, 180 a 300 minútach. Výsledky ukázali, že počiatok kryštalizácie je charakterizovaný tvorbou $\alpha\text{-Fe}$ a tuhého roztoku Fe-B a fázy Fe_3B . Za 30 minút sme pozorovali i zvyšky amorfnej fázy. Ustálenie nastalo po 45 minútach, kedy zostali len dve fázy, a to $\alpha\text{-Fe}$ a Fe_3B . Metastabilná fáza Fe_3B však obsahuje viac zložiek ako tri, ako sa pôvodne predpokladalo. Ďalej sme vyšetrovali vplyv mechanického namáhania v ťahu na pásku amorfnej zliatiny $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{B}_{20}$. Ťahový diagram vykazoval lineárnu závislosť. Na Mössbauerových spektrách meraných pod vplyvom namáhania vzorky v ťahu sme nepozorovali žiadne zmeny. Po roztrhnutí vzorky sa zmenili intenzity čiar, pričom tvar spektra zostal zachovaný. Príčinu tejto zmeny možno hľadať v súvislostiach medzi plasticou deformáciou a magnetickými vlastnosťami pások. Na týchto prácach sa v súčasnosti naďalej pokračuje.

Yvona K r e i s l e r o v á , Ústav fyzikální metalurgie ČSAV, Brno : Sledování krystalizace amorfní slitiny $\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$ Mössbauerovou spektroskopií.

Mössbauerovou spektroskopií byla sledována transformace

amorfní slitiny $\text{Fe}_{83}\text{B}_{17}$ do krystalického stavu během izotermního žíhání při relativně nízkých teplotách (473 až 653 K). V amorfním stavu byly získány široké asymetrické distribuční křivky hyperjemného pole. Již při teplotě 613 K byla zachycena změna směru vnitřní magnetizace. Při teplotě 633 K byla detekována vznikající krystalická fáze $\alpha\text{-Fe}$ a z poměru ploch distribučních křivek stanoven její obsah $2,2\%$. Při teplotě o 10 K vyšší byl obsah $\alpha\text{-Fe}$ fáze již $22,3\%$. Po dalším tepelném zpracování byla fázovou analýzou vedle $\alpha\text{-Fe}$ fáze zjištěna i další krystalická fáze, která hodnotami hyperjemných polí odpovídá tetragonální Fe_3B fázi.

Pavol B a j č i , Jozef S i t e k , Milan H u c l , katedra jadrovej fyziky a techniky EF SVŠT, Bratislava : Vlastnosti supravodivých multifilamentov typu Nb_3Sn .

Jedným zo supravodivých materiálov s pomerne vysokou T_c (17 K) je Nb_3Sn . V sústave Nb-Sn je možný vznik troch fáz Nb_3Sn , NbSn_2 , Nb_6Sn_5 a tuhého roztoku Sn v Nb. Rôznou technológiou prípravy týchto materiálov možno meniť obsah jednotlivých fáz a tým aj vlastnosti supravodiča. Fázovú analýzu sme robili na troch vzorkách multifilamentov pomocou Mössbauerovej spektroskopie. Prvá vzorka bola jednožilová zhotovená pomocou hydroextrúzie pri izbovej teplote s nasledujúcim pretláčaním. Druhá a tretia boli 1159 žilové o priemere $0,3$ a $0,4$ mm pripravené z dvoch súborov pretláčaním pri teplotách $550 - 600^\circ\text{C}$ a 750°C . Druhá vzorka bola ešte pretláčaná. Všetky multifilamenty boli pripravené v CuSn matrici s $11-12$ váhovými % Sn. Pri pretláčaní sa teplotne spracovávali pri teplote $450 - 460^\circ\text{C}$ počas 20 minút. Merali sme na štandardnom spektrometri pri izbovej teplote. Zdroj bol BaSnO_3 a detektor scintilačný NaJ(Tl) . Spektrá všetkých vzoriek boli podobné. Vyskytovali sa v nich fázy Nb_3Sn a Cu_3Sn . Aby sme vylúčili možné chyby pri určení fázy Nb_3Sn , boli vzorky podrobené leptaniu v kyseline dusičnej po dobu asi 60 minút. Nasledovné merania potvrdili, že sa jedná o fázu Nb_3Sn . Na vzorke 3 sa prejavila určitá anomália, ktorá nezodpovedá žiadnej z fáz systému Nb-Sn. Túto anomáliu v tvare krivky môže zapríčiniť nestechiometria fázy Nb_3Sn . Potvrzuje to aj meranie T_c indukčnou metódou, ktoré poukazujú na prítomnosť nestechiometrickej fázy Nb_3Sn .

Na základe týchto výsledkov môžeme povedať; že stehiometria Nb_3Sn sa zlepšuje so zvyšovaním teploty pretláčania alebo difúznym žíháním; že Nb_3Sn vrstva nie je kompaktná a fáza Nb_3Sn sa tvorí difúziou Sn na hraniciach zŕn Nb; že ani jedna z použitých technológií nedovoľuje vytvoriť CuSn-Nb drôty bez vzniku Nb_3Sn .

Tomáš Ž á k , Ústav fyzikální metalurgie ČSAV, Brno : Souvislost magnetických vlastností a atomové struktury slitin na bázi Fe-Al.

Metodou Mössbauerovy spektroskopie spolu s měřením nasycené magnetické polarizace, měrného elektrického odporu a koerzivní síly byl zkoumán vliv atomového uspořádání v několika modelových slitinách Fe-Al i ve vybraném magneticky měkkém materiálu na bázi Fe-Al na makroskopické elektrické a magnetické charakteristiky, především nasycenou magnetickou polarizaci. Dobrý souhlas jejich změřených hodnot s hodnotami vypočítanými z výsledků matematického zpracování mossbauerovských spekter a literárních údajů o distribuci magnetických momentů atomů železa je potvrzením platnosti modelu lokalizovaných, výměnných interakcí i spinů ve zkoumaných slitinách. Zároveň bylo zjištěno, že u těchto slitin nelze předpokládat jednoduchý vztah mezi velikostí hyperjemného magnetického pole a magnetickým momentem příslušného atomu.

Jan T o u l , MFF UK, Praha : Využití Mössbauerovy spektroskopie na katedře fyziky kovů MFF UK v Praze.

Metoda Mössbauerovy spektroskopie je na MFF UK zavedena od roku 1977. Komerční spektrometr s konstantním zrychlením firmy KFKI Budapešť s mnohakanálovým analyzátozem ICA 70 je přizpůsoben pro měření při laboratorní teplotě a při teplotě kapalného dusíku. Mössbauerova spektroskopie slouží jako doplňková metoda při studiu magnetických vlastností intermetalických sloučenin obsahujících železo. V popředí zájmu jsou tuhé roztoky Lavesových fází o složení $A(Fe_{1-x}B_x)_2$ ($A = U, Zr, Y$, $B = Mn, Co, Ni$ popř. Al). Především je studován vliv uranu na vlastnosti 3d prvků obsažených v podobných sloučeninách. Kromě základního výzkumu je Mossbauerova spektroskopie využita při řešení úkolů spolupráce s průmyslem (převážně fázové analýzy) a v pedagogickém procesu jako jedna z úloh speciálního praktika. V současné době byla zahájena výroba průtokového kryostatů pro měření v oboru teplot 4,2 - 300 K.

Odborná skupina elektronové a iontové spektroskopie

6. pracovní schůze se konala dne 29. listopadu 1982 v Národním technickém muzeu v Praze na téma "Kvantitativní aspekty metod analýzy povrchů". Schůzi připravila a řídila doc. Dr. Ludmila Eckertová, CSC Byly předneseny přednášky :

Zdeněk Š r o u b e k , Ústav radiotechniky a elektroniky ČSAV, Praha : Kvantitativní analýza pomocí metody SIMS.

Kvantitativní interpretace SIMS spektra je problematická ze dvou důvodů. 1) rozprašovací koeficient komplikovanějších materiálů není přesně znám, 2) ionizační koeficienty jednotlivých atomů jsou komplikovanou funkcí rychlosti roz-

prašených atomů, jejich elektronové struktury a struktury substrátů. Neznalost rozprašovacích koeficientů v řadě případů není na závadu, avšak neznalost ionizačních koeficientů vylučuje kvantitativní analýzu ve většině případů (mimo např. měření profilů nečistot). V poslední době byl učiněn značný pokrok v objasnění mechanismu, které vedou k ionizaci odprášených částic. Podle nejnovějších představ se vytvoří v oblasti srážkové kaskády silné koncentrace elektro-děrových párů, které ovlivní nábojový stav emitované částice. Náboj částice je dále závislý na prostorové závislosti virtuální ionizační (pro kladnou ionizaci) nebo affinitní hladiny pro negativní ionizaci. Tyto závislosti lze v řadě případů spočítat z prvních principů. Nejasné zatím zůstávají mikroskopické excitační procesy, které vedou k vytvoření elektro-děrových párů. Fenomenologicky se zatím nejlépe popisuje tato substrátová excitace efektivní teplotou elektron-děrového plynu. Je ukázáno, že SIMS spektra oxidů a materiálu $A^{III}B^V$ lze kvantitativně velmi dobře interpretovat pomocí těchto představ.

Josef Z e m e k , Fyzikální ústav ČSAV, Praha : Kvantitativní analýza v Augerově elektronové spektroskopii

Augerova elektronová spektroskopie (AES) patří v současné době spolu s fotoelektronovými spektroskopiiemi k předním metodám studia povrchu pevných látek. Mezi její přednosti patří malá informační hloubka (2-5 monoatomárních vrstev) a tedy vysoká povrchová citlivost. Pomocí AES lze získat informace nejen o zastoupení jednotlivých prvků na povrchu (na kvantitativní nebo i kvantitativní úrovni), ale i o chemických vazbách využitím tzv. chemického posunu energiové polohy daného přechodu a případně analýzou tvaru píku vhodného Augerova přechodu.

Základními problémy v kvantitativní AES jsou :

1. Určení správného počtu Augerových elektronů vybraného přechodu z experimentu
2. Souvislost počtu Augerových elektronů daného přechodu s koncentrací atomů určitého druhu na povrchu

K řešení prvního problému byla vypracována metodika zpracování experimentálních dat, která zahrnuje integraci spekter snímaných v 1. derivaci, započtení korekce na energiovou závislost zisku elektronového násobiče, odečtení pozadí, dekonvoluci s přístrojovou funkcí a integraci (výpočet plochy píku). Za nejnáročnější z uvedených kroků se považuje odečtení vysokého a energiově závislého pozadí.

Řešení druhého problému souvisí se stavem teorie v AES. V současnosti jsou rozpracovány tři základní přístupy :

- i výpočty z prvních principů
- ii metoda prvkových standardů
- iii metoda "exaktních" standardů

První přístup zatím není přímo použitelný pro kvantitativní analýzu, druhá metoda je v současné době nejrozšířenější. To souvisí s dostupností prvkových standardů a s nepřilíš obtížným matematickým aparátem. V poslední době se však ukázalo, že do vzorců pro výpočet koncentrace je třeba začlenit korekční faktory na tzv. maticové efekty. Dosažitelná přesnost je v rozmezí 5 - 30 %. Třetí přístup vede k nejvyšší

přesnosti (pod 5 %) je však spojen s náročnou přípravou homogenních standardů, které se složením příliš neliší od složení studované látky.

Metody kvantitativní analýzy se v současné době intenzivně rozvíjejí. Se zvládnutím problémů kvantitativní analýzy souvisí totiž další pokrok při studiu procesů na atomárně čistých površích, adsorbce, oxidace, segregace a katalýzy.

Jiří P a v l u c h , Matematicko-fyzikální fakulta UK, Praha : Kvantitativní aspekty spektroskopie prahových potenciálů.

Spektroskopie prahových potenciálů (APS) je jednou z méně známých spektroskopických metod analýzy povrchů pevných látek /1/. Její princip vychází z klasických experimentů, při nichž byly zjišťovány skoky ve výtěžku měkkého Röntgenova záření a v proudu sekundárních elektronů z terčíků bombardovaných elektrony, kdykoli bylo dosaženo jisté kritické hodnoty urychlujícího potenciálu. Toto zvýšení proudu sekundárních částic je produktem deexcitace určité vnitřní elektronové slupky atomů terčíku, k jejímž buzení právě začíná docházet při dané energii primárních elektronů. Aby byly excitační prahy zvýrazněny, registruje se při měření zpravidla derivace proudu sekundárních částic podle energie primárních elektronů, čímž získáváme tzv. spektrum prahových potenciálů.

Největší výhodou APS je, že nevyžaduje analýzu energie sekundárních částic. Je tudíž principiálně jednoduchou a levnou metodou určování chemického složení povrchu. Pravděpodobnost excitace atomů terčíku závisí na hustotě neobsazených stavů nad Fermiho hladinou, a proto druhou oblastí uplatnění APS je studium elektronové struktury pevných látek.

Hlavní nevýhodou APS jsou velké rozdíly v relativní citlivosti k různým prvkům. Tato skutečnost znesnadňuje její použití ke kvantitativní analýze povrchů, která však v některých speciálních případech přesto může být velmi úspěšná. Příkladem je kvantitativní analýza slitin přechodových kovů zaplňujících podslupku $d_{3/2}$. Kvantitativní analýza pomocí

Augerovy spektroskopie v tomto případě někdy selhává, protože může dojít k překrývání vrcholů ve spektrech prvků s blízkým atomovým číslem. Za některých aproximací byly odvozeny vztahy sloužící ke kvantitativní interpretaci prahových potenciálů zmíněných slitin. Výsledky analýzy jsou ve velmi dobré shodě s výsledky získanými chemickými metodami a metodou Augerovy spektroskopie (byla-li použitelná).

Literatura :

/1/ Pavluch J. : Písemná práce ke kandidátskému minimu, MFF UK, Praha 1979

/2/ Engelmann H.-J. : Disertační práce, TU Dresden 1982

ZPRÁVY

VII. Mezinárodní konference o infračervené spektroskopii vysokého rozlišení, Liblice 6. - 10.9.1982

Konferenci se účastnilo 102 vědeckých pracovníků z 15 zemí (ČSSR 9, Maďarsko 3, NDR 4, Polsko 5, SSSR 19, UK 3, Belgie 5, Kanada 6, Finsko 1, Francie 9, Holandsko 2, Indie 1, Itálie 7, NSR 24, USA 4), předneseno bylo téměř 90 přednášek. Konference byla zahájena úvodními přednáškami prof.T.Okay (USA) o "Spektroskopických technikách s použitím infračervených laserů", prof.K.Narahari Rao (USA) o "Infračerveném spektru vodíku s použitím vysoce citlivých spektrometrů", prof.I.Millse (Anglie) o "FTS spektroskopii na universitě v Readingu" a dr.J.Kauppinena (Finsko) o "Vysoce rozlišené FTS spektroskopii v oblasti pod 1000 cm^{-1} ".

Většina ostatních přednášek byla přednesena v sekcích o dvouatomových a lineárních molekulách a molekulách typu asymetrického, symetrického a sférického setrvačnicku. Kromě toho byly na programu konference sekce o obecných otázkách teorie a experimentu vysoce rozlišující infračervené a submilimetrové spektroskopie a sekce o pohybech s velkou amplitudou vibrace v nerigidních molekulách.

Vzhledem k tomu, že jde o periodické konference pořádané pravidelně v ČSSR (po 2 letech), můžeme dobře sledovat jejich neustále stoupající úroveň a nadšené hodnocení jejich odborné i společenské úrovně (kromě rozsáhlého odborného programu byl účastníky kladně hodnocen i společenský program - např. výlet do Prahy, koncert Talichova kvarteta v Liblickém zámku, tradiční živánská).

Naše konference umožňují setkání vědeckých pracovníků socialistických a kapitalistických zemí na široké základně a velmi kladně je hodnocena mezinárodními účastníky vysoce pracovní a neformální atmosféra konference.

Pro příští konference vzniká závažný problém, že počet zájemců bude pravděpodobně přesahovat kapacitu nejenom Liblického zámku, ale i hotelu Ludmila v Mělníce a dokonce i motelu v Mělníce, který jsme částečně byli nuceni využívat. Z našich

konferenci o infračervené spektroskopii se proto v budoucnosti stane pravděpodobně prestižní setkání vědeckých pracovníků z Evropy i zámorí, s nutností regulovat počet přijatých přihlášek.

Zprávu podává : doc.Dr.Dušan Papoušek, DrSc

4.celostátní konference "Lasery ve výzkumu a průmyslu"

Ve dnech 27.září až 1.října 1982 byla uspořádána v rekreačním objektu "Kyčerka" Výzkumného ústavu gumárenské a plastikářské technologie Gottwaldov ve Velkých Karlovicích konference "Lasery ve výzkumu a průmyslu."

Mimo Čs.spektroskopickou společnost se na organizaci konference podílela Fyzikální vědecká sekce Jednoty čs.matematiků a fyziků, Čs.společnost chemická a pobočka Jednoty čs.matematiků a fyziků v Olomouci. Předsedou organizačního výboru byl RNDr.Josef Ondra, pracovník Čs.metrologického ústavu v Praze.

Konference se zúčastnilo 118 pracovníků a bylo předneseno 48 referátů a krátkých sdělení z následujících oborů : lasery, lasery ve fyzice a metrologii, lasery v měřicí technice, laserová spektroskopie, lasery v optoelektronice a sdělovací technice, technologické aplikace laserů a lasery v chemii, biologii a lékařství. Pracovalo se i po večeri, kdy od 19.00 do 20.00 hod. pokračoval program konference krátkými sděleními v sekcích. Úroveň referátů i krátkých sdělení byla vysoká a diskuse byla velmi živá. Mimořádné pozornosti se těšila závěrečná panelová diskuse, soustředěná na perspektivy vybraných oblastí laserové techniky.

Účastníci konference přijali na závěr usnesení, ve kterém vyjádřili spokojenost s uspořádáním i průběhem konference a konstatovali, že laserová fyzika a technika ovlivňuje v celém světě mimořádným způsobem progresivní rozvoj ekonomiky v celé řadě oblastí. Je proto třeba tuto tendenci uplatňovat i v Československu, aby laserová technika nezaostávala ve srovnání s Východem ani Západem. Zatím se nedostatek této techniky negativně projevuje v zavádění nových technologií v řadě výrobních odvětví a v rozvoji vědecko-výzkumné základny. Brzdou je i nefungující servis.

Bylo doporučeno konání stejných konferencí pravidelně každé 3 roky a nový organizační výbor pro 5.celostátní konferenci má být svolán s dostatečným časovým předstihem.

Zprávu podává : Ing.Jaromír Moravec, CSc

Analytikertreffen 1982

Chemická fakulta lipské University Karla Marxe ve spolupráci s vědeckými společnostmi NDR pořádá od roku 1974 každoročně semináře "Analytikertreffen". Již dvakrát (1978 a 1982) nesly tématické označení "Atomová spektroskopie - pokroky a analytické využití". Poslední se konal v Neubrandenburgu od 8. do 12.listopadu 1982 av čele jeho vědeckého výboru stál častý host našich spektroskopických konferencí a seminářů doc.Dr.K.Dittrich, DrSc z lipské university. Díky aktivitě

přípravného výboru se podařilo zajistit účast řady zahraničních hostů, jimž byly v programu vyhrazeny přednášky 30 až 45ti minutové.

Teoretické přednášky byly zaměřeny především na problematiku elektrotermické atomizace (C.L.Chakrabarti, Ju.I.Běl-jajev, W.Frech, J.M.Ottaway, V.Sychra, K.Dittrich aj.) a ICP (J.Robin, R.M.Barnes, L.de Galan, J.A.C.Broekaert, K.Ohls aj.) kdežto praktické aplikace zahrnovaly nejrozmanitější problematiku, především plamenové AAS. Celkem bylo předneseno více než 100 příspěvků a předvedeno na 30 posterů.

Myšlenka přivést na seminář do Neubrandenburgu co největší počet zahraničních přednášejících se ukázala jako velmi šťastná. Potvrdily to i diskuse navazující na některé referáty, pro něž bylo v programu vyhrazeno místo. Přes vysoký počet účastníků (přes 400) panovala v průběhu semináře přátelská atmosféra, rozšiřující možnosti vzájemného styku mezi odborníky.

Zprávu podává : Dr.Václav Sychra, CSc
Dr.Milan Fara, CSc

KOMISE

Přístrojová komise

Střední průmyslová škola strojnická, Na Třebešíně 2299,
108 00 Praha 10-Strašnice, potřebuje pro výuku stiloskop
"Industriespektroskop", výrobek firmy Carl Zeiss, Jena-NDR.
U přístroje, který vlastní, chybí okulár, proto by uvítali
i nabídku neúplného nebo jinak poškozeného přístroje.
Nabídku adresujte přímo na zástupce ředitele SPŠS
s. Ing. Stanislava Bohumínského na výše uvedenou adresu.

Jiskrový zdroj HFO-1 (VEB Carl Zeiss, Jena) odprodá Státní
výzkumný ústav sklářský, 501 92 Hradec Králové.
Bližší informace podá Ing. M. Paleček, telefon 32821.

Sborníky semináře "Nové metody optické emisní spektrometrie",
konaného ve dnech 22. - 25.3.1982 v Havířově
je možné zakoupit v Domě techniky ČSVTS Ostrava
(cena sborníku 185 Kčs).

PŘÍSPĚVEK K DISKUSI

Stopová analýza je společným pojítkem většiny spektrálních metod. Výrazné úspěchy mnohých disciplín vedly k jejich rutinnímu využívání, avšak často bez kritického zpětného pohledu na produkované výsledky. Jednou z oblastí, kde správná metodika a interpretace výsledků hraje mimořádnou roli, je analytika životního prostředí. Této problematice byl věnován příspěvek v časopisu Analytical Chemistry /52, 2242-2249, 1980/ "Guidelines for Data Acquisition and Data Quality Evaluation in Environmental Chemistry", který redakce Bulletinu považuje za vhodný ocitovat v téměř úplném překladu, neboť jeho platnost - přes zaměření na organickou analýzu - je obecná. V překladu nejsou ve všech případech použity terminologické ekvivalenty, neboť v řadě případů naše názvosloví není ustálené. To jistě ale nebude bránit tomu, aby se článek stal podnětem k diskusi nejen na poli životního prostředí, ale všude tam, kde nás technologická či jiná potřeba nutí housti na instrumentálním vybavení, jež ve své computerisaci může analytika svést z cesty správného postupu, který se - bohužel - dosud sestává i z takových pracovních operací, jež nelze vtěsnat do mikroprocesorové nicůtky.

Zásady pro získávání dat a jejich hodnocení v chemii prostředí

Předmluva

Pro zajištění kvality prostředí a zdraví lidí jsou nutná data, která se získávají správnými postupy analytické chemie. V září 1978 vyjádřil výbor pro zlepšení prostředí Americké chemické společnosti obavu, že současně používané postupy používané v analytické chemii prostředí jsou do té míry rozličné, že výsledky nejsou použitelné pro mezilaboratorní porovnání. Dále si výbor položil otázku vhodnosti některých

analytických metod, které se používají pro získání dat. Používané analytické postupy často neexistují v psané formě dostatečně kompletní, aby to dovolilo ostatním porozumět a pochopit, jak byla analýza provedena.

Výbor pověřil svůj podvýbor pro analytickou chemii životního prostředí, aby vytvořil soubor zásad, které by pomohly zlepšit celkovou kvalitu analytických prací v této oblasti. Předložené zásady pro získávání dat a vyhodnocování jejich kvality v chemii životního prostředí poskytují návod jak provádět spolehlivé chemické analýzy vzorků ze životního prostředí a zároveň umožnit důvěryhodnější využívání výsledků z více laboratoří.

Je třeba si všimnout, že analytická měření v oblasti životního prostředí jsou vyvinuta pro řadu cílů jako je např. osud látek v prostředí /transformace a transport/ nebo zajištění koncentrace určité látky v prostředí pro zhodnocení míry rizika. Široká oblast aplikací analytických dat a různorodost rozhodovacích procesů pravděpodobně vyžadují různou úroveň analytické spolehlivosti. Potřebná přesnost musí být přiměřená danému účelu a toto musí být případ od případu vždy vymezeno. Výbor věří, že tyto zásady budou všeobecně použitelné a budou se široce aplikovat v celé oblasti stopové organické analýzy. Zároveň uznává, že zásady se budou muset doplňovat s tím, jak pokročí vědecké znalosti.

Podepsání Daniel MacDougall, předseda pro zlepšení prostředí a Warren Crummett, předseda podvýboru pro anal. chemii životního prostředí.

Úvod

Rozhodnutí, která se týkají používání chemických látek, se stále ve větší míře opírají o analýzy, jež zjišťují chemické složení blízko nebo pod úrovní měřenou konvenčními technikami. Tyto stopové analýzy jsou zatíženy mnohými těžkostmi, mezi nimiž jsou důležité vzájemné rušivé vlivy, instrumentální šum a nekontrolovaný přírůstek nebo úbytek stanovovaných látek. Velké množství organických látek v prostředí je zdrojem prvního typu problému; druhým je skutečnost, že složení vzorků může být ovlivněno nekontrolovatelnými proměnnými jako je např. vliv počasí nebo času; mezery v technických znalostech jsou rovněž problémem stejně jako nerovnoměrné vzorkování, neobjevené chyby v systému měření i chyby, jež jdou na vrub lidskému faktoru. Systematické chyby v analýze jsou hlavním zdrojem potíží. Z těchto důvodů je velmi obtížné dosáhnout správnosti ve stopové analýze a přitom je to neobvykle důležité.

Jestliže drahé a časově náročné výzkumy obsahují nejistoty, jako ty, které byly zmíněny nahoře, výsledky mohou být zkreslující nebo nesmyslné. Dobře plánovaný a pečlivě provedený způsob měření je nejlepším přístupem, jak překonat tyto problémy. Takový analytický proces může být představen jako systém, který obsahuje tyto části: plán, odběr vzorků i měření, kalibraci, standardizaci, prověření kvality, statistické procedury, dokumentaci. Jestliže jsou tyto části dobře navrženy a dobře fungují, pravděpodob-

nost produkce dat potřebné kvality roste. Jestliže je však některý článek řetězu slabý nebo dokonce chybí, je kvalita dat ohrožena.

Plánování

Měření musí být založena na dobře promyšleném plánu nebo modelu. Takový plán nebo model je implicitně nebo explicitně zahrnut v každém procesu měření. Data jsou získávána proto, aby se odpovědělo na určité otázky nebo aby byla získána informace, ze které se dají utvořit závěry. Jestliže model, tzn. vzájemné vztahy dat k problému je špatný, potom budou získané závěry rovněž špatné, nezávisle na tom jakou kvalitu má měření. Plán by měl explicitně obsahovat základní předpoklady, tzn. vztahy mezi informacemi a závěry, a stanovit základní specifikace měření. Plán může a měl by být revidován tak, jak to vyžadují další informace; žádný program měření by však neměl být podniknut dříve, než je ucelený plán vytvořen.

Adekvátní plán bude založen na plném pochopení procesu měření a na rozumné hypotéze, která se týká povahy fyzického problému, jež je zkoumán. Nejlépe je ho vytvořit společným úsilím analytického chemika, který velmi dobře zná techniky měření, vědeckého pracovníka, který bude užívat data, a statistika, který bude data hodnotit. Plán by měl specifikovat obecné problémy jednotlivých etap měřicího postupu a odkazovat na protokoly, tzn. detailní popisy jednotlivých plánů a procedur.

Odběr vzorků

Kvalita analytických dat je kriticky závislá na validitě vzorku a na vhodném odběru vzorků.

Cílem je získat vzorky, které reprezentují větší celek, který je studován. Všechny aspekty programu odběru vzorků by se měly plánovat a dokumentovat v detailu a očekávaný vztah mezi postupem odběru a výsledky by se měl explicitně stanovit. Program odběru vzorků by měl zahrnout důvody pro výběr odběrových míst pro dobu získávání vzorků a přijatelnou úroveň fluktuace způsobenou heterogenitou. Detailní popis míst a postupů odběrů je nezbytný a má zahrnout metodologii, způsob označení vzorků, přípravu nádob, přípravu slepého pokusu přímo získaného v terénu, uchovávání vzorků a veškeré procesy, které jsou předřazeny vlastní laboratorní analytické práci. Jako minimum má přijatelný program odběru vzorků obsahovat toto:

1. Vhodný statistický program, který bere v úvahu cíle celého výzkumu a jeho jistoty i nejistoty.
2. Návod na získávání vzorků, označování, uchovávání a transport do analytické laboratoře.
3. Poučení personálu, který bude provádět odběry, detailní popis způsobu odběru vzorku, a všech ostatních procedur, které následují.

Nádoby na vzorky a způsoby uchovávání musí být konsistentní ze stabilitou látek, jež se mají analyzovat, musí být dokázáno, že se v průběhu transportu a uchovávání nemění složení vzorků, přesněji řečeno, že jakékoliv změny neovlivňují chemickou koncentraci případně formu látky, která se má stanovovat.

Zvláštní způsoby transportu a uchovávání jako je např. snížená teplota, vyloučení světla apod. se musí specifikovat.

Požadavky na odběry vzorků

Obecně musí být pečlivě zvážena počet vzorků a kvalita postupu odběru tak, aby byl vzorek dobře charakterizován a bylo dosaženo spolehlivosti konečných výsledků.

Jestliže proces odběru vzorků není jinak specifikován, musí se výzkumník rozhodnout jaká úroveň chyby je přijatelná a jaká je vhodná hladina spolehlivosti a na základě toho určit minimální počet vzorků pro zajištění požadované spolehlivosti měření vzhledem k danému cíli celého výzkumu. Pro stanovení potřebného počtu vzorků je k dispozici několik přístupů.

Protože vzorky z životního prostředí jsou obvykle velice heterogenní, musí jich být analyzováno velké množství, aby se získala platná data. Počet individuálních vzorků, které se musí analyzovat, závisí na druhu informace, kterou požaduje plán daných prací. Jestliže je požadována průměrná směšná hodnota, bude se muset pravděpodobně analyzovat velký počet náhodně vybraných vzorků. Tyto vzorky se budou muset různě zkombinovat a snad i smíchat, aby se získal v rozumné míře homogenní směšný vzorek, ze kterého budou analyzovány dílčí vzorky. Jestliže jsou požadovány koncentrační profily nebo informace o variabilitě populace vzorků, bude zapotřebí analyzovat individuálně a to několiknásobně velký počet vzorků.

Statistický přístup ke vzorkování je možný, jestliže je známa směšná odchylna u jednotlivých vzorků nebo může být v rozumné míře odhadnuta. Příklad, který popisují Walpole a Myers /1/ užívá výrazu

$$N = Z\sigma_n / E / 2 \quad /1/$$

kde N = počet vzorků, Z = konstanta /standard-normál/ z tabulek /např. reference /2/, tabulka 2, str. T-3/, σ_n = směšná odchylna jednotlivých vzorků a E = přípustná chyba ve stanovení průměru pro měřenou vlastnost.

Např. předpokládejme, že vzorky, které se budou analyzovat budou mít průměrnou koncentraci přibližně 0,1 ppm se směšnou odchylkou 0,05 ppm a že přípustná chyba určené hodnoty průměru při 95% hladině spolehlivosti $Z=1,96$ nemá přesáhnout 20% /0,02 ppm/. Další předpoklad se učiní, že chyba měření je malá ve srovnání s měřenou hodnotou a ve výpočtu se může zanedbat.

S těmito hodnotami bude počet požadovaných vzorků

$$N = [(1,96 \times 0,05) / 0,02]^2 = 24 \quad /2/$$

Tzn. že se buď bude analyzovat 24 jednotlivých vzorků a nebo se smíchají a bude se analyzovat homogenizovaná směs. Ovšem homogenizát neposkytne žádnou informaci o variabilitě jednotlivých vzorků /což může být cenné pro posouzení vhodnosti zvolené strategie odběru vzorků/, ani nedokáže, že byl získán dostatečně homogenní vzorek. Tento poslední požadavek by požadoval analýzu dostatečného počtu dílčích vzorků /doporučuje se 7/.

Bohužel, stopová analýza se obvykle provádí v situaci, kdy není známa směšná odchylna jednotlivých vzorků předem a navíc chyba měření nemůže být předpověděna a ani nemůže být považována za zanedbatelnou. V tomto případě musí se pro výpočet celkové směšné odchylny σ_o použít naměřených hodnot, které se vztahují ke směšné odchylce měření a ke směšné odchylce jednotlivých vzorků výrazem

$$\sigma_o^2 = \sigma_m^2 + \sigma_n^2 \quad /3/$$

Určení σ_m může být získáno tzv. pooling procesem, přičemž se používá rozdílu změřených hodnot dvojic homogenizovaných vzorků /ref. 3, strana 316/. Potom směšná odchylna jednotlivých vzorků σ_n se může vypočítat. Pokud takové výpočty nejsou založeny na velkém množství měření /nejméně 7/, směšné odchylny mohou být významně podceny. V takovém případě se musí použít vhodná hodnota Studentova testu /ref. 2, tabulka 4, strana T-5/ a hodnoty t se dosadí místo Z v rovnici /1/ a podobných výrazech.

Rovnice 1 se také použije, aby se určil počet jednotlivých opakovaných měření n , které jsou požadovány, aby se získala průměrná hodnota pro homogenní vzorek v rámci daného intervalu spolehlivosti E. V tomto případě σ představuje směšnou odchylku měření. Tato transpozice rovnice $E = Z\sigma_n / n \quad /4/$

se použije, aby se vypočetl interval spolehlivosti $x \pm E$ pro průměr \bar{x} z n měření.

Jestliže data, jež jsou potřebná, aby se vypočetl minimální počet vzorků /N/ nejsou k dispozici v době, kdy se provádí odběry vzorků, musí se použít empirického přístupu. V tomto případě se doporučuje pravidlo N-N-N /4/. Tzn. že stejné počty /N/ terénních vzorků, slepých vzorků získaných přímo v terénu a terénních slepých vzorků se standardními přidavky se analyzují spolu s kalibračními standardy a kontrolními vzorky. Toto pravidlo bylo poprvé použito americkým Ministerstvem zemědělství pro residua pesticidů jako pravidlo 10-10-10. Tzn. že studie residuí vyžadovala analýzu nejméně 10 vzorků, 10 terénních slepých vzorků a 10 terénních slepých vzorků se standardními přidavky. Pravidlo 7-7-7 se běžně používá americkým úřadem na ochranu prostředí /EPA/ při analýzách vody a odpadních vod. Slepé vzorky získané přímo v terénu /někdy nazývané kontrolní vzorky při zemědělských sledováních/ se často nesnadno připravují a mělo by se věnovat velké úsilí tomu, aby se právě tyto slepé pokusy z prostředí získaly; měly by obsahovat analyzovanou látku v koncentrační úrovni pod mezí detekce používané analytické metody. V určitých případech simulovaný nebo syntetický terénní slepý vzorek je jedinou alternativou.

Příprava vzorků

Po odběru vzorku analytický postup zpravidla vyžaduje jeho homogenizaci, aby se mohly odebrat dílčí vzorky. Péče se má věnovat postupnému označení, srovnávání, inventarizaci a vzorků a zejména procesu jejich uchování. Zvláštní péče se musí věnovat zabránění změn v koncentraci stanovované látky a kontaminaci vzorků.

Příprava vzorku pravděpodobně zahrne fyzické operace jako je prosévání, míšení, drcení, sušení a chemické operace jako je zředování, přidavek konzervačních činidel, standardů a jiných materiálů. Tyto fyzické a chemické operace musí být přesně dokumentovány, aby byl k dispozici kompletní záznam o historii vzorků pro další postup nebo opakování.

Vlastní měření

Při vlastních analytických pracích by se mělo používat jen řádně odzkoušené a dokumentované metody. Navíc každá laboratoř a každý analytický chemik musí provést průkazné testy předem, přičemž se musí používat stejných postupů a typických vzorků, aby se dokázala použitelnost používaných analytických metod. Faktory, které způsobují chyby, zahrnují kontaminaci nádobami nebo nečistým nádobím, analytickými činidly, přístroji, atmosférou a přidávanými vnitřními standardy. Počet kroků v celé proceduře by měl být držen co nejnižší tak, aby se redukovala možnost vnesení chyb. Použití uzavřených systémů a co nejméně ručních operací se doporučuje zvláště při stopové analýze. Dokumentace musí být dostatečně detailní, aby dovořila zopakování použitých procedur kterýmkoliv kvalifikovaným analytikem.

Kalibrace a standardizace

Kalibrace je srovnání fyzických výsledků měření s přijatými standardy, což zahrnuje měření času, teploty, hmoty, objemu, el.jednotek a j. Standardizace je definována jako zjištění funkce $S = g/C$ kde S = měřený čistý signál, který je funkcí "g" dané koncentrace stanovované látky /C/. Všude, kde je to možné, měla by se provádět regresní analýza konsistentní s lineárním pojetím této funkce. Pro tento účel je potřeba měřit trojnásobně nejméně 5 různých koncentrací kalibračních standardů. Zvolené koncentrace by měly zahrnovat očekávanou koncentraci ve vzorcích. Standardizace zahrnuje zjištění signálu přístroje testováním s různou koncentrací stanovované látky ve vhodném rozpustidle nebo v matrici vzorku. Signál přístroje je funkce g/C zatímco grafická verze je známa jako "analytická křivka". Standardizace by se měla provést za stejných podmínek, jako jsou ty, které budou existovat v průběhu měřicího procesu a toto musí být specifikováno. Zahrnuje to všechny předpoklady, jež se týkají výpočtů, jako je předpokládaná linearita, interpolace a extrapolace. Jestliže testování ukázalo, že některá chemikálie nebo podmínka musí být kontrolována, potom příslušná omezení týkající se této chemikálie nebo

podmínky musí být zahrnuta jako součást celkového standardizačního procesu.

Testování a monitorování analytického postupu

Přesné měření ve velké míře závisí na správném používání dobrých laboratorních praktik, vyzkoušených metodik a přístrojů s nízkým šumem. Správnost je podporována využíváním standardních referenčních materiálů a účastí v mezilaboratorních srovnáních. Zdroj, složení a čistota standardů musí být dobře známa. Takové informace jsou k dispozici na př. v NBS a dalších institucích. Čistota standardu by se měla ověřit a dokumentovat, možné interference se musí stanovit a případnou časovou závislost složení standardu je třeba zjistit, aby se určilo zda nedošlo k nějakým změnám v průběhu analytické studie.

Určitý stupeň nesprávnosti existuje při každém měření a tak je zapotřebí strategie, která chyby minimalizuje. Prvky této strategie zahrnují minimalizaci složitosti analytické procedury a vyhodnocení každé experimentální proměnné jako možného zdroje chyby, čímž se dosáhne snížení příležitosti k chybě. Chyby mohou vzniknout, jestliže je měřicí proces neočekávaně citlivý k zdánlivě malým změnám v postupu /5/. Příkladem toho je možná citlivost metody vůči teplotě v laboratoři, vlhkosti vzduchu a nebo ke koncentraci jistých vedlejších látek v kapalném nosiči při kapalinové chromatografii. Čistota chemikálií, rozpustidel, pevných látek a plynů používaných při analýze musí být známa anebo zjištěna jako součást programu zajištění kvality, který se aplikuje při získání dané chemikálie a jejím čištění. Slepý pokus každé chemikálie je užitečným indikátorem, ale neměla by jím být nahrazena tato kritická informace. Youden vypracoval plán pro zkoušení vlivu více než jedné proměnné najednou. Tento způsob je znám jako test robustnosti. Každá vybraná analytická metoda musí být vyčerpávajícím způsobem vyzkoušena pro všechny možné zdroje chyb ještě dříve než se použije, aby mohla být odpovídající opatření specifikována v případě nutnosti.

Každá vyzkoušená metoda se má v průběhu měření znova zkoušet periodickou analýzou slepých pokusů, standardů a vzorků se standardními přídatky. Znalost možných interferencí je nutno získat předem. Jestliže testování metody odhalí určitou kritickou podmínku nebo chemikálii, musí se učinit příslušné kroky, aby se pečlivě sledovala nápravná opatření prováděná tak, aby se zabránilo chybným výsledkům.

Definice souboru dat

Správné provádění stopové analýzy vyžaduje, aby byla získána data z těchto šesti kategorií vzorků všude, kde je to možné:

- a/ kalibrační standardy, b/ terénní slepé vzorky, c/ terénní slepé vzorky se standardními přídatky, d/ laboratorní slepé vzorky se standardními přídatky, e/ pracovní standardy, f/ terénní vzorky. Může být užitečné přidat soubor terénních vzorků se standardními přídatky.

Použití těchto vzorků pomáhá zlepšit úroveň hodnověrnosti měřicího procesu. Jestliže jsou kalibrační standardy stabilní a jejich výtěžnost je reprodukovatelná, potom může být větší čas věnován měření terénních vzorků a terénních slepých vzorků. /Při radioaktivních měřeních je určitá tendence neprovádět různá kontrolní měření jestliže signál prvku, jenž je stanovován, dosahuje pozadí, potom se obvykle přiděluje měření vzorku a pozadí stejná doba/. Protože několikanásobné operace mají tendenci zvyšovat variabilitu měření, je nutné testovat jakou úroveň měření má, aby se neustále sledovala výtěžnost a variabilita při analyzování známých a slepých vzorků. Testy správného provádění metody jsou založeny na používání pracovních standardů, jejichž hodnoty jsou dobře známy, a všude, kde je to možné, také na používání standardních referenčních materiálů. Četnost a posloupnost měření v sekvenci slepých pokusů, kontrolních vzorků a terénních vzorků by měly záviset na příslušném protokolu nebo na situaci měření. Když se provádí studie výtěžnosti, analytik by si měl uvědomit, že sledovaná látka, která se přidává do slepého pokusu, se možná bude chovat rozdílně /typicky ukazuje lepší výtěžnost/ od látky, která se stanovuje v terénním vzorku.

Testování správné funkce zařízení zpracovávající data

Elektronické zpracování dat, redukce dat a systémy uchování dat jsou důležitými součástmi mnoha moderních analytických systémů. Silně zjednodušují zacházení s daty a pomáhají kontrolovat chyby, které jsou způsobeny špatným čtením, špatným přepisem anebo špatnými výpočty. Nicméně správná funkce datových systémů se musí pravidelně testovat, aby se zjistilo, že skutečně pracují tak jak mají. Má se to dělat periodicky za použití známých dat, která již jednou byla vypočtena. Tyto testy musí mít dostatečnou přesnost a správnost, aby se dosáhlo spolehlivého testu celého systému zpracování dat.

Variabilita měření

Každý analytický systém má v sobě určité zdroje nepřesností a nepřesností a obojí má proměnlivé komponenty. Systematické chyby ovlivňují správnost tím, že zvyšují fluktuace v jednom směru což může vést k zdánlivému zvýšení výsledků. Nahodilé chyby jsou také přítomny. Takové variace vznikají z důvodu nespolehlivého vážení, nepřesného pipetování, zbytkové nehomogenity vzorků, instrumentálního šumu a z jiných zdrojů.

Existují dva základní indikátory kvality měření: přesnost a správnost. Jestliže jsou experimentální měření nejdříve prováděna za pomoci spolehlivých pracovních standardů, nadbytečná variabilita měření poskytuje dobrý důvod pro vysledování takových nekontrolovaných systematických chyb. Jestliže se vyhodnocují výsledky zaručenými metodami, konečné určení přesnosti se obvykle spoléhá na předpoklad, že byly učiněny všechny praktické kroky pro-

to, aby se systematické chyby potlačily, eliminovaly nebo kompenzovaly. Zbývající fluktuace jsou považovány za náhodné a bude jimi určena přesnost měření.

Variabilita koncentrace

Následující diskuze je v soulase s dobře zavedenými kritérii pro posouzení měřeného signálu, jeho variability a statistické významnosti numerických výsledků. Jestliže se provádí měření ve vzorku, pozorovaný signál S_t je součtem signálu přístroje S_x způsobeného přítomností analyzované látky x ve vzorku, plus signálu S_b , který je dán příspěvkem pozadí anebo slepého vzorku, tedy

$$S_t = S_x + S_b \quad /5/$$

Jestliže se provádí oddělené měření slepých pokusů, získá se určení S_b . Čistý signál stanovované látky se může určit z rozdílu

$$S_x = S_t - S_b \quad /6/$$

Čisté koncentrace stanovované látky C_x se zjistí na základě funkce $S_x = g/C_x$ nebo grafickou interpolací z kalibrační křivky tak, jak již o tom byla řeč /obvyklým způsobem je, že se nakreslí určitá funkce S_x , která je lineární s C_x /.

Relativní variabilita analytických měření se obvykle zvyšuje, jestliže se snižuje koncentrace stanovované látky. Existují 3 oblasti spolehlivosti, které v pořadí zmenšující se spolehlivosti definujeme jako úroveň stanovení, detekce a nejisté detekce. Absolutní variabilita signálu σ je definována směrodatnou odchylkou v zjištěném čistém signálu S_x . Tato veličina by měla být založena na správné znalosti daného měřicího procesu, která se získá z nejméně 10 pozorování. Pro jakoukoliv variabilitu signálu σ_s odpovídající variabilita koncentrace σ_c se může vypočítat z funkce $S = g/C$. V zvláštním případě lineární závislosti S_x na C_x podle

$$\frac{\sigma_{C_x}}{C_x} = \frac{\sigma_{S_x}}{S_x} \quad /7/$$

Tyto poměry určují relativní odchylku. Jestliže se čistý signál získá odečtem, potom rozšíření chyby vede k těmto výrazům pro případ linearity:

$$\frac{\sigma}{S_x} = \frac{\sigma_{C_x}}{C_x} \frac{(\sigma_t^2 + \sigma_b^2)^{1/2}}{S_x} \quad /8/$$

kde klíčový parametr σ se vztahuje k chybě σ_{S_x} v signálu čistého analytu. Navíc nejistota v průměru z n měření je nepřímo úměrná odmocnině z celkového počtu měření. Toto se vztahuje k nejistotě hodnoty C_x a ke směrodatné odchylce slepého pokusu σ_b , což hraje kritickou roli v rozhodnutí o úrovni spolehlivosti /validity/, která byla dosažena při stopové analýze.

Mez detekce

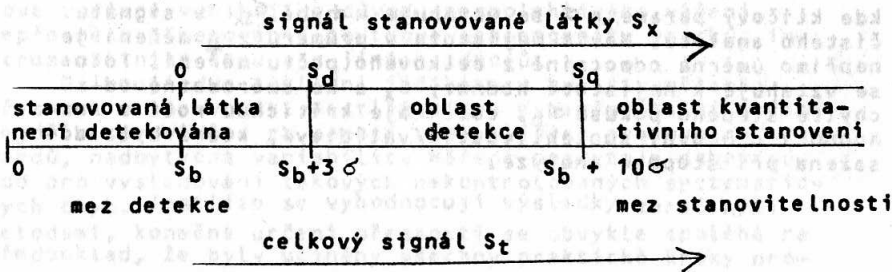
Mez detekce /Limit of Detection - LOD/ je nejnížší koncentrace stanovované látky, která může být v analytickém procesu spolehlivě zjištěna. Citlivost metody je definována /6/ jako poměr změny signálů přístroje ke změně v koncentraci stanovované látky, tzn. směrnice analytické křivky nesmí být směřována s pojmem meze detekce. Mez detekce je ve většině instrumentálních metod dána vztahem mezi hrubým signálem stanovované látky S_t , hodnotou slepého vzorku S_b a proměnlivostí terénního slepého vzorku σ_b . Mez detekce bývá definována /7-9/ rozsahem, kterým celkový signál převyšuje S_b

$$S_t - S_b \geq K_d \sigma \quad /9/$$

Jestliže nejsou k dispozici terénní slepé vzorky anebo jestliže se analyzuje jediný vzorek a není pro něj k dispozici žádný údaj o terénním slepém vzorku, potom mez detekce je dána šumem "peak to peak" / $\sigma = \sigma_n$ /, což se měří na základní čáře blízké skutečnému nebo očekávanému piku stanovované látky. V těchto zásadách se doporučuje, aby spolehlivá detekce byla založena na minimální hodnotě $K_d = 3$. Takto je mez detekce umístěna o 3σ nad celkovým signálem slepého pokusu S_b . Toto je demonstrováno na obr.1, který ukazuje oblast detekce stanovované látky v celkovém signálu jako $S_t \geq S_b + 3\sigma$ a podobně pro čistý signál jako $S_x \geq S_d$.

Odpovídající mez detekce vyjádřená v jednotkách koncentrace se odvodí z kalibrační křivky; k ilustraci tohoto uvažujeme jednoduchou kalibrační funkci, kde $S_x = aC_x$. Nižší mez detekce vyjádřená v koncentračních jednotkách bude pak získána z čistého signálu $C_x / LOD / \geq S_d / a$. Zatímco hodnota $K_d = 3$ se považuje za minimální, vyšší hodnoty mohou být vyžadovány, protože $K_d = 3$ obsahuje riziko 7% falešně pozitivních /tzn. takových, kde se předpokládá, že stanovovaná látka je přítomna, zatímco přítomna není/ a falešně negativních /opačných/ rozhodnutí. Otázka o úrovni rizika spojená s různými hodnotami K_d je diskutována ve větší úplnosti Kaiserem /8/ a Curriem /9/. Kaiser používal daleko konservativnější kritérium pro čistotu sloučeniny, a to $K_d = 6$, a tak snižoval rizika falešně pozitivních nebo negativních výsledků.

Jestliže se měří jednotlivé vzorky pro účely screeningu, musí se požadovat v protokole další opakování měření. Např. počáteční pozitivní výsledky na skutečných terénních vzorcích se mohou stát spolehlivějšími tím, že se opakuji analýzy dílčích



Obr.1: Mez detekce je umístěna 3σ nad měřeným průměrným slepým vzorkem. Mez stanovitelnosti je 10σ nad slepým vzorkem. Toto jsou minimální kritéria doporučená předloženými zásadami.

vzorků z totožných polních vzorků. Opakování vede přímo ke zlepšení přesnosti, jak je ilustrováno rovnicí. Přesnost průměrné hodnoty se tak vztahuje nepřímo úměrně k odmocnině z celkového počtu měření. Shoda mezi opakovanými analýzami nad mezi detekce zvyšuje pravděpodobnost, že stanovovaná látka skutečně byla detekována. Nicméně výsledky nemohou být považovány za plně zaručené, dokud jedna nebo více nezávislých metod neposkytnou souhlasné výsledky.

Správnost v určení hodnoty σ se zlepšuje, jestliže počet měření roste. Jestliže opakování je omezeno, je důležité zvýšit zdánlivou nebo zjištěnou hodnotu σ , aby se předešlo vážnému podcenění její hodnoty. Pro tento účel se vyžaduje použití rozdělení založeného na Studentově t-testu. Sluší se poznamenat, že naměřená směrodatná odchylka standardu směřuje k "pravé hodnotě" / σ / jenom tehdy, když se provede velké množství měření.

Mez stanovitelnosti /Limit of Quantitation - LOQ/

Numerický význam zdánlivé koncentrace stanovované látky stoupá, jestliže signál stanovované látky roste nad mez detekce. Jako minimální kritérium pro oblast stanovitelnosti je, že tato oblast musí být nad mezi detekce. Podrobnosti pro vybrané kritérium musí být v souladu s účelem plánu prací, ať už je to přehledné měření, screening, kontrola kvality, monitoring vyžadovaný nějakými předpisy a nebo důkaz možného porušení legálních předpisů a norem. Následující definice jsou užitečné. Mez stanovitelnosti je umístěna nad změněnou průměrnou hodnotou slepého pokusu S_b touto definicí: $S_t - S_b \geq K_q \sigma$ /10/

Doporučuje se, aby minimální hodnota pro $K_q = 10$. Tak je to ilustrováno v obr.1, kde oblast stanovitelnosti je vyjádřena v termínech celkového signálu $S_t \geq S_b + 10\sigma$ a v termínech signálu stanovované látky $S_x \geq 10\sigma$. Odpovídající výraz pro termín koncentrace by se získal za použití kalibrační funkce. V souladu s předchozím příkladem používaným pro mez detekce platí: $C_x / LOQ = S_q / a$ /pro $S_x = aC_x$ /.

Předchozí definice meze detekce a meze stanovitelnosti jsou nyní vyjádřeny matematicky a ilustrovány v obr.1. Kombinované definice nyní mohou určovat oblast detekce $S_q > S_x \geq S_d$ a oblast stanovitelnosti $S_x \geq S_q$. Tyto oblasti jsou ukázány v obr.1 a tab. 1.

Signály menší než 3σ se musí vyjadřovat jako "nenalezeno" v závorkách se musí uvést mez detekce. Signály v oblasti detekce by měly být měřeny a vyjadřovány číselně s uvedením meze detekce /v závorce/.

Tabulka 1. Oblasti měření stanovované látky

signál stanovované látky	doporučené vyjádření
S_x	
$< 3 \sigma$	stanovovaná látka nezjištěna
3σ až 10σ	oblast detekce
$> 10 \sigma$	oblast stanovitelnosti

Měření z oblasti životního prostředí jsou často doprovázena poměrně značnými relativními chybami σ_t/S_t o hodnotách 0,1 - 0,25 nebo dokonce vyššími. Dále se často zjišťuje, že plynově chromatografické nebo s tím spojené hmotnostně spektrometrické stanovení má σ_t proměnlivé a to úměrně s S_t . V tomto a jiných případech se musí úroveň chyby zredukovat. Doporučený přístup je zvýšit úroveň opakování, protože směrodatná odchylka na rozdíl od průměrné odchylky pravděpodobně není dostatečně nízká, aby byla splněna podmínka stanovitelnosti.

V mnoha případech bude obtížné definovat nebo získat experimentálně terénní slepý pokus. Jestliže terénní slepý pokus /skutečný nebo simulovaný/ není správně definován v protokolu, potom jsou výsledky nezaručené. Jestliže jsou jednotlivé terénní vzorky měřeny pro účely screeningu, bude protokolem pravděpodobně vyžadována opakovaná analýza s tím, že se vyjádří požadavek opakování ještě před tím, než se měření skutečně provedou. Souhlas mezi analýzami zřetelně zvýší spolehlivost měření. Nicméně kvantitativní výsledky nejsou potvrzeny pokud jedna nebo více nezávislých metod poskytne toto potvrzení, tak jak to bude stručně diskutováno.

Kvalitativní potvrzení měření

Je nutno ověřit, zda látka zjištěná ve vzorku je totožná se stanovovanou látkou, o které je známo, že je přítomna v referenčním standardu. Toto musí být založeno na analytickém principu a analytických podmínkách různých od těch, které byly použity v primární analytické metodě. Proces potvrzení musí být vysoce selektivní a měl by se vztahovat k nedvojznačné vlastnosti, která je pro stanovovanou látku charakteristická. Pro ilustraci můžeme uvést, že jedna GC/MS metoda může být potvrzena jinou GC/MS metodou, pokud se obě liší chromatografickými podmínkami, metodami ionizace nebo metodami detekce.

Další rizika při metodách s nízkou výtěžností

Výtěžnost metody je odvozena od měření slepých vzorků se standardními přídávky. Toto mohou být kontrolní nebo simulované terénní vzorky obsahující známé přidané koncentrace C stanovované látky. Výtěžnost je definována jako

$$\% \text{ výtěžku} = \frac{C / \text{nalezeno/}}{C / \text{added/}} \times 100 \quad /11/$$

kde C/nalezeno/ je založeno na čistém analytickém signálu stanovované látky pro slepé vzorky ze standardního přídávku. Vysoké úrovně výtěžnosti ve své podstatě zanechávají malý prostor pro variabilitu v samotné výtěžnosti. Jestliže je naopak výtěžnost nízká, proces měření se stává závislejší na přesné znalosti velikosti skutečné výtěžnosti a koncentrace. Když se provádějí studia výtěžnosti, musí analytický chemik vědět, že stanovovaná látka přidaná k slepému pokusu se může chovat rozdílně /typicky ukazuje větší výtěžnost/ od stanovované látky ve stejném vzorku. V tomto případě metoda standardního přídávku má tendenci vést k chybně nízkým hodnotám. Kdekoli je to možné, mělo by se provádět testování, jež zahrne experimenty na homogenních pracovních standardech, jež obsahují známá množství přirozeně obsažené stanovované látky. Bohužel, obvykle není dost takovýchto specifických vzorků nebo standardů a to je vážným omezením v moderní organické stopové analýze.

Použití metod s velmi nízkou výtěžností může být uspokojivé při aplikaci v oblasti stanovitelnosti jenom tehdy, když přesnost a správnost jsou zjištěny při dané úrovni spolehlivosti. Za těchto podmínek může měření terénních vzorků správně indikovat skutečnou koncentraci stanovované látky. Výtěžnost menší než 60% se obvykle považuje za nespolehlivou v důsledku toho, že její skutečná hodnota se velmi obtížně zjišťuje.

Ověření

Spolehlivost a přijatelnost analytické informace o prostředí závisí na přesném splnění všech požadavků, jež jsou vyjádřeny v dobře definovaném protokolu. Takové protokoly budou popisovat požadavky na dokumentaci při prováděných studiích, jež zahrnují procesy odebrání vzorků, měření a ověření výsledků. Všechny výsledky by měly být kriticky zhodnoceny. Jestliže vzniknou otázky v průběhu kritického hodnocení je nutno provádět další potvrzující testy, které by měly zahrnout metody jiné než ty, které byly aplikovány před tím. V situacích, kdy se analyzuje velký počet vzorků za použití široce přijímaných a dobře dokumentovaných analytických systémů, neobvykle vysoké výsledky nebo neobvykle nízké výsledky se musí zaručit opakovanou analýzou duplikátních dílčích vzorků za použití stejné metody a třetí dílčí vzorek se má analyzovat odlišnou analytickou metodou. Souhlas všech tří výsledků indikuje, že stanovovaná látka je přítomna v nalezené koncentraci.

Důvěra v analytický proces může být podstatně zvýšena mezilaboratorními srovnáním. Toto je jednou z nejučinnějších prvků plánu zajištění kvality. Úspěšné testování ve spolupráci několika laboratoří by mělo být vyžadováno pro všechny analytické metody, jež se vyžadují v technických normách, při rozhodovacích procesech a podobně. V mezilaboratorních srovnáních pečlivě homogenizovaných a uchovávaných dílčích vzorků se mohou ukázat vážné diskrepance v prvním kruhovém testu v důsledku nezjištěných chyb. Účinné plánování může přispět ke zlepšení správnosti. Currie a DeVoe doporučili

/10/, aby Youdenova korelační technika /11/ byla použita při mezilaboratorních srovnáních tak, aby se rozlišilo mezi náhodnými chybami, laboratorní systematickou chybou a nesmysly.

Vyjádřování výsledků

Výsledky měření mají být vyjádřeny tak, aby jejich význam nebyl zkreslen způsobem prezentace. Význam kteréhokoliv čísla je naznačen způsobem, jak je číslo podáno. Výsledky jsou zaokrouhlovány tak, aby jenom poslední číslice byla pochybná. Nicméně tato metoda prezentování výsledků nenaznačuje jasně věrohodnost, která je datu přikládána.

Data, která se získají na základě těchto zásad, dovolí statistické zhodnocení, které se doporučuje. Vyjádřené výsledky by měly zahrnout průměrnou změněnou hodnotu, počet měření a směrodatnou odchylku. Data by měla jasně ukázat vztah mezi hodnotami jednotlivých vzorků a slepých pokusů, výtěžnosti, průměry, variabilitu a relativní směrodatnou odchylku. Průměrná hodnota by měla být vždy psána se směrodatnou odchylkou průměru a detaily by měly být prezentovány tak, aby se ukázalo, jak je proces průměrování ovlivněn heterogenitou vzorku nebo nepřesnostmi opakovaných měření homogenizovaných dílčích vzorků. Plán experimentů by měl předvídat možné problémy, které mohou vzniknout když se pracuje s heterogenními vzorky stejně jako správné vyjádření této skutečnosti ve výsledném protokolu. Explicitním požadavkem je, aby konečné výsledky zahrnovaly vědecky podložené určení možnosti systematických chyb.

Dokumentace

Proces prezentace výsledků by měl poskytnout dostatečnou informaci o výsledcích a o stupni jejich nejistoty. Jakákoliv nová metoda, jež byla použita, měla by být popsána detailně, přičemž by měly být zahrnuty výsledky vyčerpávajících testů této metodiky. Používání existující standardní metodiky může být uvedeno s tím, že se poukáže k publikované literatuře, ovšem za předpokladu, že publikované popisy jsou kompletní a adekvátní a že jakékoliv modifikace byly plně otestovány a podána o nich zpráva.

Stejně důležité je ukázat na příkladu, jak byla počítána koncentrace stanovované látky v analyzovaných vzorcích. Neupravená původní data pro každý vzorek zároveň s výsledky slepých pokusů chemikálií, kontrolních vzorků a obohacených vzorků by se měla vhodným způsobem uvést. Neupravená data by měla obsahovat důležité informace týkající se kompletní specifikace vzorků, přesunů a změn, které se se vzorkem děly a všech operací, dále číslo vzorku, původní váhu vzorku, objem extrakce, konečnou váhu a analyzovaný objem, signál přístroje, chromatogramy anebo instrumentální výsledky, váhu zjištěné sloučeniny a koncentraci vzorku. Všechny laboratorní protokoly nebo vhod-

né kopie by měly být trvale skladovány pro případné příští použití.

Zprávy o rušivých vlivech

Kompletní zpráva o výsledcích by měla zahrnout informaci o rušivých vlivech, které mohou působit v kterékoliv fázi analytického procesu. Slepé pokusy jednotlivých reagensů, postup čištění, efekty přidávaných látek, světla a času by se měly vyhodnotit jako možné rušivé vlivy. Sloučeniny, které jsou blízké stanovované látce, by se měly vyhodnotit jako zdroje negativních nebo pozitivních rušivých vlivů. Jestliže jsou studovány interference, měly by se tabelovat výsledky, a jestliže nikoliv, měly by se podat vysvětlení. Detailní testování, kterým se odhalí citlivost k interferencím dříve než se metody začne používat, je primární pro zjištění spolehlivosti metody.

Závěr

Správné chemické analýzy z oblasti prostředí nemohou být založeny pouze na schopnosti přístroje poskytovat signály při malých koncentracích analyzované látky ve vzorku. Stopová analýza vyžaduje dobře vycvičený a zručný analytický personál. Musí být vyžadována kázeň a pozornost. Moderní stopová analýza je založena na 3 vzájemně spjatých strategiích: vývoj citlivých specifických a zaručených analytických metod; důsledné vedení protokolů, které v detailu popisují měřicí proces a proces vzorkování; a uplatnění postupů pro zajištění kvality tak, aby se neustále sledovala úroveň dat s tím, jak se metoda vyvíjí. Žádná laboratoř nebo jednotlivec by neměli začít produkovat analytická data z oblasti prostředí, aniž si jsou vědomi důležitosti uplatnění plně zaručeného a systematického přístupu a rozhodně by měli podniknout každé potřebné úsilí, aby byla zaručena spolehlivá měření. Nejdůležitější je proces ověřování výsledků, který rozhoduje o tom, zda je celý měřicí proces skutečně správný. Výsledky měření je nutné sledovat způsobem, který dovolí jasně ověřování jejich vnitřních slabostí nebo argumentační síly.

Literatura

- 1 Walpole, R.E., Myers, R.: Probability and Statistics for Engineers and Scientists. MacMillan, New York, 1972; str. 190
- 2 Natrella, M.G.: Experimental Statistics. NBS Handb. /U.S./, 1963, No. 91
- 3 Ku, H.Ed.: Precision Measurement and Calibration NBS Spec.Publ. No. 300, Vol.1
- 4 Harris, T.H., Cummings, J.G.: Residue Rev., 1964, 6, 104
- 5 Wernimont, G.: ACS Symp. Ser. 1977, No 1, Chapter 1
- 6 FDA Proposed Criteria and Procedures for Evaluating Assays for Carcinogenic Residues; Fr 44, No.55; Food and Drug Administration; Washington, D.C., March 20, 1979, str. 17070-17114
- 7 Appendices on Tentative Nomenclature, Symbols, Units and Standards, II. Terms and Symbols Related to Analytical Functions and Their Figures of Merit - Number 28, IUPAC, Oxford, U.K., 1972
- 8 Kaiser, H.H.: Anal. Chem. 1970, 42, 26A
- 9 Currie, L.A.: Anal. Chem. 1968, 40, 586
- 10 Currie, L.A., DeVoe, J.R.: ACS Symp. Ser. 1977, No 63, Chapter 3
- 11 Youden, W.J.: Anal. Chem. 1960, 32, 23A

Vydává Československá spektroskopická společnost při ČSAV
adresa sekretariátu : 160 00 Praha 6, Kozlovská 1

za ČSSS zodpovídá Dr.B.Moldan, CSc

Redakce Dr.M.Fara, CSc. Redakční uzávěrka leden 1983

Pouze pro vnitřní potřebu.