



Československá spektroskopická společnost  
ČESKOSLOVENSKÁ SPEKTROSKOPICKÁ SPOLEČNOST

# Bulletin

Čs. spektroskopická spol.  
při ČSAV  
K N I H O V N A  
Přirůstek č. 118

21  
1975

Dne 28.května 1975 se konalo v Ústavu makromolekulární chemie ČSAV v Praze 6 slavnostní zasedání u příležitosti 30.výročí osvobození Československa Sovětskou armádou.

Slavnostní projev pronesl v zastoupení předsedy RNDr.Josefa Kuby CSc Dr.Václav Vlček.

Prof.Dr.František Čůta člen korespondent ČSAV pronesl projev, ve kterém vysoce ocenil práci Československé spektroskopické společnosti.

21 zasloužilých pracovníků Čs.spektroskopické společnosti bylo vyznamenáno čestným uznáním.

V pracovní části slavnostní schůze byly prosloveny přednášky :

K. D ö r f f e l , Technische Hochschule "Carl Schorlemmer" Leuna-Merseburg, NDR : Erkennen und Erweitern methodischer Grenzen der angewandten Spektroskopie. (Methodische Konsequenzen des  $3\sigma$  - Kriteriums.)

Die meisten der in der Analytik durchgeführten Messungen sind Differenzmessungen. Eine Differenz darf als signifikant betrachtet werden, wenn

$$y_1 - y_2 = \Delta y > 3 \sigma_y \sqrt{2} \quad (\bar{P} = 0,998)$$

Dieses messtechnisch allgemein gültige Signifikanzprinzip wurde von H.Kaiser in Kombination mit einer vollständigen Analysenvorschrift benutzt, um die Nachweisgrenze von Analysenverfahren objektiv zu charakterisieren. Das Signifikanzprinzip lässt

sich aber auch mit anderweitigen Stoff- oder Systemdaten kombinieren.

Bei quantitativen Analysenverfahren ist das Nachweisvermögen bestimmt durch Messfehler und Empfindlichkeit. Ist die Empfindlichkeit als eine allgemeingültige, von Instrumenteninflüssen nicht verfälschte Stoffkonstante anzusehen (z.B. Extinktionskoeffizient in der UV-Spektroskopie), so lässt das Signifikanzkriterium allgemeine Grenzen für die Methode oder auch für das spezielle analytische Problem voraussagen. Das Nachweisvermögen lässt sich verbessern durch Einsatz fehlervermindernder Messverfahren (z.B. Messwertintegration bei der spektrometrischen Lösungsanalyse) oder durch externe Beeinflussung der Empfindlichkeit (z.B. Externe Bindungspolarisation in der IR-Spektroskopie durch Einsatz von LEWIS-Säuren).

Mit Hilfe des Signifikanzkriteriums lassen sich eine Reihe von Begriffen eindeutig und ohne Zusatzannahmen definieren (z.B. "Auflösung" oder "Homogenität"). Das Signifikanzkriterium erlaubt ebenfalls eine eindeutige Systematisierung von Analysemethoden und ihre gegenseitige Abgrenzung (z.B. Direkte und indirekte Analysenverfahren). Durch Kombination des Signifikanzkriteriums mit weiteren Stoffdaten (z.B. LFE-Beziehungen oder Signalfunktionen) kann für spezielle Stoffsysteme die Möglichkeit einer direkten Analyse vorausbestimmt werden.

Ist bei einem zeitabhängigen Vorgang das Geschwindigkeitsgesetz (einschl. der Geschwindigkeitskonstanten) bekannt, so kann durch Anwenden des Signifikanzprinzips die kleinste, noch erfassbare Dauer eines Vorganges angegeben werden. Derartige Betrachtungen erlauben z.B. die Optimierung des Verhältnisses von Verdünnungsgrad und Registrierdauer bei der spektrometrischen Lösungsanalyse, die Auswahl geeigneter Messverfahren für dynamische Analysen oder auch Aussagen zur prinzipiellen Nachweismöglichkeit kurzlebiger Individuen.

Die Aussagen verteilungsanalytischer Probleme können mit Hilfe des Signifikanzkriteriums gesichert werden (Vergleich einer modellmässig vorgegebenen Funktion mit der experimentell gefundenen Verteilungsfunktion). Bei Homogenitätsprüfungen - als einfachstem Falle eines verteilungsanalytischen

Problems - liefert das Signifikanzkriterium eine Aussage zur Effektivität der möglichen Versuchsanlagen.

Die Kombination des Signifikanzkriteriums mit Stoff- oder Systemdaten erweist sich als eine sehr allgemein einsetzbare Methode zur a-priori-Beurteilung von Analysenverfahren und von analytischen Problemstellungen. Es wird auf diese Weise möglich, Begriffe und Verfahrensweisen eindeutig zu definieren und zu systematisieren.

A. S c h ü t z , SNTL, redakce chemické literatury,  
Praha : Zavádění mezinárodní soustavy jednotek SI v chemických oborech.

Usnesení Federální vlády ČSSR č.7 z ledna 1974, navazující na doporučení Stálé komise pro normalizaci RVHP č. RS 3472-72, vyvolalo urychlené přepracování normy ČSN 01 1300 "Zákonné měrové jednotky" do formy platné od 1.8.1974. Tato norma, spolu se souborem opatření rozpracovaných na jednotlivé resorty, má zajistit, aby nejpozději do 1.1.1980 bylo na všech úsecích života naší společnosti užíváno výhradně zákonných měrových jednotek. Z těchto opatření se chemické veřejnosti nejvíce týká to, že veškerá vědeckotechnická literatura (knižní i časopisecká), veškerá výzkumná i výrobní dokumentace i veškeré učebnice a studijní pomůcky, jež budou vydávány počínaje 1.1.1975, mají obsahovat údaje zásadně jen v zákonných jednotkách. (Údaje v jiných jednotkách než zákonných lze v nezbytných případech dočasně uvádět pouze jako ilustrativní na druhém místě, v závorce či poznámce, za údajem v jednotkách zákonných).

Zákonnými jednotkami ve smyslu citované normy jsou jednotky mezinárodní soustavy SI (7 jednotek základních - m, kg, s, A, K, cd a mol, 2 jednotky doplňkové - rad a sr, a pro každou veličinu jedna jednotka odvozená), dále doporučené násobky a díly jednotek SI a 13 vedlejších jednotek, které nepatří do soustavy SI (jsou to : min, h, d, °, ', '', l, t, °C, eV, u, UA, pc).

V chemických oborech tento přechod na výhradní používání zákonných jednotek znamená :

a) nutnost opustit vyjadřování řady veličin v dosud

běžně užívaných jednotkách a zvyknout si na jednotky nové. Jde především o jednotky, které dosud přežívaly ze soustavy CGS, přestože už ČSN 01 1300 z roku 1963 je neuváděla jako zákonné (dyn, erg, Å, elst.j.náboje, atm, maxwell, gauss, oersted a složeniny tyto jednotky obsahující, např. dyn/cm, debye, erg/gauss apod.), a dále jednotky vedlejší, které byly v mezidobí 1963 - 1974 tolerovány (Torr, bar, barn, at resp. kp/cm<sup>2</sup>, kp/mm<sup>2</sup>, cal<sub>IT</sub>, cal<sub>th</sub>, poise, stok, rad, curie, rentgen apod.).

b) V oborech souvisejících s elektřinou a magnetismem bude nutno dbát na správný zápis fyzikálních rovnic v racionalizovaném tvaru s respektováním skutečnosti, že v rámci soustavy SI není ani permitivita vakua, ani permeabilita vakua rovna nepojmenované jedničce. To s sebou přináší poněkud odlišné definice některých veličin (odlišný tvar definičních rovnic), např. u koeficientu polarizovatelnosti, magnetické susceptibility, Bohrova či jaderného magnetonu, Debyeovy energie apod., jakož i nutnost důsledně rozlišovat mezi magnetickou indukcí a intenzitou magnetického pole.

c) V termodynamice, elektrochemii a chemické kinetice, kde se pracuje se standardními stavy definovanými jednotkovými hodnotami příslušných veličin vyjádřených v jiných než zákonných jednotkách (např.  $p^0 = 1 \text{ atm}$ ) a dále všude tam, kde se podle definice předpokládá dosazení číselné hodnoty v jednoznačně udaných jednotkách (např. v definici specifické otáčivosti), bude zřejmě nutno uchýlit se k používání relativních veličin vztažených na příslušnou standardní či srovnávací hodnotu (např.  $p_r = p/p^0$ , kde  $p^0 = 101325 \text{ Pa}$ ). Tímto způsobem by se podařilo obejít nesnáze, které by jinak vznikly nemožností používat některých dosavadních, nyní již nezákonných jednotek, anebo pracovat jako s jednotkami s některými fyzikálními konstantami (elementární náboj, Bohrov magneton, atomová jednotka délky  $a_0$ , faraday apod.). Tímtéž způsobem by bylo možno řešit problém plynoucí ze zákazu jednotky debye.

d) V přechodném období bude nezbytné u všech používaných i z literatury přejímaných údajů a rovnic pečlivě kontrolovat, zda odpovídají novým zásadám (tzn. provádět rozměrové

analýzy vztahů a porovnávat hodnoty vypočtené při dosazení hodnot v jednotkách SI s uváděnými výsledky přepočtenými do jednotek SI).

Dne 28.května 1975 se konala 19.schůze hlavního výboru Čs.spektroskopické společnosti v Parkhotelu v Praze 7. Schůzi zahájil ve 14 hod doc.E.Plško a řídil celý její průběh. Z důležitých bodů jednání uvádíme :

Dr.Moldan přednesl návrh předsednictva, aby byl do hlavního výboru kooptován Ing.Zdeněk Kosina, který převezme funkci hospodáře. Dr.Nová bude vykonávat funkci referenta pro zahraniční styky. Návrh předsednictva byl jednomyslně schválen.

Ve zprávě o činnosti atomové a molekulové sekce a plnění socialistického závazku uvedl Dr.Mráz, že kolektivní socialistický závazek a individuální závazky členů hlavního výboru jsou úspěšně plněny. Na pracovních schůzích, konferencích a seminářích atomové a molekulové sekce bylo předneseno v uplynulém období 113 přednášek, kterých se zúčastnilo 773 posluchačů. Všechny plánované akce se uskutečnily až na "Kurz měření vibračních spekter", který měla připravit odborná skupina chemické spektroskopie. Vzhledem k tomu, že odborná skupina chemické spektroskopie neuskutečnila plánované akce, navrhuje se její zrušení a založení odborné skupiny vibrační spektroskopie pod vedením Dr.P.Klímy. S předloženým návrhem členové hlavního výboru souhlasí.

Ve zprávě o činnosti komisí konstatoval Dr.Ulbert, že komise pro výpočetní metody uskutečnila seminář, kterého se zúčastnilo 30 posluchačů. - Názvoslovná komise připravuje názvosloví pro hmotovou spektrometrii. - Školská komise soustřeďuje materiály o výuce spektroskopie na vysokých školách. - Komise pro referenční materiály uskutečnila úspěšný seminář, kterého se zúčastnilo 65 posluchačů.

Dr.Rubeška referoval o přípravě plánu na příští rok. Plánované jsou tyto větší akce :

Atomová sekce21. pracovní schůze

"Nové směry výzkumu v rozvoji spektrochemických analytických metod"

(Č. Budějovice, září)

Kurz základů spektrochemické analýzy

dokončení z roku 1975

(Praha, duben)

Symposium "Spektroskopické metody analýzy nerostných materiálů"

(Smolnice, duben)

OS spektroskopie kovů

Pracovní schůze - "Racionalizace spektrochemických analytických metod pro rozbor kovů v malých laboratořích"

(Č. Budějovice, září)

OS spektroskopie nevodivých materiálů

a) IV. Výběrový seminář o emisní spektroskopii

(Čingov, únor)

b) Pracovní schůze - "Racionalizace přípravných a pomocných operací ve spektrochemické analýze nevodivých materiálů"

(Č. Budějovice, září)

OS plamenové spektroskopie

a) Seminář "Plasmové výboje a nové směry v AAS"

(Brno, květen)

b) Pracovní schůze "Využití AAS v metodách analýzy olejů (diagnostika)"

(Č. Budějovice, září)

OS automatické spektrometrie

a) Kurz automatické spektrometrie ve spolupráci s Domem techniky ČVTS v Ostravě

(Ostrava, červen)

b) Pracovní schůze "Problematika normalizace v rozvoji metod automatické spektrometrie"

(Č. Budějovice, září)

OS rentgenospektrální analýzy

Pracovní schůze "Porovnání metod energetické disperse s metodami disperse krystalem"

(Č. Budějovice, září)

OS laserové mikroanalýzy

a) Seminář "Laserová mikroanalýza pro výzkum homogenity materiálů"

(Ostrava, květen)

b) Pracovní schůze "Nová instrumentální technika v laserové mikroanalýze" (za přítomnosti pracovníků fy VEB-Zeiss Jena)

(Č. Budějovice, září)

OS lokální elektronové mikroanalýzy

a) Pracovní schůze na aktuální téma

(Praha, květen)

b) Pracovní schůze na aktuální téma

(Č. Budějovice, září)

c) Letní škola EMA a SEM (2. běh)

(Zvíkovské Podhradí, říjen)

OS instrumentálních radioanalytických metod

a) Seminář "Zvyšování citlivosti stanovení v aktivační analýze"

(Kutná Hora, květen)

b) Seminář "Zpracování dat v radioanalytických metodách"

(Č. Budějovice, září)

Molekulová sekceOS spektroskopie pevného stavu

a) Pracovní schůze "Současný stav optických materiálů pro infračervený obor spektra"

(Praha, I. čtvrtletí)

- b) Pracovní schůze "Nové kvantové a pyroelektrické detektory infračerveného záření a jejich užití ve spektroskopii" (Praha, II.čtvrtletí)
- c) Pracovní schůze "Studium reflexních spekter polovodičů typu:  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  a  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  čistých i dotovaných" (Praha, III.čtvrtletí)

OS spektroskopie s vysokým rozlišením a stimulované emise

IV.mezinárodní seminář o infračervené spektroskopii s vysokým rozlišením - pořádá Ústav fyzikální chemie a elektrochemie J.H. ČSAV za spolupráce s Čs.spektroskopickou společností (Liblice, září)

OS Mössbauerovy spektroskopie

- a) Pracovní schůze "Experimentální techniky pro Mössbauerovu spektroskopii" (Brno, březen)
- b) Pracovní schůze - téma neurčeno (Bratislava, listopad)

OS hmotové spektrometrie

- a) Pracovní schůze "Organická analýza pomocí hmotové spektrometrie" - "Problémy analýzy prostředí pomocí metody hmotové spektrometrie" (Praha, duben)
- b) Pracovní schůze "Energetika ionizačních procesů" - "Zpráva o mezinárodní konferenci o hmotové spektrometrii ve Florencii". (Praha, říjen)

OS elektronové spektroskopie a fotochemie

- a) Pracovní schůze "Novinky v přístrojové technice" (Pardubice, březen)
- b) Pracovní schůze "Zásady při interpretaci elektronových spekter" (Pardubice, září)

- c) Seminář "Pokroky ve fotochemii" (Pardubice, červen)

OS vibrační spektroskopie

- a) Kurz měření vibračních spekter (Praha, březen)
- b) Pracovní schůze - téma neurčeno (Praha, říjen)

OS magnetické rezonanční spektroskopie

- a) Pracovní schůze "Využití posuvových činidel v NMR spektroskopii" (Brno, únor)
- b) Pracovní schůze - 4.EPR seminář (Brno, duben)
- c) Pracovní schůze "Využití počítačů v magnetické rezonanční spektroskopii" (Brno, červen)
- d) Letní škola NMR spektroskopie ve spolupráci s Čs.společností chemickou a závodní pobočkou VTS Lachema Brno (Brno, září)

Komise pro výpočetní metody

Pracovní schůze - téma neurčeno (Praha, II.čtvrtletí)

Komise pro standardy a referenční materiály

Seminář - téma neurčeno (Praha, II.čtvrtletí)

## ATOMOVÁ SEKCE

19.pracovní schůze atomové sekce se konala dne 29.května 1975 v Ústavu makromolekulární chemie ČSAV v Praze. Schůzi řídil RNDr.Jan Mráz.

Schůze byla věnována otázkám současného stavu a perspektivám vývoje spektrochemických analytických metod v ČSSR. Jednání se zúčastnilo 78 pracovníků.

V programu schůze byly předneseny příspěvky vedoucích jednotlivých odborných skupin v následujícím sledu :

- RNDr.Jan Mráz (v zastoupení Ing.O.Staňkové) - spektrochemická analýza kovů  
 Ing.Karol Flórián CSc - spektrochemická analýza nevodivých materiálů  
 Ing.Karel Kuboň - automatická spektrometrie  
 RNDr.Ivan Ruběška CSc - atomová absorpce a plamenová spektroskopie  
 RNDr.Jaroslava Waňková CSc - rentgenspektrální analýza  
 Ing.Vladimíra Jánošíková - laserová spektrální mikroanalýza  
 Ing.František Štorek - lokální elektronová mikroanalýza  
 Ing.Miloslav Vobecký CSc - instrumentální radioanalytické metody  
 Ing.Karel Bičovský - referenční materiály pro spektroskopické analytické metody

Odborná skupina spektroskopie nevodivých materiálů

II.symposium o spektrochemii, jehož hlavním pořadatelem byla krajská pobočka Slovenské chemické společnosti při SAV v Košicích a spolupořadateli Čs.spektroskopická společnost při ČSAV a Katedra chemie HF VŠT v Košicích se konalo ve dnech 27.1. - 1.2.1975 v hotelu Flóra v Čingove.

Symposium bylo tematicky zaměřeno na použití statistických metod a výpočetní techniky v emisní spektroskopii.

Byly předneseny přednášky :

E. G e g u s , Eisenforschungsinstitut, Budapest, Maďarsko : Der statistische Homogenitätsbegriff und die präzise spektrometrische Analyse.

Die Zuverlässigkeit der emissionspektrometrischen Analyse als eines relativen (eichprobenverbundenen) Verfahrens beruht sich auf der Homogenität der zur Kalibration verwendeten Standardproben sowie der zur oft wiederholten Kontrolle gebrauchten Einstellproben. In dem Verfahrensfehler (s) versteckt sich immer neben der messtechnischen Streuung ( $\sigma_{\varphi}$ ) der Inhomogenitätsfehler ( $s_I$ ) der Proben :

$$s^2 = \frac{1}{n} \sigma_{\varphi}^2 + s_I^2$$

Der Letztere kann nachgewiesen werden, falls  $s_I > 3 \sigma_{\varphi}$ . Der messtechnische Fehler eines Verfahrens ist aufgrund von an "homogen" anerkannten Proben durchgeführten Versuchsserien zu bestimmen, er soll aber bei präzisen Analysen in jedem Fall kontrolliert werden. Dazu braucht man wieder homogene Proben, die zur Kontrolle des Gerätezustandes (Einstellgenauigkeit, Spektrometerdrift) dienen.

Zur Kontrolle der Homogenität von Spektrometer-Standardproben wurde der Homogenitätsbegriff definiert, als eine statistisch zugelassene Abweichung der Messdaten in einer Grundgesamtheit (M) :

$$\varphi_M = \overline{\varphi_j} \pm k_{\alpha} \sigma_{\varphi} \frac{1}{\sqrt{n}}$$

Den bei der Homogenitätsprüfung von Stahl- sowie Roheisenproben gesammelten Erfahrungen gemäss wurden die statistischen Bedingungen der präzisen spektrometrischen Analyse ausgearbeitet. Aufgrund der verwendeten Einstell- sowie Kontrolltestproben wird bei einer Versuchsserie der messtechnische Fehler kontrolliert, der Spektrometerdrift pro Element geprüft und der festgestellten Regressionsgerade entsprechend nachgefolgt. Die Normalverteilung der Konzentrationswerte der zu einer Grundgesamtheit gehörenden Proben wird nachgeprüft, im Falle einer signifikanten Abweichung wird die Zuverlässigkeit der Prüfserie kontrolliert. Infolge der statistischen Natur der Probeninhomogenitäten sowie des Spektrometerdriftes kann eine präzise Korrektur der Messdaten nur nachträglich durchgeführt werden.

Die mit den statistischen Verfahren sowie Prüftesten verfolgte präzise spektrometrische Analyse ist unter Anwendung entsprechend programmierter Rechenanlagen durchführbar.

Gegenwärtige Arbeitsstelle : Technische Universität Veszprém, Forschungsgruppe der Ung. Akad. d. Wiss. an dem Lehrstuhl für Analytische Chemie.

K. Z i m m e r , Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Loránd Eötvös Universität, Budapest, Madar-sko : Rechenmaschinenprogramm für die Bestimmung der radialen Verteilung der Temperatur und des Elektronendruckes des Bogenplasmas.

Die Leistungsfähigkeit (Nachweisvermögen, Präzision, usw.) der spektrochemischen Methoden, die für die Bestimmung der Zusammensetzung von verschiedenen Materialien geeignet sind, wird von zahlreichen Gründen beeinflusst, von denen die wichtigsten aus dem Plasma stammen. Von den Parametern, die die Eigenschaften des spektrochemischen Plasmas bestimmen, soll als primäre die Temperatur (sowie der Elektronendruck), genauer gesagt ihre räumliche (besonders die radiale) Verteilung hervorgehoben werden. Deren Werte sind nämlich für die im Plasma, u.zw. an dessen verschiedenen Teilen vorsichgehenden physikalischen und chemischen Reaktionen, und demzufolge schliesslich für die

Intensitätswerte der verschiedenen Linien der Elemente des Plasmas zuallererst verantwortlich.

Mit einer bewussten Änderung der Plasmatemperatur (und des Elektronendruckes) kann die Leistungsfähigkeit des spektrochemischen Verfahrens planmässig beeinflusst werden.

Für die spektroskopische Bestimmung der Plasmatemperatur von Plasmen mit lokalem thermodynamischem Gleichgewicht stehen zuverlässige Methoden zur Verfügung, doch sind diese sehr langwierig und die zeitraubenden Handrechnungen steigern die Fehlermöglichkeiten. Die numerische Rechenmethode, d.h. eine Programmierung für Rechenmaschine ist deshalb sehr vorteilhaft verwendbar. Zur Ausarbeitung eines entsprechenden Programmes mussten wir selbstverständlich mehrere Probleme lösen. In der Vorlesung werden die theoretischen Grundlagen und Versuchsbedingungen der Messmethoden aufgrund des Zweilinienvorganges kurz behandelt, danach folgt die Besprechung der mathematischen Formulierung, d.h. das Prinzip des Rechenmaschinenprogrammes zur Berechnung der radialen Verteilung der Temperatur und des Elektronendruckes des spektroskopischen Bogenplasmas.

Nach Einspeisung der Eingangsdaten folgen die nachkommenden Operationen : Ausrechnung der Intensitätswerte mittels 1-Transformation, Untergrundkorrektur, Berechnung der Intensitäten entlang der Linie, Symmetrisierung der Intensitätskurve, Berechnung der radialen Intensitätsverteilung des Bogenplasmas mittels Abel-Transformation, Berechnung der radialen Temperaturverteilung des Bogenplasmas. In der Kenntnis dieser letzten und des Ionisationspotentials des Barometerelementes wird die Berechnung der radialen Elektronendruckverteilung des Bogenplasmas aus den Schwärzungswerten eines anderen Linienpaares ähnlich durchgeführt. Die Rechenmaschine schreibt die Werte der Temperatur, bzw. des Elektronendruckes in Funktion des Radius des Bogenplasmas aus.

Das Programm ist auch vom Gesichtspunkte der Programmorganisation interessant, die Anzahl der Variationen der Eingangsdaten ist nämlich sehr hoch. Die Temperatur (Verteilung) kann entweder aus den (entlang der Spektrallinien gemessenen) Schwärzungen oder aus den von diesen vorher ausgerechneten In-



tensitätswerten bestimmt werden. Die Intensitäten können aus den Schwärzungswerten entweder ohne oder mit Untergrundstrahlungskorrektur ermittelt werden. Es werden noch andere Variationen bzw. Kombinationen von selbstständigen Variationen aufgezählt. Man soll aufpassen, dass die entsprechenden Messdaten an die entsprechende Stelle des entsprechenden Blocks geschrieben werden.

Berücksichtigend auch die Gesichtspunkte der leichteren Kontrollierbarkeit druckt das Programm alle Eingangsdaten aus und macht aufmerksam, wenn je eine Datenreihe fehlt. Nach Wunsch schreibt sie auch die entsprechenden Zwischenwerte aus.

M. M a t h e r n y , Katedra chémie HF VŠT, Košice:  
Použitie počítačov v emisnej spektrochémii.

Použitie číslicových počítačov sa v emisnej spektrochémii vedľa bezprostredného spojenia s viackanálovými analyzátorami výrazne už udomácnila pri výskumných prácach a v rovnakej miere aj pri analytických prácach, hlavne v spojení s vyhodnocovaním fotografických záznamov. Použitie je mnohostranné a zahrňuje operácie začínajúce získaním hodnôt sčernaní, ich transformáciou a končiac až pri získavaní koncentračných údajov. V spojení s touto základnou radou vyhodnocovacích operácií, je nutné uskutočňovať celú sériu optimalizačných operácií, spojených s jednotlivými etapami kalibrácie. Význam použitia počítačov je v tom, že počítač za mimoriadne krátku dobu je schopný spracovať veľký súbor vstupných dát. Pri spracovaní takéhoto vstupného súboru je možné kombinovať výpočtové procedúry s štatistickými vyhodnocovacími procedúrami. Práve pre túto príčinu sú výpočty získané číslicovým počítačom podstatne obsažnejšie.

Problémy, ktoré sa v súčasnosti riešia výpočtovou technikou možno nasledovne klasifikovať :

- problémy, ktoré súvisia s meraním hodnôt sčernaní a ich transformáciou ;
- problémy, ktoré súvisia s výberom analytických dvojíc spektrálnych čiar, zahrňujúce aj testovanie homológie;
- sledovanie matrixefektov ;
- sledovanie vyparovacích procesov integrálnymi vsťahovými

krivkami ;

- problémy konštrukcie lineárne prebiehajúcich analytických priamok ;
- výpočet tzv. spektrochemických hraničných hodnôt ;
- výpočet hodnôt teploty plazmy, tlaku elektrónov a prípadne aj ich radiálneho rozdelenia ;
- vlastné koncentračné stanovenie z experimentálnych dát.

K. E c k s c h l a g e r , Ústav anorganické chémie  
ČSAV, Praha : Použití počtu pravděpodobnosti při hodnocení spektrochemických metod a výsledků.

Počet pravděpodobnosti lze použít při hodnocení spektrochemických metod a výsledků :

1. k aposteriornímu hodnocení : matematická statistika, výpočet charakteristik, testování (tj. použití statistické indukce), regresní a korelační metody.
2. k apriorním predikacím : teorie informací : informační obsažnost

$$I(p, p_0) = \int p(x) \log_{10} \frac{p(x)}{p_0(x)} \cdot dx$$

kde  $p_0(x)$  je hustota pravděpodobnosti rozdělení před analýzou a  $p(x)$  po provedení analýzy ;

informační efektivnost

$$E = \frac{N}{T} I(p, p_0)$$

kde  $N$  je počet současně stanovených prvků a  $T$  náklady.

Veličina  $E$  je velmi vhodná k posuzování spektrochemických metod.

Z. H a b r m a n , Státní výzkumný ústav sklářský,  
Hradec Králové : Verwendung von statistischen Methoden in der Emissionsspektralanalyse der Gläser.

Es wurde die allgemeine Methodik der quantitativen Emissionsspektralanalyse der Gläser ausgearbeitet, auf derer Basis optimale Analysenverfahren zur Bestimmung von einzelnen Glaskomponenten mit Hilfe von Spektrographen von mittlerer Dis-

persion und mit einer photographischen Platte als Detektor entwickelt wurden.

Die Konzeption der Methodik geht vor allem von den Arbeiten von Holdt u.a., Matherny u.a., Plško u.a., Dörffel und Eckschlager aus. Die Methodik umfasst eine Reihenfolge von einander anknüpfenden Tätigkeiten. Zuerst kommt die Wahl eines analytischen Linienpaares, dann wird die Homologie des gewählten Linienpaares ermittelt. Als erster Schritt in dieser Etappe konstruiert man die Bezugslinien (Integrale Verdampfungslinien) nach Plško und dann wird die statistische Analyse nach Holdt vorgenommen (Streudiagramme). Ausser den auf dieser Weise gewonnenen statistischen Daten wird der Zweckmässigkeitsgrad des analytischen Linienpaares getestet. Wenn alles in Ordnung ist, kann man zur Konstruktion der Eichkurve herantreten. Aus der Regressionskurve liest man die Konzentrationswerte der vorgenommenen Parallelbestimmungen ab und nach Dörffels Methode ermittelt man die Standardabweichung des analytischen Verfahrens und das Vertrauensintervalls des Mittelwertes aus üblich vorgenommenen Zahlen der Parallelbestimmungen. Dabei berücksichtigt man logarithmischnormale Verteilung der Ergebnisse.

Die ausgearbeitete Methodik der quantitativen Emissionsspektralanalyse der Gläser benützt in weitem Ausmass mit Erfolg die statistischen Methoden und wurde als Informationsübersicht Nr. 3, 1973 vom Glasforschungsinstitut in Hradec Králové publiziert. Die statistische Gesamtanalyse nach Holdt u.a., ihre Erweiterung von Plško, Matherny, Flórián, Lavrin u.a., zusammen mit den Arbeiten über die statistischen Methoden in der analytischen Chemie von Dörffel und Eckschlager sind wertvolle Hilfsmittel in der praktischen Spektralanalyse der Gläser.

G. D ü m e c k e , Zentralinstitut für anorganische Chemie der Akademie der Wissenschaften der DDR, Berlin : Eine einfache Möglichkeit der EDV-gerechten Datenerfassung bei der spektrochemischen Analyse.

Um eine Spektralauswertung von Photoplaten möglichst rationell und der weiteren Datenverarbeitung mit EDV-Anlagen angepasst durchführen zu können, ist es zweckmässig,

die Transmissionswerte unmittelbar auf Datenträger zu erfassen und parallel dazu auszuschreiben. Im Rahmen des Vortrages wurde eine einfache Möglichkeit einer derartigen Datenerfassung beschrieben. Mit Hilfe eines halbautomatischen Digitalvoltmeters und eines geeigneten Messwertlochsystems des VEB-Kombinat Funkenwerk Erfurt kann der Messprozess weitgehend rationalisiert und frei von subjektiven Faktoren durchgeführt werden. Im einzelnen werden der Messaufbau und die verschiedenen Möglichkeiten der Codierung der unterschiedlichen Informationen dargestellt.

A. L a v r i n , Ústav výpočtovej techniky VŠT, Košice : Testovanie homológie dvojíc spektrálnych čiar.

Testovanie homológie dvojíc spektrálnych čiar sa opiera o regresnú analýzu, menovite o vyhodnotenie rozptylových diagramov a o postuláty, ktoré pre spektrochemickú analýzu navrhol Plško. Pre tento účel bol navrhnutý algoritmus takého vyhodnotenia parametrov rozptylových diagramov - program SD-IM-70-, ktorý poskytuje všetky potrebné testovacie údaje.

Pri novom návrhu postupnosti testovania použili sa nové výberové kritériá: testovanie korelačného koeficientu je fundamentálnym testom; druhým vylučujúcim testom je testovanie zhody štandardných odchýlok Y-hodnot. Ďalšie testovanie umožní potom po vyššie uvedenom základnom vylúčení rozhodnúť o ideálnej, vyhovujúcej a nevyhovujúcej homológii dvojíc spektrálnych čiar.

V závere sa poukazuje ešte na uplatnenie výpočtovej techniky, ktorá zbudovaním verbálnych odpovedí umožní úplne jednoznačné rozhodnutie o miere homológii.

A. Š v e h l a , M. S a l c e r o v á , Oravské ferrozliatinárske závody n.p., Istebné, O. S c h i e s s l , Štátny výskumný drevársky ústav, Bratislava : Výber optimálnych podmienok metódou rozptylových diagramov a posúdením analytickej funkcie.

Boli navrhnuté pravidlá, ktoré odstraňujú subjektív-

ne hodnotenie vypočítaných parametrov (RD a KP) a štatistických údajov, čo by malo umožniť vylúčenie zaručene nevhodných analytických postupov. U trosiek z výroby feromolybdénu, ktoré sú charakterizované rôznorodým chemickým, mineralogickým a fyzikálnym zložením, boli na základe definovaných zhodnocovacích faktorov posúdené zvolené dvojice spektrálnych čiar a bol študovaný vplyv meniaceho sa budiaceho a vyparovacieho procesu na vlastnosti týchto dvojíc.

L. P a k s y , Lenin Hüttenwerke, Chemische Abteilung, Miskolc, Maďarsko : Die Probleme und Anwendung der rechneranlagegesteuerten Doppelstandardmethode.

Bei der Doppelstandardmethode werden die Aufnahmen mit einer konstanten Integrationszeit gefertigt, d.h. die Zeit ist der eine Standard. Auf dieser Weise bekommen wir solche  $R_E - c_E$  absolute Eichkurven ( $R_E$  : Instrumentenausschlag - "Digit" bei einem beliebigem Element E, dessen Konzentration  $c_E$  ist), die aufgrund der Linienintensität des inneren Standard Eisens in gut definierten Auswertungsgruppen eingeordnet werden können.

Diese Methode bietet eine gute Möglichkeit sowohl einer wesentlichen Vereinfachung der Eichungsarbeit, und dadurch der Erhöhung der Analysengenauigkeit, als auch der Automatisierung der Auswahl der entsprechenden Auswertungsgruppe, bzw. Kurve.

Um die Verschiedenheit oder Identität zweier Eichkurven statistisch bestimmen zu können, wurden die Eichkurven in bestimmten Intervallen logarithmisiert, und die so entstandenen Eichgeraden (Teile) wurden mit dem F-Test geprüft.

Für die Bestimmung von niedrig-, sowie hochlegierten Stählen sind in den 4 Auswertungsgruppen nur insgesamt 27 Eichkurven nötig, wenn die 14 wesentlichsten Legierungselemente analysiert werden. Viele Elemente geben eine einzige Eichkurve für die 4 Auswertungsgruppen.

Das Programm besteht aus den folgenden Hauptblöcken : Einlesen der Kenndaten-Messungen der  $R_{Fe}$  Werte - die Auswahl der Auswertungsgruppe - die Bestimmung der Konzentrationen (Polynomen 3. Grad; vorzugsweise aber Exponentialfunktionen, die

leicht auf die Einheit bezogen werden können;) - die Kontrolle der Auswahl. Wenn die Kontrolle der Auswertungsgruppe ein negatives Resultat gibt, können die Digitwerte ausgeschrieben werden.

Es werden ganz kurz die erzielten Resultate diskutiert. Bezüglich der Plasmavorgänge kann man voraussetzen, dass der Eisengehalt des Plasmas in einem bestimmten Bereich die Veränderungen puffert. Bei einem bestimmten Grenzwert des Eisengehaltes entsteht ein anderes Gleichgewicht, die Eichkurven verändern sich plötzlich.

A. N o v á , Ústřední ústav geologický, Praha : Použití statistických metod při optimalizaci podmínek stanovení.

Byly uvedeny praktické příklady použití statistické metody rozptylových diagramů a metody teplotních indexů pro výběr podmínek stanovení stopových prvků v nerostných materiálech. Metoda rozptylových diagramů sloužila k volbě vhodného vnitřního standardu i pufru, metoda teplotních indexů při vyhledání nejvhodnějšího pufru pro stabilizaci podmínek v plasmatu obloukového výboje a potlačení vlivu osnovy.

M. M a t h e r n y , Katedra chemie Hutníckej fakulty VŠT, Košice : Výber optimálnej analytickej kalibračnej priamky.

Priebeh analytickej funkcie pri emisnej spektrochémii vo všeobecnom prípade je krivkový a všetky snaženia spektroskopikov vedú k tomu, aby získali priamkový priebeh, čiže analytickú kalibračnú priamku.

Analytická kalibračná priamka sa konštruuje metódou najmenších štvorcov a pri algoritme programu AF-IM-70 sa získajú okrem základných parametrov aj ďalšie štatisticky veľmi významné hodnoty a súčasne sa uskutočňuje aj testovanie korelačného koeficientu a hodnoty smernice analytickej priamky. Prvá musí vykazovať od nuly signifikantne rozdielne hodnoty, druhá v optimálnom prípade je s jednotkou signifikantne zhodná. Tieto testy nezaručujú však, že vypočítaný priebeh analytickej priamky bude vyhovovať v celom rozsahu koncentračných hodnôt. Preto

je potrebné aplikovať tzv. Yongov-test linearity, ktorým sa vlastne testuje miera tesnosti experimentálnych údajov v okolí preloženej analytickej priamky.

Ak sa v prvom optimalizačnom cykle nedosiahne linearita, je nutné obmedziť počet členov vstupnej množiny. Toto obmedzenie sa týka v prvom rade údajov, pochádzajúcich od najnižších koncentračných hodnôt, ale v ojedinelých prípadoch i hodnôt pochádzajúcich od vyšších koncentračných hodnôt. Podobne, hlavne pri stopovej analýze, uplatnenie korekcie na pozadie môže pozitívne vplývať na výsledok testu linearity. Forma uplatnenia korekcie na pozadie sa však musí overovať zvláštnou procedúrou, opierajúcou sa o niekoľko vzájomne zviazaných testovacích procedúr.

I. N o v o t n ý , J. M a c h a l í k o v á ,  
J. H o r á k , Katedra analytickej chémie PF UJEP, Brno :  
Použití počítače pro hodnocení výsledků emisní spektrální analýzy.

Je predložený program pro strojové zpracování výsledků emisní spektrální analýzy. Tento program je přizpůsoben pro stanovení stopových prvků v různých, převážně nekovových materiálech. Vychází se z metody spektrálních energií za použití vnitřního standardu při známém poměru ředění vzorku spektrálním uhlíkem.

Program je napsán ve FORTRANu IV, byl odladěn na počítači Tesla 200 a bez velkých zásahů může být použit na počítačích jiných. Program je psán tak, že kterákoliv ze souboru použitých procedur může být do výpočtu zahrnuta či z něj vypuštěna nebo jiná přidána, což platí i o procedurách psaných v jazyce Algol 60 nebo PL 1. Délka programu je v současné době 55 000 bytů.

Program zahrnuje tyto procedury :

- kalibrace emulze použité fotodesky
- korekce na setrvačnost emulze
- výpočet teplot oblouku a elektronového tlaku
- korekci na matici
- redukci vstupních dat

- výpočet koncentrace vnitřního standardu a výpočet koncentrace stanovovaných prvků
- procedura na fitting (metoda nejmenších čtverců)
- procedura na výpočet hodnoty nezávisle proměnné metodou půlení intervalu.

Kalibrační křivky stanovovaných prvků jsou zpracovány předem a uloženy ve formě koeficientů polynomu třetího stupně. Pro kalibraci emulze je použito dvojestupňového filtru. Získané výchylky mikrofotometru jsou pak linearisovány modifikovanou Seidelovou transformací, zpracovány metodou nejmenších čtverců a proloženy polynomem třetího stupně. Změna setrvačnosti emulze je provedena korekcí prvního členu polynomu. Pro výpočty teplot oblouku se vychází z dvojčárové metody a jsou použity čáry Zn a Fe, pro výpočet elektronového tlaku jsou použity čáry Mg. Tyto údaje slouží ku zjištění nestability excitačních podmínek při daném stanovení, jednak pro korekci na matici, kdy se všechny intenzity korigují ke standardní teplotě a elektronovému tlaku. Pro vlastní stanovení prvku je nejprve transformována čára vnitřního standardu a pomocí metody půlení intervalu a kalibrační křivky uložené v paměti je vypočteno množství efektivně spáleného vzorku. Totéž je provedeno s prvky, jejichž kalibrační křivky jsou uloženy v paměti a je vypočten výsledek analýzy.

Některé vztahy byly převzaty z prací R.J.Deckera.

K. F l ó r i á n , Katedra chémie Hutníckej fakulty  
VŠT, Košice : Program pre testovanie eliminovania matrixefektu.

Pri emisnej spektrálnej analýze práškových nevodivých materiálov je veľmi často sa vyskytujúcim problémom eliminovanie spektrochemického matrixefektu. Pokiaľ sa nepoužijú matematické korekčné metódy, vždy sa jedná o riedenie vzoriek prísadami - spektrochemickými puframi. V tomto prípade je dôležitou otázkou množstvo primiešaného spektrochemického pufru, pretože príliš malé množstvo je nedostačujúce a príliš veľké množstvo značne zhoršuje hranice dôkazu. Na zistenie optimálneho množstva príslušného pufru sa veľmi často používa Holdtom vypracovaná metóda vanádových indexov. Popisuje sa modifikácia

tejto metódy, ktorá vychádza z určitého počtu opakovaných meraní, na základe ktorých sa namiesto pôvodne jedinej hodnoty vanádového indexu získava pre každý matrix a každý zo sledovaných pomerov riedenia priemerná hodnota tzv. vanádového indexu a tejto prislúchajúca hodnota štandardnej odchýlky. Pri takomto riešení danej problematiky je možné namiesto pôvodného grafického zhodnocovania eliminácie matrixefektu použiť štatistický testovací postup, vychádzajúci z testovania dvoch priemerných hodnôt so známymi štandardnými odchýlkami. Na základe výsledkov štatistických testov vzájomnej zhody hodnôt vanádových indexov, ktoré boli vypočítané pri danom pomere riedenia pre rôzne matrixy, je možné určiť, že v ktorých z týchto matrixov sa dosahujú pre zvolenú štatistickú istotu totožné hodnoty vanádového indexu. V týchto matrixoch pri danom pomere riedenia mal byť matrixefekt eliminovaný. Celá problematika je spracovaná vo forme programu ME-FL-72 a správnosť tejto metódy bola overená experimentálne.

K. F l ó r i á n , Katedra chémie Hutníckej fakulty, VŠT, Košice : Pomocné programy pre zhodnotenie emisne spektrochemických dát.

V bežnej spektrochemickej praxi sa vyskytuje rad problémov, pri ktorých použitie výpočtovej techniky umožňuje spracovanie väčšieho počtu údajov, rýchlejšiu a pohodlnejšiu prácu pri vyhodnocovaní, ako aj dosiahnutie spoľahlivejších výsledkov.

V referáte sa popisuje niekoľko tzv. pomocných programov, ktoré slúžia k uľahčeniu vyhodnocovania pri niektorých bežne sa vyskytujúcich úlohách.

Program ECC-F-72 slúži k vypočítaniu hodnôt tzv. integrálnych intenzít, ktoré slúžia pri konštrukcii vzťahových kriviek, navrhnutých Plškom. Uvedená metodika slúži k sledovaniu priebehu vyparovacích procesov, pričom je možné sledovať vyparovanie analytických prvkov v závislosti na vyparovaní porovnávacieho prvku. Priebeh vyparovania konkrétnej dvojice spektrálnych čiar pri rôznych experimentálnych podmienkach ako aj vyparovanie dvoch rôznych analytických prvkov je takisto možné sledovať použitím metódy vzťahových kriviek. Program ABT-F-72

slúži k štatistickému testovaniu zhodnosti priebehu dvoch alebo viacerých kalibračných priamok. Pokiaľ sa totiž pracuje s kalibračnými priamkami definovanými rovnicou

$$\Delta Y = A_{X,R} + B_X \cdot \log C_C$$

je ich priebeh jednoznačne určený parametrami  $A_{X,R}$  a  $B_X$ . Ak budú tieto parametre dvoch alebo viacerých priamok pre určitú štatistickú istotu zhodné, potom pre túto štatistickú istotu je zhodný aj priebeh sledovaných kalibračných priamok. Program umožňuje aj zrovnávanie dvojce alebo viacerých kalibračných priamok z hľadiska presnosti, ktorá sa dá pri práci s týmito priamkami dosiahnuť. Toto sa uskutočňuje testovaním štandardných odchýlok s  $\Delta Y$  príslušných priamok za použitia Fischerovho rozdelenia.

M. M a t h e r n y , Katedra chémie Hutníckej fakulty VŠT, Košice : Výpočet spektrochemických hraničných hodnôt.

Za spektrochemické hraničné hodnoty treba považovať hodnotu hranice dôkazu, hodnotu garančnej hranice čistoty a hodnotu hranice stanoviteľnosti. Prvé dve hraničné hodnoty sú vo funkčnom vzťahu so štandardnou odchýlkou intenzity pozadia. Tretia hraničná hodnota naproti tomu je vo funkčnom vzťahu s relatívnou presnosťou koncentračného stanovenia.

Algoritmus výpočtu hodnôt hranice dôkazu a garančnej hranice čistoty je založený na Kaiserovej idey, ale zohľadňuje použitie metódy porovnávacieho prvku. Samotný algoritmus je riešený tak, že berie v úvahy spôsob konštrukcie analytickej kalibračnej priamky.

Algoritmus výpočtu hodnoty hranice stanoviteľnosti si vyžaduje aplikáciu metódy postupného sčítania štandardných odchýlok a to štandardnej odchýlky parametrov analytickej kalibračnej priamky  $s_{A_{X,R}}$  a  $s_{B_X}$ , ako aj hodnoty štandardnej odchýlky  $s_Y$ . Ďalej je nutné vypočítať priebeh funkcie

$$s_{C_{X,r}} = f(c_{X,i})$$

a riešiť priesečík tejto funkcie pre bod v ktorom prvá derivácia funkcie dosahuje jednotkovú hodnotu. Príslušná koncentračná hod-

nota je potom hledanou hodnotou hranice stanovitelnosti  $c_B$ .

L. Š v a r d a l a , Výzkumný a zkušební ústav NHKG, Ostrava : Programy regresní analýzy pro výpočet koeficientů kalibračních křivek a koeficientů korekce mezivprvkových ovlivnění.

V přednášce jsou zahrnuty programy regresní analýzy zpracované v programovém jazyce BASIC pro počítač PDP-11/05 paměť 16 K.

Program regresní analýzy pro výpočet koeficientů kalibračních křivek prvků bez ovlivnění dalšími prvky slouží pro výpočet ze sady standardních vzorků o maximálním počtu 50.

Program regresní analýzy pro výpočet koeficientů kalibračních křivek a koeficientů ovlivnění dalšími prvky umožňuje výpočet těchto koeficientů pro sadu až 120 standardních vzorků a je možno vypočítat až 13 koeficientů korekce mezivprvkového ovlivnění.

M. P i s á r ě i k , Ústav anorganické chemie SAV, Bratislava : Výpočet fyzikálních ekvivalentů farby látek z ich reflexních spektrier.

Diskutujú sa základné procesy farebného vjemu a ich kvantitatívne fyzikálne vyjadrenie. Definuje sa pojem fyzikálních ekvivalentů farby, ktorými sú farebné podnety, trichromatické súradnice, priestorové trichromatické súradnice, farebný jas (farebná čistota) a význam vzdialenosti vo farebnom priestore. Diskutujú sa základné metodiky merania reflexných spektrier látok v práškovom a tuhom stave, ako aj možnosť úpravy príslušných zariadení na digitalizáciu dát reflexných spektrier. Demonštruje sa výpočtový program v jazyku FORTRAN IV na výpočet vyššie uvedených fyzikálních ekvivalentů farby meraných látok.

8. pracovní schůze se uskutečnila ve dnech 21. a 22. dubna 1975 na katedře analytické chemie FF UJEP v Brně. Schůzi řídil Ing. Karol Flórián CSc.

Byly předneseny přednášky :

P. Z e n t a i , Hungarian Geological Survey, Budapest, Maďarsko : Standardization Method for Trace Analysis of Geological Samples.

Every optical emission spectrum is a result of the interaction of the "sample" and the "excitation". Using the spectra for analytical purposes, the stability of the excitation is a basic criterion. However, at any real case, the circumstances of the excitation are affected by the sample itself. It is the general scheme of the appearance of the matrix-effect performing or more less at any spectrochemical procedure.

To avoid it there are two traditional principal possibilities :

1. Standardized excitation, unaffected by the sample composition.
2. The use of standard samples having identical composition to the unknowns.

The realization of the former one (special excitation, use of various spectrochemical buffers, and more internal standard elements and lines, etc.) results many practical difficulties and serious decrease in the sensitivity of the analysis.

The latter one supposes many preliminary information about the unknown samples which are not available by the analyst working in the field of the geochemical, agrochemical and many other applications of the spectrochemistry.

This work suggests a spectrochemical analytical system, giving the possibility to choose the necessary standard sample for the evaluation of the unknowns by means of their spectra.

Ion-atom line pair intensity ratios are suggested for this purpose, characterising the excitation circumstances of a given unknown sample and so to select the standard sample of best fit.

Practically the use of Ti or Sr ion-atom line pairs is advanced at the spectrochemical analysis of natural materials (rocks, minerals, soils, ores, plant ashes, etc.).

The use of these intensity ratios besides the possi-

bilities of choosing of standard samples, permits the numerical correction of the matrix-effect, too.

More analytical examples will be presented on the topics of the geochemical and other utilizations of the spectrochemical analysis.

M. M a t h e r n y , Katedra chémie Hutníckej fakulty VŠT, Košice : Porovnanie spektrochemických vlastností kapilárnych elektród a elektród s náplňou.

Úvodom sa diskutujú základné vlastnosti kapilárnych elektród, ktoré majú svoj pôvod vo fulgurátorovej technike, menovite v zariadení, ktoré navrhol Šerstkov. Ďalej sa diskutujú základné vlastnosti elektród s grafitovou poréznu náplňou, ktoré navrhla Malamandová. Zvláštna pozornosť sa venuje problémom pohybu aerosolu vo výbojovom priestore za použitia kapilárnych elektród, ako aj problémom nasiakania roztoku do náplne grafitových elektród s poréznu náplňou.

Porovnanie spektrochemických vlastností oboch diskutovaných typov elektród, určených pre roztokovú spektrochemickú analýzu, sa uskutočnilo na základe sledovania zmeny hodnôt parametrov rozptylových diagramov, hodnôt parametrov analytických priamok a v závere na základe stanovených hodnôt hraníc dôkazu a hodnôt relatívnych presností koncentračného stanovenia.

Záverom sa konštatuje, že za použitia kapilárnych elektród je značne komplikovaný proces pohybu aerosolu vo výbojovom priestore a tým je aj komplikovaný spôsob vyparovania. Roztok sa na temene elektródy odparí, aerosol termickou konvenciou je vnášaný do výbojového priestoru, časť kryštálov sa pri tomto procese odparí a budí. Druhá časť aerosolu kondenzuje na temene protielektródy a z tohoto miesta sa odparuje späť do plazmy. Pri sledovaní rozdelenia prvkov pozdĺž elektródy s náplňou sa zistilo, že všetky prvky sú buď v rámci meracích chýb rovnomerne rozdelené pozdĺž osi, alebo sa v strede elektródy prejavuje nepatrný pokles koncentrácie. Nepozoroval sa však niektorými autormi predpokladaný chromatografický efekt. Za identického spôsobu budenia a registrácie spektier sa za použitia kapilárnych elektród dosahujú signifikantne výhodnejšie

hodnoty relatívnych presností koncentračného stanovenia ako u elektród s náplňou. Z hľadiska získaných hodnôt hraníc dôkazu sa zase dosiahli v prevažnej väčšine sledovaných prípadov nižšie hodnoty hraníc dôkazu za použitia elektród s náplňou ako za použitia kapilárnych elektród. Pri tomto záverečnom hodnotení treba ešte zdôrazniť, že príprava a obsluha kapilárnych elektród je značne jednoduchá a málo náročná a preto sa dobre hodí pre sériovú, ako aj sústavnú prevádzkovú spektrochemickú analytickú činnosť.

M. M a t h e r n y , N. P l i e š o v s k á , Katedra chémie Hutníckej fakulty VŠT, Košice : Porovnanie hraníc dôkazu stopových prvkov vo vápencovom matrixe dosiahnutých rôznymi metódami vnesenia vzorky do plazmy.

Práca sa zaoberá sledovaním hraníc dôkazu a relatívnej presnosti koncentračného stanovenia pre prvky : Al, Cu, Cr, Fe, Mn, Ni, V a W vo vápencovom matrixe, dosiahnutých za použitia rôznych metód vnesenia vzorky do plazmy. Práškové vzorky sa vnášali do plazmy z vrtania grafitových elektród a aj pomocou medenej presypovej elektródy. Pre vnášenie roztokov do plazmy boli využité kapilárne elektródy.

Ako vstupný údaj pre výpočet hodnoty hranice dôkazu slúžili parametre analytických kalibračných priamok, vypočítaných pre prípad korekcie analytických čiar na pozadie. Potrebné údaje radu polôh hodnôt sčernaní pozadia sa získali v spektrách, neexponovaných pre konštrukciu analytických priamok, v ktorých sa už analytická čiara neprejavovala. Merali sa polohy pozadí napravo a naľavo od miesta, kde by sa mala nachádzať príslušná spektrálna čiara. Pre každý prípad bolo namerané 2 x 7 hodnôt sčernaní. Uskutočnil sa pokus vypočítať hodnotu hranice dôkazu a garančnej hranice čistoty zo sčernania pozadia, ktoré sa meralo v 45 spektrách v presne definovanej vzdialenosti od analytickej čiary. Všetky výpočty boli uskutočnené s pomocou programu NG/P-IM-71.

Určené hodnoty hraníc dôkazu a garančnej hranice čistoty vo väčšine prípadov sú v rámci meracích chýb zhodné. Ich absolútne hodnoty, vypočítané zo 45 spektier, sú vo všetkých

případech vyššie, nakoľko merania sa uskutočnili vo veľkom počte spektier, u ktorých sa už uplatnil vplyv tzv. makrochyby spektrálnej dosky.

J. J a m b o r , Katedra analytické chemie PF UJEP, Brno : Použití kyslíkového plasmatu pro mineralisaci organických látek.

Důkaz a stanovení kovových prvků v organických látkách není snadným úkolem. Běžně se provádí spektrální analýza organických látek jako produktů analytických operací, kdy se užívají organická činidla pro dělicí, příp. koncentrační postupy. V jiných případech a často i ve jmenovaných látkách nebývá pří-  
mě spektrální stanovení anorganických složek výhodné. Dochází k těkání nebo únosu těchto složek a zhoršování meze důkazu a reprodukovatelnosti. Spalování organických součástí vzorku za vysokých teplot na vzduchu je zatíženo stejnými chybami, spalování na mokré cestě je velmi zdlouhavé a vhodné jen pro omezený rozsah typů látek.

Byla vyzkoušena nedávno navržená metodá spalování organických látek v nízkoteplotním kyslíkovém plasmatu. Toto plasma vzniká za nízkého tlaku ve vysokofrekvenčním elmag.poli. Byl používán vf. generátor o výkonu 50 - 100 W na frekvenci 25 MHz, s kapacitní vazbou na spalovací trubici za průtoku kolem 25 ml O<sub>2</sub>/min. V prostoru mezi elektrodami vzniká neisothermní plasma s přibližnou teplotou elektronů 10<sup>4</sup> °C, iontů 10<sup>3</sup> °C, atomů a molekul 100 - 200 °C. Toto plasma se vyznačuje výraznými oxidačními vlastnostmi a schopností plynule odbourávat bez rozkladu nejrůznější organické materiály.

Postup byl aplikován mj. na měniče iontů, které se vyznačují výhodnou schopností dělení. Při možnosti spalování měniče je i koncentrační efekt výrazný. Nejlépe se vf. plasma osvědčilo při spalování katexů v Na-cyklu, kdy vzniká síran sodný a sírany sorbovaných iontů. Ztráty těkáním nebyly pozorovány.

Při analýze velmi zředěných roztoků Pb a Cd byly použity katexy Dowex a Ostion v množství 0,1 g měniče, při spektrální analýze spáleného zbytku bylo dosaženo meze postřehu Pb 2 ng/ml, Cd 5 ng/ml. Při obdobném stanovení Ga a In atomovou

absorpcí byly meze postřehu 25 ng/ml. Stejně úspěšně byly spalovány další organické látky jako celulóza, filtrační papír, mnohé zemědělské a potravinářské produkty, textilie a j. Naopak spalování některých kompaktních hmot je zdlouhavé a někdy nemožné. Je možno očekávat, že vhodnými úpravami procesu bude rozšířen okruh spalitelných látek a budou nalezeny další analytické aplikace.

V. O t r u b a , Katedra analytické chemie PF UJEP, Brno : Spektrální stanovení stopových nečistot v polovodičovém křemíku.

Metoda byla vypracována na základě spolupráce s Teslou Rožnov jako kontrolní metoda pro čištění křemíku zonální tavbou. Požadované meze postřehu se pohybují kolem 10<sup>-7</sup>% u těchto prvků : Ti, Ag, Cu, Cr, Al, Fe a Pb. Tyto koncentrace vylučují použití přímou spektrální analýzu a je nutné zakoncentrování nečistot. V našem případě jsme použili rozklad vzorku kyselinou fluorovodíkovou s přidávkem kyseliny dusičné a odkouření SiF<sub>4</sub>. Odparek byl koncentrován do 50 mg grafitového prachu, který se po vysušení smísil s 50 mg NaCl a touto směsí se naplnily elektrody SU 314 ke spektrální analýze. Při zkoušce čistoty bylo zjištěno, že použité kyseliny v čistotě pro polovodiče obsahují velké množství nečistot, které vylučují jejich použití k rozkladu bez předchozího vyčištění. Obsah nečistot se pohyboval v rozmezí 10<sup>-5</sup>% - 10<sup>-7</sup>% u všech výše uvedených prvků jak u kyseliny dusičné, tak u kyseliny fluorovodíkové. Proto bylo nutné je čistit isothermní destilací. NaCl byl dostatečně čistý, ale bylo jej nutno přesrážet plynným HCl z nasyceného roztoku, poněvadž jsme neměli možnost původní preparát rozmělnit bez znečištění. Použité elektrody byly dostatečné čistoty.

Vlastní spektrální stanovení se provádělo na spektrografu PGS-2, s mřížkou 650 č./mm a maximem odrazivosti 1020 nm v prvním řádu spektra. Spektrograf pracoval ve třetím řádu spektra pro potlačení pozadí a zlepšení meze postřehu. Spektra byla fotografována na desky ORWO WU 3 a proměřována na rychlofotometru model II fy Zeiss, Jena. Používal se střídavý obtok 15 A s expoziční dobou 61,6 sec, buzený z generátoru UBL.



Dosažené meze postřehu v tomto uspořádání jsou v následující tabulce :

váha kovu v elektrodě	procentický obsah ve vzorku (navážka 10 g)
Fe	20 ng $10^{-6}\%$
Pb	30 ng $10^{-6}\%$
Al	50 ng $5 \cdot 10^{-5}\%$
Cu	10 ng $5 \cdot 10^{-7}\%$
Ag	10 ng $5 \cdot 10^{-7}\%$
Cr	20 ng $10^{-6}\%$
Ti	40 ng $5 \cdot 10^{-5}\%$

I. N o v o t n ý , Katedra analytické chemie PF

UJEP, Brno : Strojové zpracování dat v emisní spektrální analýze.

Je diskutován program pro zpracování výsledků emisní spektrální analýzy. V stávající verzi je upraven program pro vstup netransformovaných intenzit nebo zčernání manuálně děrovaných do děrné pásky nebo štítků. Pro rekonstrukci charakteristické křivky se používá dvoustupňového filtru a modifikované zčernání se transformuje na logaritmus intenzity. Pro modifikaci zčernání se vychází ze vztahu popsaného Deckerem a Evem, kteří upravili Seidelovu transformaci nahrazením konstantního členu proměnným.

Pomocí termometrických a manometrických čar se počítá teplota oblouku. Volba termometrických prvků zajišťuje měření relativní teploty v různých částech plasmu. Na základě známé teploty se počítá elektronový tlak. Korekce na vliv pozadí je prováděna korigováním intenzity jednotlivých spektrálních čar na standardní teplotu a elektronový tlak. Dále jsou v programu zahrnuty procedury na kvantitativní výpočty. Protože je program určen pro stopovou analýzu, je aplikována metoda spektrálních energií s kapalným vzorkem naneseným přímo na grafitovou elektrodu, nebo po koncentračních procesech je vzorek odpařen s uhlíkovým práškem.

Program obsahuje několik pomocných procedur sloužících pro různé pomocné výpočty (redukce dat, curve fitting, pů-

lení intervalu a pod.). Program neobsahuje statistická hodnocení.

Předmětem vlastní diskuse je použití polynomu třetího stupně pro prokládání kalibračních a charakteristické křivky. Charakteristickou křivku lze linearizovat do určité míry výpočtem optimální hodnoty modifikačního členu v Seidelově transformaci. Získané křivky nejsou překorigované a zajišťují největší délku lineárního úseku. Jsou diskutovány průběhy polynomu druhého a třetího stupně, jejich průběhy. Polynom třetího stupně lze využít nejlépe pro popis například kalibrační křivky, protože je nutné připustit existenci inflexního bodu.

Dále jsou diskutovány některé základní problémy spojené s automatizací vyhodnocování emisní spektrální analýzy. Nutná instrumentace, způsob získávání a přenosu dat.

K. F l ó r i á n , Katedra chemie Hutníckej fakul-

ty VŠT, Košice : Súvis medzi teoretickou rozlišovacou schopnosťou mriežkového spektrografu a dosiahnuteľnými hodnotami hraníc dokazu.

Prednáška je venovaná štúdiu možnosti zvýšenia výkonnosti spektrochemických stopových analýz zvyšovaním teoretickej rozlišovacej schopnosti spektrografu, resp. znižovaním hodnoty reciprokej lineárnej disperzie.

Výkonnosť metódy sa hodnotí za použitia troch hodnotiacich parametrov a to citlivosti (parameter  $B_X$  - smernica kalibračnej priamky), hodnoty hranice dôkazu, a hodnoty relatívnej presnosti koncentračného stanovenia.

Zvyšovanie teoretickej rozlišovacej schopnosti, resp. znižovanie hodnoty reciprokej lineárnej disperzie sa dosahuje použitím rôznych typov mriežok pre mriežkový spektrograf, pričom zmena vyššie uvedených veličín je možná tromi spôsobmi.

- Použitím mriežky s vyšším počtom vrypov/mm
- Použitím mriežky umožňujúcej prácu vo vyššom poriadku difrakcie
- Využitím možnosti použitia tzv. dvojnásobného prechodu pri spektrografe PGS-2, kde u tej istej mriežky sa dosahuje zníženie hodnoty reciprokej lineárnej disperzie asi na polovicu pôvodnej hodnoty.

Diskutují sa výsledky dosiahnuté za preskúmania všetkých vyššie uvedených troch možností zníženia reciprokej lineárnej disperzie, ako aj vplyv týchto zmien na jednotlivé parametre, pomocou ktorých sa hodnotí výkonnosť metódy.

Odborná skupina plamenové spektroskopie

Ve dnech 30. a 31.1.1975 uspořádala firma Perkin-Elmer (Víděň) ve spolupráci s Čs. spektroskopickou společností při ČSAV a Katedrou fyzikální chemie PFKU "Seminář o atomové absorpční spektrometrii". Seminář probíhal na Katedře fyzikální chemie PFKU v Praze.

Byly předneseny přednášky :

V. K a l o u s , Přírodovědecká fakulta Karlovy university, Praha : Fyzikálně chemické základy AAS.

B. W e l z , Bodenseewerk Perkin-Elmer, NSR : Nové přístroje pro atomovou absorpci serie 400.

B. W e l z , Bodenseewerk Perkin-Elmer, NSR : Grafitová květa HGA-74.

F. G. R e i s i n g e r , Perkin-Elmer, Austria : Nový dvoupaprskový atomový absorpční spektrofotometr model 360.

V odpoledních hodinách proběhlo praktické předvádění přístrojů a to :

model 503 s bezelektrodovými výbojkami při stanovení arsenu  
model 360 s digitálním výstupem UDR-3 pro stanovení hliníku

s plamenem  $N_2O - C_2H_2$

model 400 s tiskárnou UP-1

model 400 s bezplamenovou atomisací HGA 74 pro stanovení mědi.

Program byl stejný po oba dva dny, s tím rozdílem, že přednášky odezněly jednou německy a jednou anglicky.

Ve dnech 18. a 19.3.1975 uspořádala firma Varian AG (Švýcarsko) ve spolupráci s Institutem hygieny a epidemiologie, VŠCHT a Čs. spektroskopickou společností "Seminář o využití atomové absorpční spektrofotometrie v lékařství, zvláště v hygieně a klinických biochemických laboratořích". Seminář se konal na VŠCHT v Praze.

Byly předneseny přednášky :

M. T i c h ý , Institut hygieny a epidemiologie, Praha : Možnosti použití atomové absorpční spektrometrie při analýze vzorků pro účely hygieny a klinické biochemie.

D. K o l i h o v á , VŠCHT, Praha : Atomová absorpční spektrometrie jako prostředek chemické analýzy.

B. F i e l d , Varian Office, England : Přístroje pro plamenovou atomovou absorpční spektrometrii.

B. F i e l d , Varian Office, England : Bezplamenová atomová absorpční spektrometrie a její využití v lékařství, zvláště v hygieně a klinické biochemii.

V. S y c h r a , VŠCHT, Praha : Zhodnocení a porovnání plamenové a bezplamenové atomové absorpční spektrometrie při řešení analytických problémů v lékařství.

B. F i e l d , Varian Office, England : Atomová absorpční spektrometrie a znečištění ovzduší.

V odpoledních hodinách proběhlo praktické předvádění přístrojů firmy Varian AG, modelu AA-1200 s příslušenstvím a doplňky jako bezplamenový atomizátor CR63, soupravy pro stanovení Hg, As a Se, příslušenství pro odběr vzorků z ovzduší.

2. seminář plamenové spektroskopie a bezplamenových metod atomové absorpce a atomové fluorescence se konal ve spolupráci s ČVTS odbornou skupinou hutní analytiky Třineckých železáren n.p. ve dnech 21. - 25.4.1975 v rekreačním středisku TŽ VŘSR v Řece. Seminář řídil RNDr. Ivan Rubeška CSc.

Seminář byl zaměřen na otázky

bezplamenové atomizace  
rušivým vlivům v plameni  $C_2H_2 - N_2O$   
problémům životního prostředí

Byly předneseny přednášky :

V. S y c h r a , Laboratoř plamenové spektrometrie  
VŠCHT, Praha : Teoretické aspekty bezplamenové atomizace.

Prudký rozvoj bezplamenové atomové absorpční spektrometrie v posledních letech postihl zatím jenom velmi málo základní teoretický výzkum techniky samotné. Tento naprostý nedostatek vědomostí z oblasti základního výzkumu se pochopitelně velmi nepříznivě promítá i do ostatních oblastí rozvoje techniky bezplamenové atomizace, a to zejména do oblasti aplikační. Bez dokonalé znalosti mechanismu tvorby volných atomů v bezplamenovém atomizátoru a reakční kinetiky lze jen velmi těžko interpretovat tolik složité vlivy osnova vzorku a nalézt prostředky k jejich potlačení nebo eliminaci.

V předkládaném příspěvku je diskutována otázka mechanismu tvorby volných atomů v bezplamenových atomizátorech jak na bázi grafitu tak na bázi některých kovů. Na základě teoretických výpočtů a úvah zejména z oblasti termochemie, termodynamiky a reakční kinetiky je posuzována platnost tří základních navržených mechanismů tvorby volných atomů v bezplamenových atomizátorech (1. odpaření a atomizace prvku ve formě kovu, 2. termický rozklad prvku na příslušný oxid a jeho následná redukce, při které se účastní materiál vlastního atomizátoru, 3. čistý termický rozklad solí na volné atomy) pro různé kovy a jejich sloučeniny.

D. K o l i h o v á , Laboratoř plamenové spektrometrie VŠCHT, Praha : Přístroje a zařízení pro bezplamenovou atomizaci v atomové absorpční a atomové fluorescenční spektrometrii.

Vývoj metod atomové absorpční a atomové fluorescenční spektrometrie přinesl v posledních 2 - 3 letech mnoho

nového jak v konstrukci bezplamenových atomizátorů tak i ve zlepšení jejich funkce. Hlavní důraz je kladen na zvyšování rychlosti ohřevu, která přímo ovlivňuje velikost analytického signálu i možnost stanovení snadno těkavých elementů v komplikovaných matricích, neboť s růstem rychlosti ohřevu klesá stupeň rušivých vlivů matrice. Byly probrány některé teoretické aspekty závislosti rychlosti vypařování na rychlosti ohřevu a parametry ovlivňující životnost atomizátorů a stabilitu experimentálních podmínek, zejména atomizační teploty. Nejlepší výsledky byly dosaženy při programování celkové vložené energie a záření atomizátoru.

Rychlost ohřevu je ovlivněna i volbou materiálu atomizátoru. Provedeno srovnání grafitu, wolframu, molybdenu a tantalu, sledována závislost teplotně-časové charakteristiky na rozměrech atomizátoru, na druhu a průtoku stínícího plynu.

Závěrem byl popsán i způsob kontinuálního pokrývání povrchu grafitových atomizátorů pyrolytickým uhlíkem, zaručujícím mnohem delší životnost grafitových atomizátorů a nová konstrukce grafitového atomizátoru ve tvaru T s oddělenou oblastí tvorby atomů a měření atomové absorpce.

J. J a n o u š k o v á , Laboratoř plamenové spektrometrie VŠCHT, Praha : Aplikace bezplamenových metod v analytické praxi.

Jsou diskutovány aplikace bezplamenové atomové absorpční spektrometrie z oblasti analýzy biologických, geologických a metalurgických materiálů, analýzy ovzduší a další, se speciálním zaměřením na dávkování pevných vzorků. Je provedeno kritické zhodnocení výhod a nevýhod analýzy pevných vzorků ve srovnání s analýzou roztoků. Dále jsou ukázány některé speciální techniky oddělení stanovovaného prvku od složité osnova vzorku, založené na elektrolytickém vylučování analyzované složky na povrch atomizátoru, nebo na spojení bezplamenové atomové absorpční spektrometrie s chromatografií. V závěru je popsáno bezplamenové emisní stanovení síry a fosforu.

J. T o m a n , Z. S l o v á k , Výzkumný ústav čistých chemikálií n.p. Lachema, Brno : Možnosti a problémy použití bezplamenové atomizace v kyvetě HGA-74 fy Perkin-Elmer při analýze čistých látek.

V příspěvku jsou shrnuty první poznatky s aplikací bezplamenové AAS pro analýzu čistých látek v laboratoři VÚČCH.

Úvodem jsou stručně popsány rozdíly nového modelu kyvety HGA-74 proti dřívějším modelům a typům příbuzným.

Případy analytické problematiky jsou obecně rozděleny do 3 skupin podle poměru těkavosti stanovovaného elementu a matrix :

- 1) stanovení těkavějšího elementu v netěkavé matrix, např. stanovení Pb, Cu, Mn a Fe v  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ , Pb a Cu v  $\text{Y}_2\text{O}_3$ .
- 2) stanovení málo těkavého elementu v těkavější matrix nebo matrix organické snadno mineralizovatelné v kyvetě, např. stanovení Al v NaOH, Cu v GMA a GDMA, stanovení Pb, Cu, Fe, Ni a Mn v  $\text{NH}_4\text{F}$ .
- 3) stanovení elementu v matrix srovnatelné těkavosti, např. Pb a Cu v NaJ a Tl v CdO.

U analýz z 1. skupiny ovlivňují zbytky vzorku po předchozím analytickém cyklu analýzy následující a to jak co do velikosti absorpčního signálu, tak také ovlivňují podstatně životnost kyvety. Na příkladu analýzy  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  ukázány možnosti odstranění zbytků vzorku, které nelze odstranit ohřevem kyvety ani mechanicky, chemicky, fluorací vanadu, např. teflonovým olejem KEL F.

U druhého typu analýz mohou vznikat potíže s kondensací matrix i s nově uspořádaným průtokem ochranného plynu na chladnějších místech kyvety, kontaktech a křemenných okénkách. Tomu lze jen velmi obtížně zabránit velmi opatrným ohřevem vzorku při destilaci matrix. Kondensací matrix na křemenných okénkách může dojít k jejich poškození.

U 3. typu analýz ukázány na případě analýzy NaJ možnosti využití chemických reakcí pro převod matrix na méně těkavou formu umožňující oddělení neselektivního a selektivního signálu nebo snížení neselektivního signálu na úroveň automaticky kompenzovatelnou zabudovaným deuteriovým korektorem.

V další části jsou ukázány možnosti bezplamenové AAS při analýze koncentráту nečistot separovaných z analyzované matrix. Tato metoda poskytuje v případě stanovení menšího počtu elementů výsledky rychleji a s větší přesností a detekovatelností než např. emisní spektrografie. Jako příklad uvedeno stanovení Cu a Ni v NaJ a  $\text{Y}_2\text{O}_3$  z extraktu chelátů s APDC v  $\text{CCl}_4$ . Dalšími možnostmi s využitím selektivních iontoměníčů se zabývá samostatný následující referát.

Výsledky v laboratoři VÚČCH jsou porovnány s některými publikovanými pracemi.

Závěrem se konstatuje, že vývoj metody přímé analýzy vzorků s masivní matrix vyžaduje podrobné studium úpravy vzorku pro analýzu a dalších parametrů postupu, zejména procesů v kyvetě při přípravě vzorku k atomizaci stanovovaného prvku. Tato náročná práce je většinou únosná v případech, kdy lze předpokládat větší serie analýz stejného typu. V ostatních případech analýzy čistých látek se jeví jako výhodnější využít vysoké citlivosti metody při analýze koncentráту nečistot separovaných z rušící matrix některým známým a dobře propracovaným postupem.

Z. S l o v á k , J. T o m a n , Výzkumný ústav čistých chemikálií n.p. Lachema, Brno : Použití chelatačního ionexu s 8-hydroxychinolinem ve stopové analýze, zejména odstranění vlivu matrice při bezplamenové AAS.

Spheron-oxin je makroporézní glykolmethakrylátový polymer s chemicky vázanými molekulami 8-hydroxychinolinu. Vyniká velkou pevností a objemovou stálostí - při smočení vodnými roztoky zvětšuje svůj objem asi o 30 %; objem pak zůstává stálý při změnách iontové síly a kyselosti (pH 0 - 9). Spheron-oxin se v neutrálních až silně kyselých roztocích chová jako monofunkční sorbent - k zachycení kovů dochází pouze v důsledku tvorby chelátů s oxinem. Sorpce těžkých kovů je proto velmi selektivní i z vysoce koncentrovaných roztoků nekomplexujících kationtů ( $\text{NH}_4^+$ , alkalické kovy a zeminy ve slabě kyselých roztocích). Hodnoty rozdělovacích koeficientů nabývají v závislosti na pH až desetitisíců a výše. Sorpční kapacita je asi 0,2 - 0,3 mmol kovu/g. Ustavování sorpčních rovnovah je neobyčejně rychlé - ty-

picky okolo 5 min.

Uvedené vlastnosti činí Spheron-oxin mimořádně vhodným pro separace a nahromadění malých množství nečistot ze značně koncentrovaných roztoků vzorků, jejichž přímá aplikace pro bezplamenová stanovení je velmi obtížná a někdy i nemožná. Pro zachycení  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  a  $\text{Cu}^{2+}$  z 2 ml 10%-ního roztoku čištěného fluoridu amonného sloužila teflonová mikrokolonka o vnitřním průměru 1 mm a délce sloupce 21 mm. Správnost získaných výsledků ( $10^{-7}$  -  $10^{-5}$  % nečistot v  $\text{NH}_4\text{F}$ ) byla ověřena standardními přídávky.

F. B e k , Stavební geologie, Praha : Aplikace bezplamenové atomizace pro analýzu vod.

Jsou stručně hodnoceny možnosti přímého stanovení přirozených obsahů kovů v jednotlivých typech vod pomocí atomizace v plameni ( $\text{C}_2\text{H}_2$ - vzduch,  $\text{C}_2\text{H}_2$  -  $\text{N}_2\text{O}$ ) a ukázány výhody bezplamenové atomizace vzorků v grafitovém atomizéru HGA-74. Bylo ukázáno, že přímé stanovení pomocí plamene je možné pouze v případě Na, K, Mn, Fe, Ca, Mg a z hlediska požadavků ČSN 83 06 11 pro pitnou vodu též v případě Cd, Cr, Ag, Cu, Zn, Ba, Al ev. i Pb. Přirozený obsah posledně jmenovaných prvků se však ve většině případů pohybuje pod mezí postřehu plamenové AAS.

Je ukázána snaha řešit tento problém aplikací bezplamenové atomizace pro stanovení As a Pb v podzemních a povrchových vodách. Byly zjištěny optimální podmínky tepelného zpracování vzorků za použití  $\text{D}_2$ -kompenzace neselektivní absorpce záření a zjištěn průběh závislosti atomizace Pb a As na teplotě grafitové květy. Optimální podmínky byly následující :

- 1) pro stanovení Pb -  $\text{D}_2$  - komp., gas stop, 217,0 nm  
sušení 100 °C, 30 s  
spalování 800 °C, 30 s  
atomizace 2100 °C, 15 s  
vypálení - max.temp. 2700 °C, 10 s
- 2) pro stanovení As -  $\text{D}_2$  - komp. gas stop, 193,7 nm  
sušení 100 °C, 30 s  
spalování 1000 °C, 20 s  
atomizace 2400 °C, 15 s

vypálení - max.temp. 2700 °C, 10 s

V obou případech bylo dávkováno 10, 20  $\mu\text{l}$ , možno též 50  $\mu\text{l}$ . Za těchto podmínek byly zjištěny meze postřehu  $2 \cdot 10^{-10}$  g As (tj. při dávkování 50  $\mu\text{l}$  0,004 mg As/l) a  $2 \cdot 10^{-11}$  g Pb (tj. při dávkování 50  $\mu\text{l}$  0,0004 mg Pb/l). Pro absorbance 0,1 - 0,2 A byla nalezena relativní směrodatná odchylka měření pro oba prvky 5 - 7 %. Matrice vzorků může ovlivnit naměřené absorbance (zvláště u Pb) depresivně max. do 10 %, což vzhledem k nízkým obsahům obou prvků nemůže správnost výsledků podstatně ovlivnit.

I. R u b e š k a , Ústřední ústav geologický, Praha:  
Otázky mechanizmu rušivých vlivů v plameni  $\text{N}_2\text{O}$  -  $\text{C}_2\text{H}_2$ .

Úvodem je podán přehled vývoje názorů na mechanismus rušivých vlivů v plameni  $\text{N}_2\text{O}$  -  $\text{C}_2\text{H}_2$  : Obvykle nacházený exaltační vliv rušivého prvku byl zprvu interpretován jako potlačení ionizace, později jako zvýšení disociace monoxidů "soutěžením o kyslík" ve spalných plynech. Nověji byly rušivé vlivy řady prvků vysvětlovány zpomalením vypařování částic aerosolu a snížením vlivu laterální difuze na signál prvku.

Tento předpokládaný mechanismus byl prověřen pro vzájemné ovlivňování Mo, V, Al a Ca s použitím jak šterbinového tak i kruhového Mékerova hořáku. Výsledky ukazují že zatímco vliv Mo a V na Al lze vysvětlit laterální difusí opačný vliv, tj. vliv Al na Mo a V má i jiný mechanismus. Experimentálně bylo zjištěno, že zvýšení signálu Mo hliníkem je silně závislé na dispersitě aerosolu. Byl proto navržen mechanismus rušivého vlivu, který uvažuje redukci kysličníků Mo na kov resp. karbid. V obou formách je Mo podstatně termostabilnější. Zpomalením této redukce za přítomnosti hliníku se proto zvyšuje atomizovaná frakce Mo.

Předpokládaný mechanismus vysvětluje i ostatní pozorované rušivé vlivy jako depresivní vliv alkalických halogenidů, exaltační vliv síranu sodného atp.

A. R u s ň á k o v á , Výskumný ústav hutníckej keramiky, Bratislava : O rušivých vplyvoch pozorovaných pri stanovení niektorých prvkov v plameni acetylén - kysličník dusný.

Na príklade stanovenia vápnika, hliníka a kremíka sa študoval vplyv niektorých anorganických solí a minerálnych kyselín pri ich vyššom obsahu v rozprašovanom roztoku.

Zistilo sa, že i značne vyššie obsahy alkalických kovov (K, Na, Li, Cs) v koncentráciách 0,1 až 10 mg/ml, nespôsobujú pokles ich signálu, ale naopak, zvýšenie.

Koncentrácia minerálnych kyselín takmer do 1 M spôsobuje zvýšenie ich signálu (s výnimkou  $H_2SO_4$  na Ca), ktoré sa mení v závislosti od výšky pozorovania. Ďalší prídavok minerálnych kyselín do rozprašovaného roztoku až do konc. 2 M spôsobuje pokles ich signálu.

Súvisí najskor so zmenou fyzikálnych vlastností roztoku, hlavne viskozity a hustoty. Povrchové napätie s výnimkou 2 M roztoku  $H_3PO_4$  sa v zrovnání s vodou mení zanedbateľne. Väčšina ostatných pridávaných látok Fe, Cr a vzájomný vplyv Si, Al, Ca vyvoláva taktiež zvýšenie ich signálu, s výnimkou negatívneho vplyvu Si na Al a Cr na Ca. Rušivé vplyvy spôsobené vznikom nových zlúčenín v pevnej fáze, až na uvedené výnimky, odstráni teda vysoká teplota plameňa  $C_2H_2 - N_2O$ .

Pridávané látky, nakoľko ide o anorganické soli, i v značných koncentráciách nespôsobujú výrazné zmeny fyzikálnych vlastností roztoku. Ovplyvnia hlavne mechanizmus reakcií v plynnej fáze, ako dôsledok potlačenia ionizácie, zvýšenie účinnosti disociácie atď. Pri práci so značne vyšším obsahom pridávaných látok (nad 5 mg/ml) však dochádzalo k zanášaniu štrbiny horáka (vylúčené soli, grafit) v dôsledku čoho sa stanovili nižšie presnosti stanovenia v zrovnání so zriedenými roztokmi.

E. F e r i a n č i k , V. B a l á ž , Geologický prieskum n.p., Spišská Nová Ves : Stanovenie kremíka v karbonátových horninách metódou AAS.

Sú podrobne sledované pracovné podmienky súvisiace s účinejšou atomizáciou v plameni acetylén-kysličník dusný. Sleduje sa

duje sa vplyv prietokov paliva i oxidovadla, ako aj teploty jednotlivých zložiek vstupujúcich do atomizátora. Na základe energetickej bilancie horáka sa uvažuje aj o vplyve entalpie kysličníka dusného, acetylénu a rozprašovaného roztoku na efektívnosť atomizácie. Všetky uvedené premenné veličiny sa pozorujú aj v spojitosti niektorými vlastnosťami plameňa, napr. s tvorbou sadzí, prípadne s vlastným šumom plameňa.

Sú uvedené optimálne pracovné podmienky pre stanovenie kremíka v magnezitoch. Výsledky sú spracované štatisticky na správnosť a presnosť analýzou pripravovaných československých normálov pre magnezity, ako aj ďalších vzoriek, v porovnaní s chemickou analýzou.

A. Š i m ů n k o v á , Výskumný ústav kovů, Panenské Břežany : Praktické zkušenosti při stanovení Sn, Si, Ca a Mg v materiálech na bázi hliníku a při stanovení Al v Cu-sliti-nách.

Rozvoj a zpracování neželezných kovů vyžaduje stále lepší a rychlejší chemickou kontrolu základních materiálů, poloproduktů i hotových výrobků. Jednou z rychlých, jednoduchých a dostatečně přesných metod je metoda atomové absorpční spektrometrie, která v některých případech (malé obsahy Ca a Mg) se stává metodou č. 1.

Stanovení Sn v plameni  $C_2H_2 - N_2O$  je ovlivňováno průtokem acetyleny, optimálním nastavením reakční zóny plame-  
ne, z minerálních kyselin má depresivní vliv  $H_2SO_4$  (asi 20% rel.), zatímco HCl a  $HNO_3$  prakticky absorpční cínu neruší. Potlačující efekt 4 - 10 % rel. způsobuje matriční prvek hliník (0,5 - 1,0 g Al/100 m<sup>3</sup>) který sám vykazuje za uvedených podmínek absorpční. K eliminaci neselektivní absorpce Al je nutno použít korektoru pozadí nebo blízké neabsorbující čáry. Nižší koncentrace Al - 1000  $\mu g/cm^3$  neruší. Legury a nečistoty přítomné v uvažované Al-sliti-ně stanovení neovlivňují.

Rušivý vliv Al je plně odstraněn v plameni  $C_2H_2 - N_2O$  a zároveň je měření stabilnější než v plameni  $C_2H_2 - N_2O$ . Přídavek  $K^+$  soli zvyšuje hodnoty absorpce nepatrně asi o 2% rel. Citlivost měření je v obou typech plamenů prakticky stejná.

Stanovení Si v plameni  $C_2H_2 - N_2O$  značně ovlivňuje průtok  $C_2H_2$ . Optimum měření je v silně redukčním plameni. Přídavek  $K^+$  soli nebo  $Na^+$  soli neovlivňují hodnoty absorbance. 10% nebo 25% etanolický roztok zvýší absorbanci o 17 - 22% rel. Al jako matrice zvyšuje absorbanci Si asi o 10% rel., uvažované legury a nečistoty obsažené v Al slitinách absorbanci Si neovlivňují. Vzhledem k vlivu Al je nutné ho přidávat do srovnávacích roztoků.

Stanovení Ca je ovlivňováno v plameni  $C_2H_2 -$  vzduch celou řadou kationtů a aniontů. Tyto rušivé vlivy se plně neodstraní ani v plameni  $C_2H_2 - N_2O$ . Vliv Al jako matričního elementu se v horkém plameni sníží a za přítomnosti  $K^+$  soli a kyseliny sulfosalicylové se depresivní vliv odstraní asi z 90%. Potlačující efekt vykazují i minerální kyseliny  $HCl$ ,  $HNO_3$ ,  $H_2SO_4$  a  $H_3PO_4$ , proto je nutné zachovávat při měření jejich obsah. Z uvažovaných legur a nečistot ovlivňuje absorbanci pouze Ti a musí se přidávat do srovnávacích roztoků zároveň s Al. Citlivost stanovení je až 3krát větší než v plameni  $C_2H_2 -$  vzduch.

Rovněž při stanovení Mg v plameni  $C_2H_2 -$  vzduch se projevují četné interference kationtů a aniontů, které se dají eliminovat přidávkou vhodných uvolňovacích pufrů.

Měření v plameni  $C_2H_2 - N_2O$  se všechny interference odstraní (v našem případě hlavně depresivní vliv Al).

Stanovení hliníku v Cu slitinách závisí na průtoku  $C_2H_2$ , přídavek  $K^+$  soli zvýší absorbanci asi o 10% rel., z minerálních kyselin  $HNO_3$  neovlivňuje,  $HCl$  snižuje asi o 4% rel.,  $H_2SO_4$  o 5 - 13% rel. 25% etanolický roztok zvýší absorbanci asi o 20% rel. Matriční prvek Cu zvyšuje signál Al asi o 5% rel. proto se musí brát v úvahu při přípravě srovnávacích roztoků. Uvažované legury a nečistoty absorbanci Al neovlivňují.

I. L a n g , Ústav pro výzkum paliv, Běchovice,  
O. W e i s e r , V. S y c h r a , Katedra technologie ropy a  
petrochemie VŠCHT, Praha : Příspěvek ke stanovení vanadu v palivářských vzorcích.

Při stanovení vanadu v palivářských vzorcích použitím moderních analytických metod, tedy i AAS, se stále vyskytují

jevy nepříznivě ovlivňující výsledky stanovení. Při použití AAS byly zvláště významné obtíže pozorovány při přímém stanovení vanadu v roztocích organických rozpouštědel. Vliv matrice, způsob přípravy vzorku i srovnávacích roztoků, experimentální podmínky a další faktory mají zřejmě větší vliv než bylo původně předpokládáno. Původní předpoklady o jednoduchosti uvolnění kovu ze složitých matic organického vzorku v plameni nejsou ani v případě vysokoteplotního plamene  $N_2O - C_2H_2$  zcela oprávněné.

Byla zjištěna závislost absorbance vanadu i niklu na typu přítomné organometalické sloučeniny. Tato skutečnost má ovšem zásadní význam pro metodiku stanovení těchto kovů, neboť V a Ni jsou v ropných vzorcích vázány v porfyrinech nebo sloučeninách obsahujících ve svých molekulách nejrůznější kombinace heteroatomů (tzv. neporfyrinických komponentách). Srovnání absorbance těchto kovů vázaných ve sloučeninách skutečně přítomných v ropných vzorcích s jednoduchými srovnávacími roztoky obsahujícími kyslíkaté sloučeniny (podle dosud běžných postupů) nemusí být proto ve většině případů správné a ani technika přídavků nemůže v těchto případech situaci zlepšit, neboť přídavek kovu ve srovnávacím roztoku neodpovídá vazbám téhož kovu ve vzorku.

V současné době provádíme důkladné studium problémů spojených se stanovením vanadu a niklu v organickém rozpouštědle, řešení však bude vyžadovat širší spolupráci pracovišť zabývajících se použitím moderních analytických metod.

J. M u s i l , M. N e h a s i l o v á , Kovohutě  
Mníšek pod Brdy : Rušivé vlivy při stanovení křemíku metodou AAS.

Byl prostudován rušivý vliv kyselin a některých kationtů do koncentrace 5000 ppm při stanovení 50 ppm křemíku metodou AAS v plameni acetylen - kysličník dusný.

Byl nalezen silný depresivní vliv  $H_2SO_4$ , zatím co  $HCl$  a  $HNO_3$  do koncentrace cca 1,5 M neovlivňují signál. Většina ostatních studovaných interferentů vyvolává zvýšení signálu křemíku. Vliv mědi a zinku je zanedbatelně malý, nikl a v malé míře také vanad působí depresivně.

Byl podrobně prostudován systém hliník - křemík z hlediska vzájemných interferencí. Ke studiu bylo použito me-

tody kontinuálních variací. Byly nalezeny korelace výsledků této metody se složkami známými z fázového diagramu systému  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ . Na základě těchto výsledků byl předložen návrh mechanismu vzájemné interference, založený v podstatě na představě o vzniku mullitu  $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ , pro jehož tvorbu jsou dostatečně příznivé podmínky v nižších vrstvách plamene. Navržený mechanismus souhlasí s převážnou většinou experimentálně nalezených skutečností, několik faktů nechává bez vysvětlení a v žádném případě nevede k rozporu s experimentem.

Experimentálně bylo ověřeno, že v systému Si-Al nedochází k ovlivnění laterální difuze.

J. Š a n t r o c h , J. H r d á , Hydrometeorologický ústav, Praha, M. M i k š o v s k ý , B. M o l d a n , Ústřední ústav geologický, Praha : Koncentrace olova v pražském ovzduší.

Přednáška pojednává o metodice stanovení olova ve vzorcích ovzduší získaných pravidelným odběrem, který provádí Laboratoř ochrany ovzduší Hydrometeorologického ústavu na své observatoři v Praze na Karlově. Jedná se o místo bez frekventovaných ulic, tudíž naměřené hodnoty možno považovat za pozadové pro území Prahy.

Aerosol se zachycuje na membránový filtr Synpor 4 o průměru 35 mm. Filtry se denně vyměňují a denně se filtrem prosaje cca  $10 \text{ m}^3$ . Po zvažení zachycených částic jsou tyto rozpuštěny ve 3 ml  $\text{HNO}_3$  koncentrované pro polovodiče a vzorek je doplněn na 10 ml redestilovanou vodou.

Takto připravené vzorky jsou analyzovány v laboratoři ÚÚG metodou atomové absorpční spektrometrie. Pro obsahy nad  $0,5 \mu\text{g/ml}$  se používá přístrojů Perkin-Elmer 306 a 503, pro obsahy pod  $0,5 \mu\text{g/ml}$  až do obsahu  $0,02 \mu\text{g/ml}$  Pb přístroje s dlouhocestnou trubicí, která se již dříve výborně osvědčila při stanovení olova v silikátech. Používané čáry pro olovo 283,3 a 216,9 nm.

Z výsledků je patrné, že největší přípustná koncentrace Pb ve vzdušném aerosolu (podle Hyg.vyhlášky) byla převážně překročena při mírném větru JZ nebo při bezvětří naměřeném

na OBS Karlov. Většinou se naměřené hodnoty Pb pohybovaly značně pod  $0,7 \mu\text{g/m}^3$  Pb, což je čs.norma. V měření se pokračuje a podrobné uzávěry bude možno udělat po zhodnocení delšího měřícího období.

E. O u t r a t o v á , J. B a u m r u k , OHS, Praha : Výskyt olova v životním prostředí obvodu Prahy 9.

Provedli jsme orientační měření a stanovení koncentrace olova v pracovním prostředí, v zevním ovzduší, prašných spadech, srážkách dešťových, povrchových vodách a v půdě na rozloze původního obvodu Prahy 9. Olovo jsme ve zmineralisovaných vzorcích stanovili pomocí atomové absorpční spektrometrie, v části vzorků polarograficky v prostředí alk.kyanidu. Měření se uskutečnilo v pracovním prostředí vybraných průmyslových provozů s rizikem olova, v prostoru městských a příměstských komunikací a ve vybraných vodotečích. Největší výkyvy jsme zaznamenali v půdě z blízkosti silně frekventované komunikace (Novovysočanská ul.), kde byl naměřen více než pětinasobný obsah olova ve svrchní části půdy než je literaturou uváděný normál. V tomto případě koncentrace olova v povrchové vrstvě byla více než dvojnásobná než ve vzorku z hloubky 30 cm. U všech vzorků jsme odebírali srovnávací vzorek ve 30 cm. Výraznější rozdíly mezi těmito dvojicemi byly pouze v těsné blízkosti benzinových čerpadel, garáží a autoservisů.

V zevním ovzduší byla v celoměsíčním průměru překročena platná NPK pouze jedenkrát, a to o pětinu, v období podzimních mlh. Ostatní měření se pohybovala v rámci normy.

Při stanovení olova v prašném spadu se projevil vliv dešťových srážek. Koncentrace olova v prašném spadu za deštné období byla více než trojnásobná než v suchém období.

Zařazením druhého, hustšího, membránového filtru při některých odběrech umožnilo zachytit a vyhodnotit i ty částice olova, které procházejí membránovým filtrem používaným ve shodě s jednotnou metodikou schválenou hlav.hygienikem ČSSR. Z dosažených poznatků vyplývá naléhavá potřeba revize a sjednocení odběrových analytických metod.



B. Chodura, J. Opletal, Třinecké  
železářny VŘSR n.p., Třinec : Stanovení zinku v odprašcích  
z oceláren.

V souvislosti se zavedením odprašování ocelárny vznikl při zpracování peletizovaných odprašků (50 - 70 000 t ročně, až 60 % Fe) ve vysoké peci problém bílých dýmů ZnO při odpichu surového železa. Zhoršují se pracovní podmínky a zapříčiňují nemoci z povclání. Vzniká potřeba sledování migrace a bilancování zinku v hutnickém výrobním cyklu.

Pro doplnění stávající polarografické metodiky bylo využito atomové absorpce, která tak svou jednoduchostí a rychlostí byla značným přínosem a umožnila zpracovávat rychleji větší množství vzorků. Bylo pracováno na přístroji Atomspek (rozsah pro Zn = 0,1 - 3,0 µg Zn/ml).

Obsahy zinku zjištěné v jednotlivých materiálech se pohybují následovně :

Písek dolomitický	0,002 - 0,003 % Zn
Rudy	0,004 - 0,028 % Zn
limonit jugosl.	0,06 - 0,40 % Zn
Aglomerát	0,024 - 0,040 % Zn
Kychtový prach	0,04 - 0,60 % Zn
Kal z Dorrů	0,60 - 4,80 % Zn
Odprašky	2,50 - 6,30 % Zn
Kyzové výpalky	0,04 - 1,00 % Zn

Více než 2 leté sledování obsahů Zn v odprašcích, kalech, rudách, aglomerátu, kyzových výpalcích a kychtovém prachu poskytlo potřebné podklady pro posuzování stávající situace a hledání vhodných technologických zákroků pro omezení škodlivin, dokud nebude vyřešeno zpracování odprašků mimo železářny za účelem získání okolo 2 000 t Zn, případně dalších prvků jako Cd, Ge, Se a p.

J. Sponar, Krajská hygienická stanice, Brno :  
Delvesův systém a lodička při stanovení některých prvků.

Deseti až dvacetinásobné zvýšení citlivosti pro snadno tékavé prvky přináší atomizace na tantalové lodičce ane-

bo v Delvesově pohárku, které jsou komerčně dodávány jako tzv. mikrosystém. Zvýšení citlivosti se dosahuje odstraněním ztrát vznikajících u plamenové fotometrie malou účinností rozprašovače, prodloužením doby pobytu odpařeného vzorku v plameni a také opakovaným pipetováním vzorku po 0,1 ml do pohárku nebo po 0,5 - 1 ml na lodičku. Mikrosystém je teoreticky vhodný pro stanovení stříbra, arsenu, vizmutu, kadmia, rtuti, olova, selenu, teluru, thalia a zinku. Jeho nevýhodou je poměrně nízká teplota tantalové lodičky (cca 1 000 °C) a pohárku (cca 900 °C) v plameni acetylen - vzduch tříštěrbinového hořáku přístroje Perkin-Elmer 306. Mikrosystém našel uplatnění především v klinické analýze pro stanovení olova v biologickém materiálu. Za příznivých okolností je vhodný také pro mineralizaci malých množství organických látek; lze takto zpracovávat i látky pevné, rostliny, tkáň, odpadky. Mikrosystémem stanovujeme bez jakékoliv předběžné úpravy vzorku hodnoty závadných ukazatelů podle novelizované ČSN 83 0611 - pitná voda u kadmia (0,01), olova (0,05), stříbra (0,05 mg/l), při opakovaném pipetování podle potřeby také u mědi (0,05 mg/l).

Mikrosystém ukázal se jako velmi výhodný pro rozbor poltavého prachu podle směrnice MZ - ČSR č. 35 sv. 31/1969 Hygienických předpisů (JAM) shromažďovaného prosáváním na membránové filtry Synpor 4. Při stanovování kadmia, olova, zinku je nutno filtry spalovat celé ve srovnání s nepoužitými (slepý vzorek). Hoření filtru probíhá velmi rychle, je potřeba pracovat s velmi krátkou časovou konstantou. Při spalování části téhož filtru byly výsledky rozkolísané pravděpodobně s ohledem na nerovnoměrné rozdělení kontaminujícího prvku na ploše filtru. Postup je sice rozpracován ještě pro další teoreticky možné prvky, předpokládáme však potíže především u arsenu, selenu a rtuti. U arsenu a selenu dosahuje tenze par při teplotě mikrosystému v plameni sice stovkové hodnoty milimetrů rtuťového sloupce, jde však převážně o dvou a více atomové molekuly, které se na absorpci podílejí minimálně. Tím jsou podstatně zhoršovány běžné instrumentální potíže provázející stanovení prvků poblíž Schumanovy oblasti pod 200 nm.

L. Pařízek, V. Korunová,  
L. Pavlík, M. Vobecký, Izotopová laboratoř bio-  
logických ústavů ČSAV, Praha: K otázce rtuti a selenu v život-  
ním prostředí.

V přednášce je diskutován dnešní stav znalostí o problematice rtuti z hlediska životního prostředí. Jsou diskutovány analytické metody pro stanovení rtuti v potravinách a živočišných tkáních. Zvláštní pozornost je věnována stanovení chemické formy, ve které je rtuť přítomna a faktorům, které ovlivňují vztah mezi dávkou a toxickým účinkem. Z tohoto hlediska je diskutován vztah mezi selenem a rtutí a některými těžkými kovy (srovnej 1) Je zde zdůrazněn význam a současné využití různých analytických postupů pro stanovení stopových prvků a současně stanovení interagujících prvků, v daném případě rtuti a selenu.

1. J. Pařízek, J. Kalousková, A. Babický, J. Beneš, L. Pavlík.,  
Interaction of Selenium with Mercury, Cadmium and Other  
Toxic Metals, str. 119-131, v Trace Element Metabolism in  
Animals Vol. 2., University Park Press, London 1973

J. Flešar, P. Peták, Ústav pro výzkum  
rud, Praha: Zkušenosti se zařízením pro stanovení Hg vlastní  
konstrukce.

Pro stanovení rtuti v odpadních vodách a produktech technologického zpracování byl navržen adaptér pracující bezplamennou technikou, tzv. metodou studených par.

Adaptér byl řešen tak, aby byl použitelný pro většinu přístrojů a byl sestaven ze snadno dostupných součástí. Byla navržena a odzkoušena metoda pracující s otevřeným okruhem a její správnost byla ověřena na vzorcích rud i pevných produktech analyzovaných fotometrickou metodou a dále porovnáním s výsledky získanými komerčně vyráběnými přístroji na stanovení rtuti. Navrženou metodou bylo možné stanovit  $5 \cdot 10^{-8}$  g Hg ve 100 ml vzorku.

J. Janáček, Geologický průzkum Ostrava,  
laboratoře Brno: Zkušenosti se stanovením některých prvků pro  
potřeby geochemické prospekce.

Pro potřeby geochemické prospekce, která je v současné době soustředěna naším podnikem do nejnadějnějších oblastí Moravy, do oblasti Jeseníku, je potřebné získat značné množství analýz na velký počet prvků v koncentracích blízkých se až klarkovým obsahům.

Pro tyto koncentrační oblasti je s úspěchem využívána RTG-fluorescenční a emisní spektrální kvantitativní analýza ve spojení s plamennou AAS, která slouží převážně jako standardní a kontrolní metoda.

Práce se provádí na jednopaprskovém atomovém absorpčním spektrofotometru Varian Techtron model AA 1200 s digitálním výstupem. Jedním z nejdůležitějších poznatků při stanovování stopových obsahů prvků při roztažení stupnice blízké se maximu je naprostá nutnost měření neselektivní absorpce a její odpočet od naměřené hodnoty na spektrální linii. Na našem přístroji používáme jako kontinuálního zdroje pro měření pozadí vodíkovou lampu, která vykazuje však větší rozptyl naměřených hodnot.

Další obecně platnou připomínkou pro práci v oblasti mezní citlivosti je volba vhodného proudu ve spektrální lampě. Je známo, že se zvyšujícím se proudem klesá citlivost, ale naopak vzhledem k menšímu zesílení je možné použít většího roztažení stupnice bez zvýšení nežádoucího šumu. Je proto zapotřebí citlivě volit mezi oběma nastavovanými hodnotami tak, aby byly získány stabilní a reprodukovatelné výsledky. Podle našich zkušeností je při téměř maximálním roztažení stupnice vhodné zvýšit proud v lampě o cca 50 % doporučené hodnoty.

Konečně je nutné nastavení optimální směsi topných plynů a optimální nastavení výše hořáků podle zony maximální atomizace stanovovaného prvku. Zvláště při použití kysličníku dusného jako okysličovadla je vhodné zvolit vyšší průtoky topných plynů, než u systému acetylen - vzduch, aby se zabránilo nežádoucímu zanášení štěrbin elementárním uhlíkem, který jinak rychle kondenzuje při ústí štěrbin zvláště při použití redukčního plamene.

Běžná kontrola analytických výsledků se zatím provádí metodou AAS pro prvky Cu, Pb, Zn, Ni, Co, Mo v rozmezí jednotek a stovek ppm, Cd v desetínách až desítkách ppm. Pro dosažení výsledků u nichž při paralelním stanovení se hodnoty neliší o více než 3 jednotky nejnižšího požadovaného řádu museli jsme volit navážky až 5 g vzorku do 100 ml odměrných baněk.

Rovněž jsme ověřili nutnost rozkladu vzorku za použití kyseliny fluorovodíkové zejména pro stanovení Ni, Co, Zn, Cd, Mo. Při zkouškách ve větších seriích, kdy se srovnávaly celkové rozklady za použití kyseliny fluorovodíkové a rozklady za použití jen lučavky královské, tak jak se používají pro rozklady polymetalických rud, byly zjištěny odchylky od 0 až do 90 % nerozložitelné složky vázané na silikát. Tyto rozdíly nebyly zjištěny u Cu a Pb.

Uvedené pracovní podmínky byly vyzkoušeny a ověřeny v laboratořích Geologického průzkumu v Brně a konfrontovány s výsledky fotometrických, RTG spektrálních a emisních spektrálních metod, při čemž byly dosaženy srovnávací výsledky v rozmezí chyb daných použitými metodami a koncentracemi.

J. M a r e č e k , Výzkumný ústav anorganické chemie, Ústí nad Labem : Zkušenosti se stanovením Na a K v  $TiO_2$ .

Byla vypracována metodika stanovení Na a K v kalcinátu  $TiO_2$  v konc.  $10^{-1}$  -  $10^{-3}$  % atomovou absorpční spektrofotometrií (přístroj Pye Unicam SP 90B Serie 2). Byly sledovány různé způsoby loužení vzorku 2N-HCl a porovnány s rozkladem. Bylo zjištěno, že filtrační papír kontaminuje filtrát, uvolní se z něho kolem 10  $\mu$ g každého ze sledovaných prvků. Malá množství Ti stanovení neruší, při stanovení Na je přidáván K jako normalizátor. Vyhodnocení je prováděno z kalibrační křivky. Správnost byla potvrzena metodou standardních přídavek. Pro  $1,2 \cdot 10^{-2}$  % Na je variační koeficient 2,0 %, pro  $1,6 \cdot 10^{-1}$  % K 1,1 %.

J. F l e s a r , Ústav pro výzkum rud, Praha : Stanovení Sn a Sb sintrací s jodidem amonným.

Pro rychlou kontrolu středních obsahů Sn a Sb

(0,05 - 10 %) v produktech technologického procesu byla zvolena metoda separace sintrací s jodidem amonným a stanovení AAS. Při tomto rozkladu přechází do analyzovaného roztoku minimální množství doprovodných elementů, rozklad i rozpouštění probíhá rychle a roztok se přímo použije k měření.

Metoda vykazuje o málo horší přesnost než polarografie po předchozí separaci Sn nebo Sb.

Odborná skupina lokální elektronové mikroanalýzy

15. pracovní schůze se konala ve dnech 27.-28.2.1975 v n.p. Tesla Rožnov. Laskavostí vedení ZP VTS byl promítnut film o výrobním programu Tesly Rožnov a umožněna exkurze do laboratoře SEM.

Schůzi řídil Ing. František Štorek.

Byly předneseny přednášky :

V. H u l í n s k ý , Katedra silikátů VŠCHT, Praha: Servisní smlouvy s dodavateli přístrojů EMA a SEM.

V diskusi se jednalo především o postgarančním servisu fy JEOL. V celku se osvědčil systém objednávek :

- a) tzv. "malého servisu" B (1 pětidenní návštěva servisního inženýra, 1 dvoudenní, součástky do výše 50 US\$) v ceně cca 1200 US\$
- b) tzv. "velkého servisu" A (1 pětidenní návštěva, 1 třídenní, součástky do výše 300 US\$, neomezený počet nouzových návštěv) v ceně cca 2000 US\$.

"Majitelé" přístrojů ostatních firem (Cambridge, ARL) hodnotili servis jako vyhovující.

Způsob úhrady za servisní práce a náhradní součásti není stále vyřešen. Je třeba plánovat příslušnou částku (cca 2000 US\$) nejméně 1 rok předem u PZO KOVO. V havarijních případech může pomoci "Služba výzkumu" (účelová organizace FMTIR) do výše cca 700 US\$.

V. H u l í n s k ý , Katedra silikátů VŠCHT, Praha: Standards pro EMA; příprava, klasifikace, členění.

Předpokladem použitelnosti standardů pro EMA je jednak jeho homogenita, jednak znalost jeho správného složení. Jsou důležitá i další kriteria jako stálost na vzduchu, stálost pod elektronovým svazkem. Doporučuje se vytvořit dobrou vzájemnou informovanost o standardech, které jsou k dispozici v ČSSR.

V. B a l m e r , EDAX, Holandsko : Využití přídatného počítače EDIT pro rtg mikroanalýzu.

Fa EDAX dodává ke svým bezdispersním spektrometrům též počítač s pomocí kterého je možno mimo jiné provádět následující operace :

- a) "očistění" linií od pozadí
- b) postupné odčítání linií k alfa a k beta pro jednotlivé prvky (stripping of lines)
- c) korekce na A, Z, F
- d) přibližné analýzy neznámých vzorků bez použití standardů
- e) analýzy neznámých vzorků s použitím jednoho standardu
- f) analýzy pomocí kalibračních křivek a pomocí několika standardů a mnoho jiných.

Z. K o t r b a , Ústřední ústav geologický, Praha : Hodnocení homogenity standardů pro EMA.

Správnost rentgenové mikroanalýzy je dána správností jednotlivých veličin, které určují koncentraci. Protože se rentgenové záření vybujuje ve velmi malém objemu na standardu (srovnávacím vzorku) a je nutno znát koncentraci v místě buzení; musí mít srovnávací vzorek konstantní chemické složení.

Moderní metody čištění (zonální rafinace) některých technických prvků umožňují připravit je v tak čisté formě, že je můžeme považovat za homogenní bez jakéhokoliv zkoušení. U srovnávacích vzorků slitin se mohou vyskytovat různé fáze a tuhé roztoky. Hodnocením kovových srovnávacích vzorků, zejména vzorků železa s nízkým obsahem přísadotvorných prvků, se zabýval

Štorek. Hodnocení prováděl pomocí liniové analýzy se záznamem. Dochází-li ke změně koncentrace (i za přítomnosti dvou fází) v rozmezí 0 - 2 %, pak pokládá srovnávací vzorek za homogenní, 2 - 10 % ještě vyhovující a v rozmezí 10 - 20 % za nevyhovující.

Komplexní přírodní srovnávací vzorky, jejichž použití je výhodné z hlediska správnosti analýzy, jsou velmi často nehomogenní a nehomogenita chemického složení je jednou z podstatných příčin, která vyřazuje velkou část srovnávacích vzorků. Nehomogenita minerálů vzniká při růstu krystalů, kdy složení je ovlivňováno vnějšími podmínkami, které se samy mění; nebo isomorfním zastupováním iontů podobných vlastností. Zvláštní význam mají srovnávací vzorky silikátů pro častou potřebu rutinních analýz. Čím je silikát složitější tím snadněji se tvoří zony. Použije-li se minerál z větší hloubky, je uchráněnější a má nádeji být homogenní. Někdy je výhodné vybrat minerál o velkých rozměrech, který je nehomogenní (např. živce z pegmatitu) a na nich vybrat vhodná místa, která vyhovují. Jednoduché minerály se vyskytují mnohem častěji homogenní, protože u nich není tak snadná substituce. Proto přírodní kysličníky nebo sulfidy (jako křemen, korund, galenit a pod.) se vyskytují často homogenní.

Jednou ze zásad hodnocení nehomogenity srovnávacích vzorků může být kritérium podle kterého chyba zanášená proměnlivým složením srovnávacích vzorků nemá být větší než ostatní chyby, které se vyskytují při rentgenové mikroanalýze. Největším zdrojem chyb je statistické kolísání intenzity rentgenového záření a proto je možno považovat za použitelné ty srovnávací vzorky, jejichž kolísání koncentrace je skryto v kolísání intenzity měřeného rentgenového záření. Ze statistiky pulsů vyplývá, že soubor pulsů měřených po určité dobu může nabývat směrodatných odchylek až  $6\sigma$ . Toto maximum může mít srovnávací vzorek o homogenním chemickém složení. Jakmile je rozdíl naměřených pulsů větší než  $6\sigma$ , pak nastává jistota, že srovnávací vzorek je nehomogenní. Toto kritérium připouští určité kolísání složení, protože rozpětí kolísání pulsů  $6\sigma$  by se naměřilo při velmi vysokém počtu měření. Při běžném počtu měření, které se provádí je pravděpodobné, že se měří hodnoty s větší četností, bližší průměru a variační rozpětí závisí na počtu měření a druhu pří-

stroje. Bylo určeno variační rozpětí (vyjádřené v násobcích) pro dva typy přístrojů. Průměrné variační rozpětí Microscanu 5 je pro 10 měření 4,0 $\sigma$  a 40 měření 4,5 $\sigma$  a EMX/SM pro 10 měření 2,7 $\sigma$  a 40 měření 3,5 $\sigma$ . Rozdíl mezi 6 $\sigma$  a těmito hodnotami vyjádřený v % složení srovnávacího vzorku udává přípustné kolísání srovnávacího vzorku.

16. pracovní schůzka se uskutečnila ve dnech 2. - 3. dubna 1975 ve Výzkumném ústavu anorganické chemie v Ústí nad Labem.

Schůzku řídil Ing. František Štorek.

Schůzka se uskutečnila u příležitosti symposia o EMA a ŘEM, které uspořádaly firmy Philips a EDAX ve spolupráci s Made in publicity a Čs. spektroskopickou společností. Na sympoziu byly předneseny přednášky :

K. D v o ř á k , Výzkumný ústav anorganické chemie, Ústí nad Labem : Historie a práce VÚAnCh.

F. Š t o r e k , Výzkumný ústav hutnictví železa, Praha : Úvodní otázky k EMA a ŘEM.

W. H. J. A n d e r s e n , Philips, Holandsko : Přednáška o řádkovací mikroskopii a specifických vlastnostech elektronového mikroskopu PSEM-500.

J. H a a n s t r a , Philips, Holandsko : Aplikace PSEM-500.

V. B a l m e r , EDAX, Holandsko : Bezkrystalová rentgenspektrální analýza, systém EDAX s detektorem typu ECON.

J. H a a n s t r a , Philips, Holandsko : Použití řádkovacího mikroskopu ve výzkumu polovodičů.

J. J a m b o r , Výzkumný ústav anorganické chemie, Ústí nad Labem : Zkušenosti s prací na řádkovacím elektronovém mikroskopu PSEM-500.

J. H o v o r k a , Státní výzkumný ústav materiálu, Praha : Kosselova metoda.

Kosselova metoda je založena na difrakci divergentního svazku charakteristického rtg záření v krystalové mříži. Jeho ideálním zdrojem je mikroanalyzátor, kde excitovaný objem vzorku o  $\phi$  a hloubce  $\sim 1 \mu\text{m}$  představuje "bodový" zdroj. Rtg paprsky splňující Braggovu rovnici, dávají vzniknout difrakčním, resp. extinkčním (zeslabeným) kuželům rtg záření, jejichž průnik registračním filmem vytváří Kosselovy linie. Při metodě na odraz to jsou přibližně elipsy (spec. kružnice); při metodě na průchod tenkým vzorkem světlejší extinkční linie - elipsy (spec. kružnice) a rovnoběžné světlejší a tmavší hyperboly (spec. paraboly). Z polohy Kosselových linií lze určit orientaci krystalu s výbornou přesností 0,05 - 1°. Z průniku Kosselových linií lze u kubické a tetragonální mříže měřit parametr mřížky, v některých případech s větší přesností než u jiných metod rtg strukturní analýzy. Z intenzity a dokonalosti Kosselových linií lze soudit kvalitativně na dokonalost krystalové mříže. Předností této metody je možnost přesně vybrat a analyzovat oblast o průměru několika desítek  $\mu\text{m}$ , zvláště z hlediska měření orientace.

Odborná skupina laserové mikroanalýzy

3. pracovní schůze se konala dne 19.3.1975 v Domě kultury pracujících VŽKG v Ostravě.

Schůzi řídila Ing. Vladimíra Jánošíková.

Byly předneseny přednášky :

B. B i e b e r , Státní výzkumný ústav materiálu, Brno : Současný stav a výhledy laserové spektroskopie.

Přednáška byla zaměřena na následující otázky :

1) Možnosti přístroje IMA 1 :

(kvalitativní analýza, kvantitativní analýza, výhody a nevýhody)

- 2) Zlepšení funkce LMA 1 :  
(nastavení vzorku, opakované záblesky na různá místa, chlazení výbojky, nastavení a kontrola výkonu pulsu)
- 3) Vývoj nových analyzátorů Zeiss :  
(Q-switch, LMA 10, fotoelektrická registrace, zvýšení citlivosti u PGS 2)
- 4) Další směry a vývoje metody :  
(zvýšení reprodukovatelnosti laserového pulsu, vysoký výkon výbojky s menším využíváním, chlazení výbojky, automatická zpětná vazba, zvětšení výkonu laseru a citlivosti stanovení, zlepšení konstrukce pozorovacího mikroskopu, automatika posunu pro liniové a čárové rozborů, možnost stanovení C, P, S pro metalurgické analýzy)

Zdůrazňuje se nutnost změny v konstrukci analyzátorů směrem ke kvantitativní analýze, zpřesněné reprodukovatelnosti stanovení a liniovým a plošným rozborům.

Z. H r u b ý , V. J á n o š í k o v á , Výzkumné ústavy VŽKG, Ostrava : Některé doplňující prvky k řízení a kontrole LMA 1.

Ve Výzkumných ústavech VŽKG byla původní sestava LMA 1 doplněna automatickým spínacím systémem pro serie impulsů s redukovatelnými časovými intervaly mezi nimi.

Zařízení bylo dlouhodobě odzkoušeno jak při provádění serií impulsů v jednom místě, tak při posunu vzorku. V přednášce byl uveden popis a funkce vyvinutého systému a výsledky měření výstupní energie laseru ve spojení s tímto zařízením.

Z uvedených výsledků, které byly matematicky zpracovány pomocí počítače, vyplývá nutnost přesného seřízení laseru pro odpovídající výstupní výkon a nutnost dodržování intervalu 1 min mezi jednotlivými impulsy.

Za těchto podmínek byla docílena vysoká reprodukovatelnost výstupního výkonu, velikosti kráterků i intenzity spektrálních čar.

V. J á n o š í k o v á , Výzkumné ústavy VŽKG, Ostrava : Laserová mikroanalýza hutních materiálů.

Byly uvedeny výsledky laserové analýzy ocelí, z nichž byly odvozeny některé charakteristické vlastnosti této metody mikroanalýzy :

- 1) úběr hmoty při analýze,
- 2) vliv sekundárního buzení mikroplazmy vzorku,
- 3) použitelnost spektroskopických standardů pro laserovou analýzu ocelí,
- 4) rozlišovací schopnost metody při analýze strukturních fází s dendritických segregací,
- 5) citlivost metody při analýze oxidických vměstků.

Metoda může být uplatněna v rámci současné řešených problematik metalurgického výzkumu.

M. V a r š o v á , A. K o v á ř o v á , Geologický prieskum n.p., Spišská Nová Ves : Možnosť uplatnenia laserovej techniky v laboratóriách Geologického prieskumu.

Bola zavedená nová identifikačná metóda - mikro-spektrálna laserová analýza laserovým analyzátorom LMA 1 fy Carl Zeiss Jena v kombinácii so spektrografom ISP 22.

V prvom rade sa kládol dôraz na posúdenie vplyvu parametrov budenia laserového zdroja na veľkosť analyzovanej plošky-krátera, ktorého rozmery určujú množstvo analyzovanej látky. Ďalej bol sledovaný vplyv chýb, ktoré možno dodržaním podmienok optimálneho pracovného režimu odstrániť, na tvar a kvalitu spektra. Bolo prevedených asi 200 - 250 analýz na nábrusoch a vyseparovaných mineráloch a vyhodnotenia porovnané s výsledkami klasickej spektrálnej analýzy. Dosiahla sa dobrá zhoda.

Zároveň boli preverené možnosti prevádzania mikrosnímkov preparátov. Snímkovanie mineralogických zŕn upevnených na podložnom sklíčku bezfarebným lakom bolo prevedené pri reflexnom osvetlení pri použití centračného objektívu 4 x/0,05.

Mikrospektrálna analýza na prístroji LMA 1 poskytuje nové možnosti identifikácie zŕn malých objemov (neseparovateľné množstvá) a významne sa podieľa v komplexe mineralogického

štúdia. Získané semikvantitatívne údaje prácu zľahčujú a podstatne urýchľujú proces identifikácie. K tomuto prispieva nenáročnosť na prípravu preparátov a rýchlosť vyhodnotenia.

D. E r ö s s , Tesla- Výzkumný ústav pro vakuovou elektroniku, Praha : Příspěvek k otázce konstrukce a vlastností laserové mikrosondy.

Referát se úvodem zabývá některými otázkami laserové mikrosondy souvisejícími se spolehlivým provozem zařízení a zajišťujícími dobrou reprodukovatelnost při odpařování materiálů a excitaci spekter.

V návaznosti na všeobecné uspořádání laseru pro mikroanalýzu je tematika referátu zaměřena na samotný optický kvantový generátor světla. Je zde proveden rozbor pracovního režimu a podrobněji je diskutována problematika řízení stimulované emise, což umožňuje aplikaci laserů pro excitaci atomových spekter v širším měřítku.

Závěrem je proveden zjednodušený rozbor mechanismu odpaření kovových a nekovových materiálů a charakteristických jevů při interakci fotonového toku s hmotou v závislosti na hustotě záření.

Odborná skupina automatické spektrometrie

4. kurz automatické spektrometrie byl uspořádán ve spolupráci s Domem techniky ČVTS Ostrava ve dnech 7. - 11.4. 1975.

Kurz řídil Ing.Karel Kuboň.

Byly předneseny přednášky :

K. K u b o ň , Výzkumný a zkušební ústav NHKG, Ostrava : Základy optické spektrometrie.

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

K. K u b o ň , Výzkumný a zkušební ústav NHKG, Ostrava : Vzorkování pro optické spektrometry.

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

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

M. H a r t l , Výzkumný a zkušební ústav NHKG, Ostrava : Metodika pro rozboru nekovových materiálů na optických spektrometrech.

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

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

Z. E r s e p k e , Výzkumný a zkušební ústav NHKG, Ostrava : Metodika pro rozboru nekovových materiálů rentgenovým spektrometrem.

V. Š v a r d a l a , NHKG, Ostrava : Automatické vyhodnocování výsledků a samočinné počítače.

V. J á n o š í k o v á , Výzkumné ústavy VŽKG, Ostrava : Možnosti použití přímo registrujícího spektrálního analyzátoru DSA-240 k analýze nízko a středně legovaných ocelí.

Odborná skupina rentgenospektrální analýzy

14. pracovní schůze se konala dne 27.května 1975 v Domě kultury kovoprůmyslu v Praze.

Schůzi řídila RNDr.Jaroslava Waňková CSc.

Byla přednesena přednáška :

W.K. de J o n g h , fa Philips, Eindhoven,  
Holandsko : Korekce matričního efektu v rentgenospektrální analýze pomocí počítačů a problematika tavení vzorků oxidových materiálů.

Hlavním problémem metody kvantitativní rentgenspektrální analýzy je určení ovlivňovacích koeficientů  $\alpha$  v rovnicích vyjadřujících vztah mezi koncentrací stanovovaného prvku v analyzovaném vzorku a intenzitou jeho rentgenspektrální linie. Hodnoty těchto koeficientů  $\alpha$  lze získat buď experimentálně nebo výpočtem.

Přednášející ukázal postup výpočtu ovlivňovacích koeficientů  $\alpha$  vypracovaný a používaný v centrálních laboratorních fy Philips, který je založený na metodě fundamentálních parametrů, vycházející z rovnice Shermana. Pro výpočet  $\alpha$  byl vypracován program nazvaný ALPHAS. Takto získané hodnoty  $\alpha$  mohou být dále podkladem pro celou řadu jednoduchých rutinních kalibrací, používajících metodu vícenásobné regrese.

Použití vypracovaného postupu ukázal přednášející na problematice analýzy nerezových ocelí.

V další části přednášky byla podána informace o metodickém postupu a přípravě vzorku tavením a popsána funkce tavicího zařízení fy Philips PW 1234. Bylo upozorněno na některá úskalí při vyhodnocování výsledků takto připravených vzorků, zejména s ohledem na ztrátu žíháním.

Odborná skupina instrumentálních radioanalytických metod

Konference o instrumentální aktivační analýze - IAA 75 se konala ve dnech 2. až 6. června 1975 v Jindřichově Hradci, její tematické zaměření bylo tentokrát rozšířeno o radionuklidovou rentgenfluorescenční analýzu. Počet účastníků činil 78, z toho jeden pracovník z KFKI Budapešť. Bylo předneseno 29 referátů. Součástí programu byla panelová diskuse na tema "Další perspektivy rozvoje radioanalytických metod v ČSSR". V diskusi byla zdůrazněna potřeba rozšíření možností aktivační analýzy o

další zdroje aktivace, ale i nutnost konsolidace podmínek pro aktivaci v jaderném reaktoru. Tento problém se stává velice závažnou překážkou plynulého využívání tak významné analytické metody jakou je neutronová aktivační analýza.

Byly prosloveny tyto přednášky :

M. V o b e c k ý , Ústav experimentální mineralogie a geochemie ČSAV, Praha : Devadesát let od narození J.G.Hevesyho.

I. O b r u s n í k , Ústav jaderného výzkumu, Řež, P. K o t a s , Výzkumný ústav pro sdělovací techniku A.S.Popova, Praha : Meze stanovitelnosti a dokazatelnosti v aktivační analýze.

Z. Ř a n d a , Ústav nerostných surovin, Kutná Hora : Gama aktivační analýza nerostných materiálů s využitím 43 MeV betatronu.

J. F r á n a , A. M a š t a l k a , Ústav jaderné fyziky ČSAV, Řež : Zkušenosti s využíváním aktivačních konstant.

Z. Ř a n d a , Ústav nerostných surovin, Kutná Hora : Rezonanční aktivace v INAA nerostných materiálů.

M. B u r i a n o v á , Státní výzkumný ústav materiálu, Praha, J. F r á n a , Ústav jaderné fyziky ČSAV, Řež : Sledování zbytkových množství kovů vzácných zemí v ocelích s přísadou silikoceru.

Z. Ř a n d a , Ústav nerostných surovin, Kutná Hora : Předaktivační koncentrace skupin prvků v NAA nerostných materiálů.

M. V o b e c k ý , Ústav experimentální mineralogie a geochemie ČSAV, Praha, L. P a v l í k , Izotopová laboratoř biologických ústavů ČSAV, Praha : Příspěvek ke stanovení selenu a thoria v biologických a nerostných materiálech za užití rezonanční aktivace.



A. M a š t a l k a , J. F r á n a , J. Š v á c h a ,  
Ústav jaderné fyziky ČSAV, Řež : Nedestruktivní stanovení obsa-  
hu některých prvků v rostlinném materiálu.

J. L e n k , J. B e n a d a , Ústav nerostných su-  
rovin, Kutná Hora : Použití vícesložkových monitorů neutronové-  
ho toku v automatizované aktivační analýze.

P. T e n d e r a , Z. F r y n t a , Státní výzkum-  
ný ústav materiálu, Praha : Aplikace aktivační analýzy nabitými  
částicemi pro účely sledování opotřebení.

M. V o p e c k ý , Ústav experimentální mineralo-  
gie a geochemie ČSAV, Praha, E. L e d r o v á , Izotopová labo-  
ratoř biologických ústavů ČSAV, Praha : Využití detektorů stop  
štěpných trosk k lokální mikroanalýze.

J. V a r a d i , KFKI, Budapešť : Neutronový gene-  
rátor typu NA 2.

I. K a š p a r e c , Geofyzika n.p., Brno : Auto-  
radiografické stanovení uranu a thoria v horninách a minerálech  
štěpením 14 MeV neutrony.

J. M a y e r , Výzkumný ústav hutnictví železa,  
Dobruška : Monitorování neutronového toku při aktivační analýze  
s 14 MeV neutrony.

J. Š i l a r , Katedra lékařské fyziky a nukleární  
medicíny LHF UK, Praha : Problematika využití rentgenfluorescenč-  
ního záření buzeného radionuklidů v lékařství.

E. H a v r á n e k , O. B u r š í k o v á , Farma-  
ceutická fakulta UK, Bratislava : Stanovení zinku v průmyslově  
vyráběných injekcích inzulínu metodou radionuklidové RFA.

Z. F r y n t a , Státní výzkumný ústav materiálu,  
Praha, J. W a ň k o v á , Výzkumný ústav anorganické chemie,  
Ústí nad Labem : Měření tloušťky vrstev ruthenia na titanových  
elektrodách metodou energeticky dispersní RFA.

A. N e m č í k o v á , Farmaceutická fakulta UK,  
Bratislava : Kontinuální prevádzková kontrola niklu počas jeho  
hutnickej výroby.

E. H a v r á n e k , M. H e r c h l ,  
P. S c h i l l e r , Farmaceutická fakulta UK, Bratislava :  
Konstruktivní vývoj meracej hlavice radionuklidového rentgenfluo-  
rescenčního analyzátoru.

T. Č e c h á k , ČVUT FJFI, Praha, L. M o u č k a ,  
Tesla - Výzkumný ústav přístrojů jaderné techniky, Přemyslenice :  
Návrh a příprava Rossových diferenčních filtrů.

J. S t u d e n á , M. V e j s , Geoindustria n.p.,  
Praha : Rentgenfluorescenční analyzátor Gagara.

J. B a r t o š e k , J. M a š e k , Geofyzika n.p.,  
Brno : Testování obvodu pro korekci mrtvé doby mnohakanálových  
analyzátorů.

J. B a r t o š e k , J. M a š e k , Geofyzika n.p.,  
Brno : Použití pile-up rejektoru v aktivační analýze.

A. D u k a - Z ó l y o m i , M. F l o r e k ,  
J. O r a v e c , Katedra jaderné fyziky PF UK, Bratislava :  
Využitie korónových počítačov na detekciu nabitých častíc v sil-  
ných neutronových a gama polích.

V. H n a t o w i c z , J. K v í t e k , Ústav ja-  
derné fyziky ČSAV, Řež, P. K o t a s , Výzkumný ústav pro sdě-  
lovací techniku A.S.Popova, Praha : Metoda pro stanovení kon-  
centračního profilu bóru v křemíkových monokrystalech.

J. H a l l y , Ústav experimentální mineralogie a  
geochemie ČSAV, Praha : Stanovení vlhkosti půd neutronovou sondou.

D. K u c h y ň k a , Státní výzkumný ústav ochrany  
materiálu, Praha, P. K o t a s , Výzkumný ústav pro sdělovací  
techniku A.S.Popova, Praha, S. P o š t a , Ústav jaderného vý-  
zkumu, Řež : Možnosti aktivační analýzy v oboru koroze a ochra-  
ny materiálu.

J. K u č e r a , Ústav jaderného výzkumu, Řež : Ně-  
které problémy neutronové aktivační analýzy biologických materiá-  
lů.

(Plné znění přednášek bude otištěno v časopise "Ra-  
diochemical and Radioanalytical Letters".)

## MOLEKULOVÁ SEKCE

Odborná skupina magnetické rezonanční spektroskopie

3. pracovní schůze se konala dne 26. března 1975  
v Ústavu fyzikální metalurgie ČSAV v Brně.  
Schůzi řídil Doc. Dr. Ing. Jaro Komenda CSc.

Byly předneseny přednášky :

M. H o l í k , Výzkumný ústav čistých chemikálií -  
Lachema, Brno : Kvantitativní analýza z intenzit NMR signálů.

Intenzita NMR signálu je úměrná počtu rezonujících jader. Součin intenzity jednotkového signálu a molekulové váhy odpovídající sloučeniny je úměrný vahovému množství měřené látky. To znamená, že z relativních intenzit signálů v NMR spektru směsi látek můžeme určit procentuelní zastoupení jednotlivých složek.

Intenzity signálů, tj. jejich plochy lze získat integrací spektra planimetrováním, vystřížením vybraných signálů z registračního papíru a jejich zvážení nebo vynásobením výšek signálů jejich šířkami v poloviční výšce. Pokud jsou srovnávané signály velmi úzké, lze zjišťovat relativní intenzity z jejich amplitud. Výška signálu je ovlivňována kolísáním homogenity magnetického pole, nepřesností odečtení, fluktuacemi způsobenými šumem a nedokonalým záznamem zapisovače. Kromě toho musí být zaručeno, že u žádného z uvažovaných signálů nedochází k nasycení.

Zvýšení přesnosti odečtu výšky signálu lze dosáhnout tak, že se každý signál zapíše sedmkrát, maximální a minimální amplituda se vyloučí a zbylých pět hodnot se zprůměruje. Variační koeficient pro takto zpracovaná měření nebývá větší než 1,5 %.

Analyticky lze využít měření intenzit signálů k určení poměrného zastoupení složek ve směsi, k určení množství jedné látky (nejčastěji nečistoty nebo produktu) ve směsi, k určení molekulové váhy neznámé látky a pro účely NMR kryoskopie. S výhodou lze takto určit poměr keto-enol tautomerů, erythro-treo, cis-trans, syn-anti isomerů a pod. V některých případech je třeba použít lanthanidové posuvové činidlo, aby bylo dosaženo potřebného oddělení uvažovaných signálů. Pokud se použije chirální posuvové činidlo, lze takto oddělit i signály R a S optických antipodů a tak použít této metody ke zjišťování optické čistoty. Touto metodou lze analyzovat též složení reakčních směsí a tak sledovat průběh reakce a vyhodnotit procentuelní výťažek hlavního produktu, aniž by byl ze směsi izolován.

Pomocí NMR spektroskopie lze také určovat molekulové váhy neznámých látek. Pro tento účel je třeba připravit směs látky neznámé a standardu. Jako standardy se používají látky chemicky netečné, netěkavé, snadno rozpustné ve vhodném rozpouštědle a dávající ostrý singlet v prázdné části spektra neznámé látky. Pro zlepšení výsledků měření se doporučuje použití dvou standardů. Standard má poskytovat signál o přibližně stejné intenzitě jako signál ze spektra látky neznámé, který se bere pro výpočet v úvahu. U látek polymerního charakteru jako jsou poly(ethylenglykoly), polyuretany, oxetylované tenzidy, fenol-formaldehydové pryskyřice a pod. je možno vypočítat číselně průměrnou molekulovou váhu tak, že se některý definovaný signál (nejčastěji koncová skupina) vezme jako vnitřní standard.

Kryoskopické zjišťování čistoty lze zlepšit použitím NMR spektroskopie k detekci kapalného podílu ve vzorku. Protože signál pevné látky je až 10 000krát širší než signál látky kapalné, lze nastavit spektrometr tak, že se detekuje jen signál taveniny. Pak plocha pod tímto signálem je přímo úměrná roztavenému podílu vzorku při dané teplotě. Při výpočtu je však třeba mít na paměti, že plocha signálu je nepřímou úměrná teplo-

tě měření.

Jednotlivé možnosti použití NMR spektroskopie uvedené v tomto přehledu byly na přednášce demonstrovány na konkrétních příkladech.

J. K a r h a n , VŠCHT Praha : Využití změn chemických posunů v kvantitativní analýze (Studium asociačních rovnováh).

Použití NMR spektroskopie k analytickým účelům závisí na měření a interpretaci tří základních parametrů, tj. chemického posunu, spin-spinové interakční konstanty a integrální intenzity. Jednou z kvantitativních aplikací NMR spektroskopie, využívající změny chemického posunu na koncentraci, je analýza a popis rovnovážných systémů.

Přednáška pojednává o studiu a popisu asociačních rovnováh na bázi H - vazby mezi dvěma stejnými molekulami. Jsou v ní podány metody výpočtů asociačních konstant. Uvedené metody jsou použitelné i pro řešení obecných rovnovážných systémů. Pro výpočet asociační konstanty se využívá změny chemického posunu s koncentrací sledované látky a s teplotou.

Nejobecnější metodou je metoda, kterou navrhli Saunders a Hyne (SH-metoda). Tato metoda je použitelná pro systémy, ve kterých vznikají asociáty mezi čtyřmi molekulami, tzn. rovnováha monomer-tetramer. Z SH-metody jsou odvozeny metody další jako např. LS-metoda, SCAN-metoda, LD-metoda, které jsou obvykle limitními případy SH-metody pro oblast nízkých koncentrací nebo vyvinuté pro konkrétní rovnovážné asociační systémy. Bylo pojednáno také o metodě nelineární regrese LETAG a jejich možnostech při výpočtu asociačních konstant.

Asociační systémy lze charakterizovat z energetického hlediska pomocí termodynamických veličin  $\Delta H^0$  a  $\Delta S^0$ , které lze získat ze závislosti asociační konstanty na teplotě.

V současné době dochází k širšímu rozvoji a využití aplikačních možností NMR spektroskopie v kvantitativní analýze a pomocí pulsní techniky FT NMR je možno sledovat i rovnovážné systémy za velmi nízkých koncentrací substrátů.

J. S p ě v á č e k , Ústav makromolekulární chemie ČSAV, Praha : Vliv jaderné magnetické relaxace na hodnoty integrovaných intenzit NMR pásů.

V přednášce byly diskutovány dva směry, jimiž může jaderná magnetická relaxace ovlivnit měřené hodnoty integrovaných intenzit.

a) Součin relaxačních dob  $T_1 T_2$  vystupuje přímo ve výrazu pro integrované intenzity v tzv. sytícím faktoru. Nelze-li vliv tohoto sytícího faktoru zanedbat, je pro kvantitativní vyhodnocení nutné znát jeho velikost. Byl probrán a na konkrétních příkladech polymerních roztoků demonstrován postup užívající k zjištění hodnot sytících faktorů teplotní závislosti integrovaných intenzit.

b) Byl diskutován vliv uspořádaných asociovaných struktur, k jejichž tvorbě dochází v polymerních roztocích, na hodnoty integrovaných intenzit NMR pásů. Respektování tohoto vlivu je nutné při některých kvantitativních analýzách polymerů z NMR spekter, na druhé straně se však naskýtají značné možnosti NMR spektroskopie při vlastním studiu asociátů makromolekul v roztoku.

Z. S t a r č u k , Ústav přístrojové techniky ČSAV, Brno : Využití měření rychlosti jaderných relaxací v kvantitativní analýze.

Měření rychlostí spin mřížkové a spin-spinové jaderné relaxace umožňuje získat poměrně snadno a rychle řadu cenných informací o struktuře a složení roztoků a našlo proto uplatnění i v kvantitativní analýze. Největší uplatnění mají relaxační měření pro účely kvantitativní analýzy v systémech obsahujících vazebná místa vyznačující se velmi rychlou relaxací koordinovaných jader. Jednou z oblastí, v níž v současné době našlo měření relaxačních časů pro účely kvantitativní analýzy poměrně rozsáhlé využití je oblast studia vhodných roztoků biopolymerů. Měření rychlostí relaxací umožňuje např. stanovit poměrně snadno počet a do jisté míry i polohu některých důležitých funkčních skupin biopolymerů (např. sulfhydrylových a hydroxylových skupin).

V přednášce je diskutován vliv pH roztoků a koncentrace alkalických halogenidů na průběh titrace-SH skupin biopolymerů roztokem  $HgBr_2$  a jsou uvedeny podmínky, za nichž může být koncentrace -SH skupin kvantitativně stanovena.

M. T u r e č k o v á , Tesla Brno : Kvantitativní analýza v pevných látkách širokopásmovou NMR spektrometrií.

Úvodem přednáška obsahovala krátké srovnání možností metody NMR vysokého rozlišení a širokopásmové pro potřeby kvantitativní analýzy a to jak z hlediska fyzikálního principu tak i z hlediska experimentálních možností přístrojů.

Většina předneseného tematu se dále zabývala konkrétními příklady aplikací širokopásmové NMR metody při určování vlhkosti pevných materiálů, při komplexní analýze forem vody v minerálech, stanovení olejnatosti a poměru liquid/solid v látkách, představujících vícefázový systém (voda/tuk, olej/tuk). Pozornost byla věnována i možností sledovat dynamické systémy pomocí měření NMR spekter pevných látek v teplotním intervalu (hydrogenace tuků, kinetika polymerace). Aplikace širokopásmové NMR metody při studiu polymerů byla komentována ukázkou stanovení % krystalické fáze v pevných polymerních látkách.

Závěrem byly zdůrazněny některé výhody těchto NMR měření - jako nedestruktivnost, dobrá reprodukovatelnost a rychlost.

4. pracovní schůze se konala ve dnech 29. a 30. 5. 1975 v Ústavu polymérov SAV v Bratislavě.  
Schůzi řídil Doc. Dr. Ing. Jaro Komenda CSc.

Byly předneseny přednášky :

F. Š z ö c s , Ústav polymérov SAV, Bratislava : Informace o práci oddělení EPR Ústavu polymérov a prohlídka laboratoří.

J. T i ň o , Ústav polymérov SAV, Bratislava : Analýza viackomponentných ESR spektier.

V. K l i m o , Ústav polymérov SAV, Bratislava : Problém spinovej distribúcie v ESR.

P. Ž u f f a , Štátny drevarský výskumný ústav, Bratislava : Účinok magnetického poľa na kryštalizáciu, signál EPR a emisiu nábojov z niektorých látok.

R. Š t ě t k a , Ústav jaderného výzkumu, Řež : Doplňky ke spektrometru ER-9.

F. S z ö c s , Ústav polymérov SAV, Bratislava : Volné radikály pod vysokými tlakmi.

K. V a c e k , Ústav jaderného výzkumu, Řež : Spin-trapping metoda detekce reaktivních radikálů.

A. S t a š k o , A. T k á č , Katedra fyzikální chemie ChTF SVŠT, Bratislava : Katalytická generácia ketyl-radikálov Grignardovými činidly.

F. Š e r š e ň , Vědecko-výskumný ústav FaFUK, Bratislava : ESR - spektra molekulární komplexov.

J. K o m e n d a , Katedra teoretické a fyzikální chemie PF UJEP, Brno : EPR - spektra derivátů nitrobenzenu s protondonorovými substituenty.

K. M a c h , Ústav fyzikální chemie a elektrochemie J. Heyrovského ČSAV, Praha : EPR gamma - ozářených kyselin a aminokyselin.

5. pracovní schůze se konala dne 19. června 1975 v posluchárně Katedry analytické chemie PF UJEP v Brně.  
Schůzi řídil Doc. Dr. Ing. Jaro Komenda CSc.

Byly předneseny přednášky :

K. Š v é d a , Ústav přístrojové techniky ČSAV, Brno : Metoda časového dělení v NMR spektroskopii.

Príspevek pojednává o základních vlastnostech metody časového dělení (Time sharing) na základě řešení Blochových rovnic a uvádí její srovnání s metodou nf modulace pole. Nejdů-

ležitější výhody jsou : odstranění všech typů průniku, konstantní fáze ve zvoleném pásu, lepší technické možnosti aplikace metod dvojných rezonancí.

J. H a l á m e k , J. K a s a l , Ústav přístrojové techniky ČSAV, Brno : Nároky na aparaturu pro snímání NMR spekter metodou časového dělení.

První část referátu pojednává o metodách snímání NMR spekter a rozebírá podmínky pro volbu spektrální složky na straně přijímače a vysílače pro optimální poměr signál-šum.

V druhé části je rozebrána problematika nežádoucích signálů v souvislosti s časovým dělením a jejich vliv na výstupní signál.

B. S e d l á k , Matematicko-fyzikální fakulta KU, Praha : Pulsní spektrometr pro měření NMR v oboru decimetrových vln.

Při studiu jaderné magnetické resonance v magneticky uspořádaných látkách, nebo při studiu jaderné kvadrupólové resonance některých isotopů je zapotřebí měřit při frekvencích vyšších než 300 MHz. Isotopy , jejichž rezonanční frekvence leží v uvedeném oboru, mají často vysoká spinová čísla a velké hodnoty elektrického kvadrupólového momentu. Resonanční čáry bývají proto ve většině případů široké, takže pro jejich detekci je prakticky možná jen pulsní metodika, speciálně metoda spinového echa.

Na našem pracovišti byl postaven spektrometr schopný měřit za shora uvedených podmínek. Spektrometr pracuje v oboru 250 - 1000 MHz a je v tomto oboru spojitě přelaďovatelný. Používá nekoherentní budící pulsy, které se získávají klíčováním oscilačního stupně v koaxiálním provedení. K měření lze užít buď obvyklou "dvouimpulsovou" metodu spinového echa, nebo metodu stimulovaného echa.

Vzorek se vkládá do resonátoru tvořeného kapacitně zkráceným čtvrtvlnným dvou vodičovým stíněným vedením. Signál se přijímá přijímačem pracujícím jako superhet s dvojným směřováním.

(Mezifrekvenční kmitočty 88, 10, 7 MHz). Ochrana přijímače před přebuzením budícími pulsy je zajišťována dvojicí mikrovlákových spínacích diod PIN (typ VB I 220 - VUST). Přijímač má v celém frekvenčním rozsahu šumové číslo menší než 7 dB.

K ověření vlastností spektrometru byla studována jaderná magnetická resonance isotopu  $Mn^{55}$  v manganato-zinečnatém ferritu při teplotě 77 K. Měření ukázala dobrou použitelnost přístroje pro daný účel.

J. D ě d i n a , Fysiologický ústav ČSAV, Praha : Měření nukleárního Overhauserova efektu.

Průvodním jevem některých experimentů dvojnásobné nukleární magnetické resonance je tzv. nukleární Overhauserův efekt (dále NOE), který je cennou pomůckou k odhalení nejasností ve struktuře organických látek. Avšak pro úspěšné zvládnutí této techniky je třeba vypořádat se s experimentálními problémy s ní spjatými.

Príspevek se zabývá metodikou měření homonukleárního protonového NOE na modifikovaném spektrometru Tesla BS 477, která je výsledkem zkušeností získaných při měření NOE ve větším počtu organických látek. Tato metodika by měla být použitelná i na jiných spektrometrech.

Je věnována pozornost optimálnímu složení vzorků a nejvhodnějšímu způsobu odstraňování rozpuštěného kyslíku. Dále je popsáno vlastní měření NOE se zvláštním zřetelem k volbě podmínek pro zápis integrálu signálu pozorovaného protonu a k volbě modulačního indexu  $n_f$  generátoru užitého pro saturaci. Tento způsob měření NOE je sice časově velice náročný, ale maximálně snižuje riziko vzniku systematické chyby.

P. T r š k a , M. H á j e k , VŠCHT, Praha : Měření paramagnetické susceptibility pomocí NMR.

Změna posunu při přechodu od externího k internímu standartu je funkcí objemové susceptibility roztoků. Experimentální uspořádání umožňuje velmi snadné a rychlé měření dostatečně velkých hodnot konstant magnetické susceptibility s velmi dobrou přesností. Přednáška ilustruje tuto možnost na roztocích

chloridu nikelnatého s použitím Evansovy formule pro výpočet susceptibility.

Byl sledován obor použitelných koncentrací  $\text{NiCl}_2$ , vliv koncentrace referenční látky a vliv experimentálních podmínek. Měření jsou provedena na přístrojích Tesla BS 467 a Varian XL-100-15. Získaná data byla statisticky vyhodnocena a vyplynulo z nich, že tato metoda je použitelná i v opačném směru, tj. pro stanovení analytické koncentrace  $\text{Ni}^{+2}$  v roztoku.

V závěru je ukázána kvantitativní souvislost s počtem nepárových elektronů a současně jsou zdůrazněna i omezení této metody.

M. H á j e k , I. M o h y l a , VŠCHT Praha :

Relaxační činidla v NMR spektroskopii.

Použití lanthanoidových posunových činidel na bázi  $\beta$  - diketonů je založeno na tvorbě komplexních aduktů se sloučeninami obsahujícími funkční skupiny s volnými elektronovými páry. Vyhodnocení takto získaných spekter se provádí ze závislosti měřených posunů na koncentraci posunového činidla.

Relaxační činidla jsou též  $\beta$  - diketonáty, nejčastěji s  $\text{Gd}^{3+}$ . Důsledek jejich přítomnosti v komplexním aduktu není změna chemických posunů, ale zvětšení pološířek signálů. Těto závislosti je možno využít při řešení rovnice

$$\Delta\sigma_{1/2}^i = k \cdot r_i$$

pro určení struktur některých sloučenin,  $\Delta\sigma_{1/2}^i$  je pološířka signálu i-tého protonu,  $k$  - je konstanta stejná pro všechny protony,  $r_i$  - je vzdálenost lanthanoid ( $\text{Gd}^{3+}$ ) - i-tý proton. Příkladem jednoho způsobu řešení je případ adamantanonu s relaxačním činidlem  $\text{Gd}(\text{DPM})_3$  - (DPM = 2, 2, 6, 6 - tetramethyl - 3,5 - heptandion).

J. B ě l u š a , M. H o l í k , Výzkumný ústav čistých chemikálií n.p. Lachema, Brno : Studium kinetiky ze změny intenzity NMR signálu.

Sledování poklesu intenzity vhodně zvoleného NMR

signálu s časem bylo využito ke zjišťování kinetiky reakce přeměny 2-acetoxyiminomethylchinoxalin-1,4-dioxidu na odpovídající 2-kyano derivát. Byl nalezen řád a molekularita této reakce a byly vypočteny rychlostní konstanty pro teploty od  $60^\circ$  do  $80^\circ\text{C}$  a další kinetické parametry. Reakce byla provedena v NMR kyvetě temperované v termostatu a amplituda signálu byla měřena čas od času po předchozím ochlazení vzorku na teplotu místnosti. Takto získané rychlostní konstanty byly o něco nižší než hodnoty naměřené při pokusech, kdy teplota vzorku byla prováděna přímo ve spektrometru a pokles amplitudy signálu byl zaznamenáván na zapisovači způsobem používaným při technice INDOR.

Odborná skupina elektronové spektroskopie a fotochemie

3.pracovní schůze se konala dne 22.dubna 1975 na VŠCHT v Pardubicích. Tématem schůze bylo objektivní hodnocení barevnosti.

Schůzi řídil Ing.Miloš Nepraš CSC.

Byly předneseny přednášky :

J. L a t i n á k , Podnikový výzkum VCHZ-Synthesia Pardubice : Význam a celková koncepce měření barevnosti.

Objektivní měření barev - kolorimetrie je důležitá část rozsáhlé oblasti nauky o barvách, která se zabývá všemi aspekty viditelného záření, které vyvolává barevné vjemy. Je to nauka o měřitelných vztazích mezi barvami, založená na experimentálních zákonech mísení a napodobování barev, na vlastnostech zraku a smluvních dohodách.

Mezinárodní kolorimetrická soustava CIE (1931) hodnotí záření vyvolávající barevný podnět pomocí tří trichromatických členitelů CIE  $\bar{x}(\lambda)$ ,  $\bar{y}(\lambda)$ ,  $\bar{z}(\lambda)$ . Je založena na faktu, že pomocí tří vhodně zvolených měrných "základních" světél lze jejich aditivním mísením vzbudit vjem kterékoliv barvy. Kolorimetrická množství těchto měrných světél jsou pak měřítkem, kte-

rým lze danou barvu charakterizovat a ta se pak vystihuje buď velikostí tzv. trichromatických složek X, Y, Z nebo jejich poměrem, trichromatickými souřadnicemi x, y, z.

Jsou diskutovány základní postupy kolorimetrie, získání hodnot trichromatických složek X, Y, Z ze spektrofotometrického měření reflektance nebo transmitance a problematika výpočtu barevných diferencí. Je uveden výpočet barevné difference podle vzorce Adamse-Nickersonové a podle nejnovějšího vzorce doporučeného k ověření CIE 1976 ( $L^*$   $a^*$   $b^*$ ). Podle něho se hodnoty X, Y, Z vzorku a standardu převádějí na  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ , podle rovnic

$$L = 25 \sqrt[3]{\frac{100Y}{Y_0}} - 16$$

$$a = 500 \left[ \sqrt[3]{\frac{X}{X_0}} - \sqrt[3]{\frac{Y}{Y_0}} \right]$$

$$b = 200 \left[ \sqrt[3]{\frac{Y}{Y_0}} - \sqrt[3]{\frac{Z}{Z_0}} \right]$$

Trichromatické složky  $X_0$ ,  $Y_0$ ,  $Z_0$  odpovídají trichromatickým složkám smluvních bílých světél s  $Y_0$  rovnajícimu se 100. Celková barevná difference se vypočte podle vztahu

$$E_{CIE}(L^* a^* b^*) = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \text{ jednotek CIELAB.}$$

Je diskutován rozklad celkové barevné difference na difference v jasnosti  $\Delta L^*$ , sytosti  $\Delta S$  a odstínu  $\Delta H$  a korelace ke koloristickému hodnocení barvy v síle, čistotě a odstínu.

Je uvedena krátká zmínka o komplementární trichromatické kolorimetrii, v níž hodnoty komplementárních trichromatických složek se počítají z hodnot absorbance a jsou uvedeny rozdíly ve vlastnostech komplementárních veličin proti stejným veličinám CIE soustavy. Jsou uvedeny možnosti pro jejich využití k hodnocení barviv.

Z praktických aspektů měření barev jsou krátce diskutovány otázky z oblasti přístrojové techniky, měření a výpočtů a přípravy vzorků pro měření.

Závěrem je podán stručný přehled o současném stavu měření barevnosti na pracovištích, která jsou autorovi známa.

Z. Š v e c , Sdružení pro odbyt dehtových barviv, koloristické středisko, Pardubice - Rybitví : Objektivní hodnocení barevnosti v pevné fázi.

Základní teoretické předpoklady pro popis difuzní reflexe. Labmertův zákon, Seeligerův vztah pro neabsorbující materiály. Experimentální ověření teorie, zejména goniofotometrických měření.

Difuzní reflexe absorbujících materiálů. Rozptyl světla jednoduchý a vícenásobný.

Fenomenologické teorie absorpce a rozptylu.

Koncentrační závislost Kubelka-Munkovy funkce a odchylky praktických experimentů od teoretických předpokladů. Aditivita K.M. funkce a její využití pro simulaci barev. Některé poznámky ke kolorimetrickému systému, inerciální barevný systém, problém metamerie.

Praktické využití měření barevnosti pevných látek :

1. pro kontrolu odstínu, resp. provozní konformity vybarvení
2. pro stanovení rovnoměrnosti vybarvení na plošném útvaru
3. pro určení stálosti barev objektivní metodikou
4. k výpočtům barvicích receptur.

K. V y t ř a s , Katedra analytické chemie VŠCHT, Pardubice : Využití měření barevnosti při výpočtu složení stíněných indikátorů.

Stíněné chemické indikátory jsou analytiky s oblibou používány jak při neutralizačních stanoveních slabých kyselin nebo zásad, tak při chelatometrických titracích některých kovových iontů. Přesný výpočet složení stíněných indikátorů je založen na aplikaci komplementárního trichromatického systému, resp. na přibližné rovnici umožňující přepočtení komplementárních souřadnic  $Q_x$ ,  $Q_y$  na trichromatické souřadnice systému CIE-xy :

$$r = G_r - J (Q_r - G_r) = G_r - J V_r$$

Veličina J, zvaná optická anebo barevná koncentrace, je jedinou v komplementárním systému, která závisí na koncentraci

$$J = E c d = K (X_c + Y_c + Z_c)$$

(analogie se zákonem Lambertovým-Beerovým, E značí celkový absorpční koeficient komplementárního systému) a je také úměrná součtu komplementárních trichromatických složek.

Symbolem  $G_r$  jsou označeny souřadnice  $G_x, G_y$ , příp.  $G_z$  achromatického "šedého" bodu. Je zřejmé, že má-li být roztok směsi barviv vnímán pozorovatelem jako nebarevný, musí se příspěvky součinnů  $J_i V_{r,i}$  ve směru jednotlivých souřadnicových os  $x, y, z$  vykompenzovat, tj.

$$\sum_{i=1}^n J_i V_{r,i} = 0$$

K úpravě roztoku indikátoru, charakterizovaného hodnotami  $V_r, J$ , můžeme použít dvojice vhodně zvolených inertních barviv (použijeme pro ně indexy 1, 2). Požadavek pro výslednou "nebarevnou" směs můžeme pak formulovat rovnicemi

$$V_x J + V_{x,1} J_1 + V_{x,2} J_2 = 0$$

$$V_y J + V_{y,1} J_1 + V_{y,2} J_2 = 0$$

kteří řešíme pro neznámé  $J_1, J_2$ . Výsledky zpravidla ještě přepočítáváme na údaje  $J', J'_1, J'_2$  pro zásobní roztoky indikátoru a barviv, které používáme pro přípravu směsi. Konečným výsledkem je vztah mezi koncentrací indikátoru a koncentracemi obou inertních barviv

$$c_I : c_1 : c_2 = 1 : \frac{J'}{J'_1} \cdot \frac{V_{x,2} V_y - V_{y,2} V_x}{V_{x,1} V_{y,2} - V_{y,1} V_{x,2}} : \frac{J'}{J'_2} \cdot \frac{V_{y,1} V_x - V_{x,1} V_y}{V_{x,1} V_{y,2} - V_{y,1} V_{x,2}}$$

Koncentrace indikátoru  $c_I$  a koncentrace inertních barviv  $c_1, c_2$  mohou být vyjádřeny v objemových jednotkách pro míšení zásobních roztoků nebo po přepočtu v navážkách jednotlivých složek stíněného indikátoru.

Přechody vypočtených směsí je možno verifikovat pomocí systému CIE-xy i subjektivním posouzením, výsledky titračních stanovení s použitím stíněných indikátorů jsou velmi přesné. Objektívni měření barevnosti tak významně přispívá i k rozvoji klasických analytických metod.

A. N o v á k , Výzkumný ústav organických syntéz,  
Pardubice : Objektivní hodnocení barevnosti látek v roztoku.

Přednáška je zaměřena zejména na hodnocení barevnosti látek, které se prakticky aplikují vybarvením na substrát. Důvodem pro jejich hodnocení v roztoku je zejména rychlost a pohodlnost metody.

Faktorem, který nese informaci o barevnosti v roztoku, je spektrální průběh křivky propustnosti ve viditelné oblasti spektra. Z této křivky se jako mezivýsledek numerického vyhodnocení počítají hodnoty trichromatických složek. V praxi se integrace nahrazuje sumací, přičemž je vhodné dát přednost metodě s větším počtem sčítanců, která umožňuje detailnější popis spektra i částečnou eliminaci šumu přístroje. Kromě toho je nutné zabezpečit dostatečnou přesnost nastavení monochromátoru spektrofotometru nebo případnou diferenci, častou zejména u hranolových monochromátorů, při vyhodnocení korigovat. Trichromatické složky vzorku i typu se transformují do prostoru stejných barevných rozdílů a vhodným optimalizačním postupem se vypočítá koncentrace vzorku, při které je barevná diference vůči typu minimální. Zbytková barevná diference se rozloží na veličiny korelovatelné s koloristickým posudkem. Protože je v optimalizační proceduře používán Lambert-Beerův zákon, je vhodné do výpočetního programu zabudovat možnost jeho testování. Důležitým faktorem je koncentrační úroveň, při které ke srovnání barevnosti vzorku a typu dojde. Daná diference v extinkci vzorku a typu ovlivní v závislosti na propustnosti typu různou měrou hodnoty trichromatických složek a tedy i barevnou diferenci mezi vzorkem a typem. Tento efekt je koncentračně závislý, takže vliv  $\Delta E$  v různých částech spektra může při různých koncentracích převládnout a vést i k obrácení smyslu hodnocení. Z tohoto důvodu je vhodné provádět porovnání barevnosti serie vzorků vůči jediné koncentraci typu, která barevně co nejlépe odpovídá požadované aplikaci.

Závěrem jsou diskutovány výhody a nevýhody metody hodnocení barevnosti v roztoku ve srovnání s metodou hodnocení na substrátu.



Odborná skupina Mössbauerovy spektroskopie

8. pracovní schůze se konala ve dnech 29. a 30.4.1975 v rekreačním středisku Stavební fakulty SVŠT v Kočovce u Nového Města nad Váhem.

Schůzi řídil Ing. Jozef Sitek CSc.

Byly předneseny přednášky :

T. Z e m č í k , Ústav fyzikální metalurgie ČSAV, Brno : Uspořádávací transformace ve slitině Fe-Si.

V příspěvku jsou shrnuty výsledky studia slitiny Fe-13,2 at% Si metodou vysokoteplotní Mössbauerovy spektroskopie. Byla sledována teplotní závislost parametrů spekter  $^{57}\text{Fe}$ , zejména v oblasti 500 - 700 °C v režimu pomalého ochlazování. Z rozšíření čar a relativní intenzity feromagnetické a paramagnetické složky spekter, popř. komponent magnetického štěpení plyne koexistence dvou fází v rozmezí teplot 620 - 670 °C s Curieovými teplotami 645 a 675 °C. Za předpokladu poklesu Curieovy teploty o 12 K/at% Si (Ettwing & Pepperhoff, Z. Metallkde 63 (1972), 453) odpovídá tento rozdíl slitinám o koncentracích lišících se o 2 at% Si v souhlase s teoretickou představou spinodální dekompozice slitiny na oblasti s uspořádáním typu  $\text{DO}_3$  a  $\text{B}_2$  (Paidar, Phys.stat.sol. (a) 21 (1974), K73), potvrzenou elektronomikroskopicky (Schlatte, Phys.stat.sol. (a), v tisku). Relativní intenzity pěti komponent magnetického štěpení za pokojové teploty potvrzují svými odchylkami od binomického rozdělení lokálních okolí Fe existenci místního uspořádání typu  $\text{DO}_3$  o velikosti  $0,76 \pm 0,17$ .

J. Z e m č í k o v á , Geofyzika n.p., Brno : Hyperjenná pole a magnetické momenty železa v kalených slitinách Fe-Ni.

Z měření hyperjenných polí na jádře  $\text{Fe}^{57}$  byly odvozeny magnetické momenty železa a údaje o distribuci niklových atomů v kalených slitinách Fe-Ni v oblasti bohaté železem. Dosažené poznatky poskytují informace použitelné pro studium atomo-

vých konfigurací a jejich vlivu na magnetické vlastnosti slitin na bázi Fe-Ni a představují přípravné výsledky pro studium distribuce legujících prvků v martenzitu Fe-Ni-C.

Slitiny z koncentračního intervalu 0 + 25 váh.% Ni odstupňované po 5 váh.% Ni byly použity jako absorberý po zakalení na teplotu tekutého dusíku a měřeny na této teplotě na spektrometru NP-255. Transmisní mössbauerovská spektra byla zpracována metodou nejmenších čtverců. Z magnetického štěpení spektra určovaného z jednoho sextetu prokládaného experimentálními body bylo počítáno střední hyperjenné pole  $H(c_{\text{Ni}})$ . Rozkladem spektra do dvou sextetů byly určeny složky  $H_{\text{I}}(c_{\text{Ni}})$  a  $H_{\text{II}}(c_{\text{Ni}})$ .

Z těchto polí byly postupně odvozeny :

a) magnetické momenty železa  $\mu_{\text{Fe}}(c_{\text{Ni}})$ , užitím relace

$$H(c_{\text{Ni}}) \times K(c_{\text{Ni}}) = \mu_{\text{Fe}}(c_{\text{Ni}})$$

( $K(c_{\text{Ni}})$  je konstanta úměrnosti lineárně rostoucí s obsahem niklu)

b) počty niklových atomů  $n_{\text{I}}^{\text{Ni}}$  resp.  $n_{\text{II}}^{\text{Ni}}$  v 1. koordináční sféře atomu Fe podílející se na vzniku pole  $H_{\text{I}}(c_{\text{Ni}})$  resp.  $H_{\text{II}}(c_{\text{Ni}})$ .  
c)  $H(n_{\text{Ni}})$ , tj. závislost hyperjenného pole na jádře  $\text{Fe}^{57}$  na počtu niklových atomů  $n_{\text{Ni}}$  v 1. koordináční sféře atomu železa pro  $0 \leq n_{\text{Ni}} \leq 3$ .

Z předchozích výsledků vyplynulo, že pole  $H_{\text{I}}$  je na jádře  $\text{Fe}^{57}$  s vyšším počtem a  $H_{\text{II}}$  s nižším počtem niklových atomů v nejbližším okolí. Srovnáním s binomickým rozdělením byly odhadnuty možné konfigurace niklových atomů v 1. koordináční sféře atomu železa, charakteristické pro pole  $H_{\text{I}}$  a  $H_{\text{II}}$ .

J. P o l á k o v á , Ústav fyzikální metalurgie ČSAV, Brno : Studium blízkého uspořádání systému  $\text{Ni}_3\text{Fe}$ .

Uspořádání na krátkou vzdálenost systému  $\text{Ni}_3\text{Fe}$  bylo studováno metodou Mössbauerova jevu, který je velmi vhodný vzhledem k jeho citlivosti na okolní jádra  $\text{Fe}^{57}$ .

Za předpokladu, že rozhodující vliv na magnetické štěpení  $g_0$  základního stavu jádra  $\text{Fe}^{57}$  má jeho 1. koordináční sféra, byla naměřena spektra prokládána funkcí, která je superposicí několika lorentzovských sextetů, odpovídajících příspěv-

kům na jádrech Fe<sup>57</sup> s různými konfiguracemi atomů Fe a Ni. Závislost  $g_0$  na obsazení 1.koordináční sféry byla předpokládána lineární.

Vypočtené hodnoty parametru uspořádání  $\delta$  po prudkém ochlazení vzorku ( $\delta = 0,32$ ) i po uspořádacím žíhání ( $\delta = 0,82$ ) odpovídají představám o vývoji blízkého pořádku. Předpokládaná závislost  $g_0$  se však odlišuje jak ve velikosti směrnice, mající význam přírůstků  $\Delta g_0$  na atom Fe, tak v absolutním členu  $g_0(12)$ , majícím význam štěpení na jádra Fe<sup>57</sup>, obklopeném 12 atomy Ni.

Omezíme-li se na model vlivu 1.koordináční sféry lze předpokládat, že správnější bude kvadratická závislost  $g_0$  na obsazení 1.koordináční sféry. Toto lze vysvětlit jako možný vliv zmenšujícího se  $\Delta g_0$  v invarové oblasti FeNi, kombinovaný s vlivem 2.koordináční sféry, prokazatelným na základě vzrůstu  $g_0(12)$  s uspořádáním.

T. Ž á k , T. Z e m č í k , Ústav fyzikální metalurgie ČSAV, Brno : Hysterese fázové transformace ve slitině Fe-Mn.

Metodou Mössbauerova jevu byla v modelové slitině Fe-12at% Mn sledována teplotní závislost relativního množství paramagnetické fáze a distribuce magnetických stепенí základní hladiny v rozsahu od teploty kapalného dusíku do 800 °C. Měření potvrdila existenci teplotní hysterese transformace  $\alpha - \gamma$  s transformačními teplotami 250 °C a 620 °C. Protože ve spektru feromagnetické  $\alpha$  fáze byly v oboru teplot do 650 °C identifikovatelné nejméně dvě složky odpovídající atomům Fe<sup>57</sup> s různým okolím, byla z relativních intenzit těchto složek ze předpokladu dokonalé neuspořádanosti odhadnuta teplotní závislost střední koncentrace Mn v  $\alpha$  fázi, vykazující podobnou hysterese jako fázové složení. Tato koncentrace se pohybuje od 3 at% při vysokých teplotách do 5,5 at% při teplotách nízkých, přičemž koncentrace v právě vznikající  $\alpha$  fázi (při ochlazování) dosahuje až 8,5 at%, což se blíží střední hodnotě koncentrace cca 9 % Mn ve vzorku v důsledku odpaření Mn během měření za vysokých teplot ve vakuu.

M. H u c l , T. G a b č o v á , J. C i r á k ,  
Katedra jadrovej fyziky a techniky EF SVŠT, Bratislava : Kritický koeficient  $\beta$  pre Ni.

V práci je opísané meranie kritického koeficientu  $\beta$  pre Ni, pomocou Mössbauerovho efektu na <sup>57</sup>Fe. Keďže ide o meranie na prímiesných atómoch <sup>57</sup>Fe v Ni, bola použitá koncentrácia 1 at%. Pri takejto koncentrácii defekty spôsobené prítomnosťou železa zanedbávame.

Ak predpokladáme platnosť vzťahov :

$$M(T) = \text{konšt.} \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^\beta \quad \text{a} \quad \frac{H_{\text{int}}(T)}{H_{\text{int}}(0)} = \frac{M(T)}{M(0)}$$

môžeme použiť na meranie kritického koeficientu Mössbauerov efekt. Meraním teplotnej závislosti  $H_{\text{int}}$  pri 8 rôznych teplotách určíme extrapoláciou  $T_c$  a hodnotu koeficientu  $\beta$ .

Hodnota  $\beta = 0,389 \pm 0,01$  pre oblasť  $5 \cdot 10^4 \leq 1 - \frac{T}{T_c} < 1 \cdot 10^2$  je vo veľmi dobrej zhode s meraniami, ktoré uskutočnili v roku 1972 Benski a Reno.

K. Z a p l e t a l , Geofyzika n.p., Brno : Studium fází přírodního troilitu Mössbauerovou spektroskopií.

Byla měřena Mössbauerova spektra přírodního troilitu FeS při teplotách 20, 130, 135, 330 a opět 20 °C v vakuu ( $10^{-5}$  torr). Spektrum při 20 °C je šestičarové s asymetrickými čarami. Z relativních vzdáleností čar plyne, že tenzor gradientu elektrického pole na jádru Fe není symetrický. Při 130 °C a 135 °C se od sextetu nízkoteplotní 2c fáze zřetelně odděluje nový sextet s nižším  $H_{\text{eff}}$ , který pravděpodobně přísluší vysokoteplotní 1c fázi troilitu. Při 330 °C je vzorek v paramagnetickém stavu. Spektrum měřené po předcházejících experimentech opět při 20 °C ukazuje, že vzorek obsahuje značné množství 1c fáze.

Mössbauerovská měření ukazují, že také pro přírodní troilit existuje široký obor teplot, ve kterém koexistují ve vzorku dvě fáze. Přírodní vzorek však vykazuje některé odchylky ve srovnání s literárními údaji o syntetickém FeS :

1. Růst relativního obsahu  $\gamma$  fáze s teplotou v blízkosti  $T$  je u přírodního vzorku posunut k vyšším teplotám.
2. Teplotní změny v rámci celého přírodního vzorku nejsou vratné; po tepelném zpracování je při  $20^\circ\text{C}$  relativní obsah vysokoteplotní  $\gamma$  fáze mnohem vyšší než v původním stavu vzorku.

O. S c h n e e w e i s s , T. Z e m č í k , Ústav fyzikální metalurgie ČSAV, Brno : Vliv plastické deformace na fázové poměry ve slitině Fe-Mn.

Slitiny Fe-Mn s obsahem cca 9 - 15 váh.% Mn jsou tvořeny za pokojové teploty směsí dvou fází, paramagnetickou  $\gamma$  fází (austenit) a feromagnetickou  $\alpha$  fází (přesycený tuhý roztok Mn v  $\alpha$ -Fe). Metodou Mössbauerova jevu byl měřen obsah jednotlivých fází ve slitinách Fe-Mn s obsahem Mn 10, 11, 12, 13, 14 váh. % a Fe-Mn-Ni s obsahem Mn 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12 váh. %. Byl sledován vliv složení a vliv plastické deformace na fázové poměry ve vzorku. Naměřené hodnoty ukázaly, že s rostoucím obsahem Mn roste obsah paramagnetické fáze. Slitiny se 3 % Ni mají vyšší obsah paramagnetické fáze ve srovnání se slitinami Fe-Mn se stejným obsahem Mn. Plastická deformace, indukující  $\gamma \rightarrow \alpha$  transformaci působí pokles obsahu paramagnetické fáze, který je zřetelnější u malých deformací. Pro vyšší obsahy Mn se obsah fáze v závislosti na deformaci blíží k nule asymptoticky.

J. S i t e k , M. P r e j s a , M. H u c l , Katedra jadrovej fyziky a techniky EF SVŠT, Bratislava : Štúdium amorfného systému Pd-Fe-Si.

Amorfný systém Pd-Fe-Si sme sledovali pomocou Mössbauerovej spektroskopie pri izbovej teplote pričom sa menila koncentrácia železa od 5 do 20 at %. Analýzou Mössbauerových spektier pomocou počítačovej techniky sme zistili, že železo sa nachádza v uvedenom systéme v dvoch zložkách a to v jednej bohatejšej na atómy železa a druhej chudobnejšej na atómy železa. Zložka bohatá na atómy železa pritom obsahuje viac atómov paládia a zložka chudobná na atómy železa viac atómov kremíka. Zvyšovaním koncentrácie železa nedochádza v uvedenom koncentračnom rozsahu

k zmenám v tvare Mössbauerových spektier ale menia sa len parametre spektra. Dochádza k zväčšovaniu širok Mössbauerových čiar a kvadru-pólového rozštiepenia. Plocha Mössbauerového spektra taktiež narastá pričom obsah zložky s paládiovými atómami rastie rýchlejšie ako s kremikovými.

Uvedenú interpretáciu Mössbauerových spektier sme urobili na základe parametrov usporiadaných a neusporiadaných zliatin v kryštalickom stave pre Fe-Si a Fe-Pd. Naše uzávery pritom potvrdili aj merania na elektrónovom mikroskope.

B. Ž i t ň a n s k ý , Výskumný ústav zvaračský, Bratislava : Príspevok k meraniu deltaferitu efektom Mössbauera.

Pri zváraní Cr-Ni austenitických ocelí je potrebné držať obsah deltaferitu pod medzou 5 %. Pri jeho vyššom výskyte dochádza k vzniku prasklín zahorúca, zvarované spoje sa stávajú náchylné k interkryštalickej korózii a pod. Meranie deltaferitu metodami metalografickými, röntgenograficky i magnetometricky často dáva nesprávne údaje o obsahu tejto fáze. To nás núti k hľadaniu nových metód umožňujúcich merať magnetizmus látok - napr. E.M.

V našich prácach aplikácie EM pre určenie obsahu deltaferitu sme použili odrazovú metodu na hrubých vzorkách s meranou plochou asi  $4\text{ cm}^2$ . Kalibráciu sme robili pomocou etalónov obsahujúcich alfa železo v Cu matici. Nebolo problémom zmerať MS ešte pri obsahu Fe 1%. K prekvapeniu však došlo, keď vo vzorke zvarovaného kovu s asi 16 % deltaferitu sme nemohli zistiť prítomnosť očakávanej feromagnetickkej fáze. Túto na Mössbauerovom spektre sme nemohli postrehnúť ani po mnohých ďalších experimentoch a úpravách povrchu vzorky. Z tohoto dovodu sme sa vážne pozastavili nad prácou kolektívu : L.J.Schwartzendruber, Bennett, Schoefer, Delong a Campbell : Mössbauer-Effekt Examination of Ferrite in Stainless Steel Welds and Castings - Welding research - Supplement 1.s January 1974, ktorá sa nám javí ako veľmi dubiozna pre konkrétnu kontrolu tejto špecifickej fáze v paramagnetickom austenite.

Odborná skupina spektroskopie pevného stavu

7. pracovní schůze se konala dne 23. května 1975  
na katedře elektrotechnologie ČVUT v Praze.  
Schůzi řídil Dr. Ing. Antonín Vaško DrSc.

Byla přednesena přednáška :

J. E n d r ý s , VŠCHT Praha : Spektroskopie silikátových skel a tavenin ve viditelné a blízké infračervené oblasti.

Za účelem zjištění tepelného přenosu záření ve sklovině bylo prováděno měření absorpčních koeficientů vybraných silikátových sklovin do teploty 1400 °C. Na základě literárních údajů bylo rozhodnuto použít jednopaprskového infraskopu stavebnicového uspořádání. Jde o přístroj firmy Hilger-Watts s hranolovým CaF<sub>2</sub> monochromátorem, který pracuje v rozsahu vlnových délek 0,4 - 4,75 μm, vzorek skla je umístěn v PtRh kyvetě se safírovými okénky ve vodorovné trubkové silitové peci.

U bílých silikátových sklovin bylo zjištěno, že v blízké infračervené oblasti nezávisí absorpce na základním složení skla. U sklovin obsahujících Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> byl zjištěn absorpční pás FeO u 1,0 μm, jehož intenzita klesá s teplotou, což způsobuje posun rovnováhy  $Fe^{3+} \rightleftharpoons Fe^{2+}$  směrem k Fe<sup>3+</sup>.

U skel obsahujících Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dochází k značnému vzrůstu absorpce s teplotou, tento jev, který rovněž patrně souvisí s mocností přítomného chromu, nebyl dosud uspokojivě vysvětlen. U všech skel byl nalezen vzrůst absorpce u 2,6 μm způsobený volnými OH skupinami ve skle, již dříve popsány v literatuře. Pro všechna skla byly vypočteny hodnoty tzv. radiačních tepelných vodivostí určující přenos tepla zářením a zjištěny jejich závislosti na obsahu barvicích kyslíčků.

## KOMISE

Přístrojová komise

Stavební geologie n.p., Praha 10, Na Kovárně 4

prodá s 50 % slevou nepoužitý jiskrový generátor HFO-2

VEB Carl Zeiss Jena

a plamenový fotometr Zeiss Model III (včetně náhradních dílů),  
převodem postoupí sovětský mikrofotometr

Kovclit n.p., Modřice

prodá 600 ks spektrálních kotoučových uhlíkových elektrod pro

Industriespektroskop typ T 3 φ 60 mm, síla

kotouče 5,5 mm (výrobce VEB Elektrokohle Lichtenberg)

a napájecí zdroj pro Hg výbojku HGE 40

2 ks včetně výbojek

## Komise pro referenční materiály a normalizaci

1. pracovní schůze se konala v Národním technickém muzeu v Praze ve dnech 10. a 11. dubna 1975.

Schůzi řídil Ing. Karel Bičovský.

Byly předneseny přednášky :

K. B i č o v s k ý , Výzkumný ústav ČKD Praha :  
Současné problémy RM.

Pro analýzu RM je nutno provést rozbor správnosti a přesnosti výsledků. Přesnost výsledků je dána přesností metodiky, přístroje, jednotkovou nehomogenitou RM a počtem paralelních stanovení použitých při jedné kalibraci nebo ověření. V obvyklých případech je tedy přesnost ovlivnitelná statistickým rozbohem a ekonomickou dostupností většího počtu paralelních stanovení. Správnost je dána vztahy podstatně složitějšími. V zásadě jde o vztahy mezi třemi fázemi přípravy RM (koncepte, technologie, atestace), třemi základními vlastnostmi RM (matriční efekt, nehomogenita, chyba kruhové analýzy) a souhrnnými vlastnostmi RM pro danou metodu užití.

K. B i č o v s k ý , Výzkumný ústav ČKD Praha :  
Revize kmenové ČSN - Čs. RM.

Návrh nové normy sestává z částí :

1. Základní ustanovení (definice, určení, odpovědné orgány)
2. Názvosloví (klasifikace, základní pojmy)
3. Technické zadání
4. Atestace (určení vedlejších charakteristik, určení nehomogenity, kruhové analýzy, vyhlásování)
5. Distribuce
6. Přechnodná a závěrečná ustanovení

Původní ČSN byla koncipována se zřetelem na referenční materiály ve formě pevných disperzních, používaných zejména v metalurgii. Ostatním oborům nebo kategoriím nevyhovovala.

Nový návrh jsme vypracovali spíše jako rozšíření nebo novou normu, než jako revizi dosavadní normy.

Pokládali jsme za nutné, aby nová kmenová norma obsáhla problematiku všech referenčních materiálů, jejichž příprava a užití se dnes i během následujících let předpokládá.

Snažili jsme se formou obecných pokynů pokrýt veškeré možné aspekty problematiky referenčních materiálů, a přitom přílišnou konkretizací neomezit pružnost při vypracování dílčích norem jednotlivých kategorií československých referenčních materiálů.

Po stránce názvosloví a třídění jsme se snažili maximálně zapracovat dosavadní ujednání ISO, BIPM, OIML, a zejména schválená a rozpracovaná doporučení RVHP. Určitou brzdou práce byla skutečnost, že některé související normy (zejména o přesnosti a správnosti výsledků) dnes již nevyhovují a požaduje se jejich revize.

Na rozdíl od prvního znění normy jsme kladli důraz na podrobné pokyny pro plánování a organizaci. Důvodem byla nespokojivá situace ve vývoji a přípravě referenčních materiálů v ČSSR, kde panuje živelnost a nedostatek perspektivy. Nový návrh normy má posílit plánovací a řídicí úlohu ÚNM a umožnit plánovitou a dlouhodobě perspektivní výrobu referenčních materiálů v souladu s potřebami našeho hospodářství i vědeckého výzkumu.

J. M r á z , Výzkumný ústav ČKD Praha : Otázky koncepce a použití RM v optické spektrometrii.

Rozhodujícím faktorem pro řešení koncepce referenčních materiálů v optické spektrometrii se jeví působení rušivého vlivu matrixového efektu.

Tam, kde se při konstrukci analytických křivek nebere působení tohoto vlivu do úvahy, mohou pak při analýze vzniknout značné analytické chyby, daleko převyšující přístupnou chybu stanovení. Na příkladě serií referenčních materiálů ocelí NBS, BAS a ČKD lze ukázat jak značné chyby mohou vzniknout, při mechanickém prokládání křivek naměřenými body.

V další části byl objasněn mechanismus působení rušivého vlivu matrixového efektu na konstrukci analytických křivek. Byl diskutován jednoduchý matematický model tohoto efektu

a jeho použitelnost pro analytickou praxi s ohledem na řešení koncepcí referenčních materiálů.

P. B o h á č e k , Fyzikální ústav ČSAV, Praha :  
Určování nehomogenity dispersních RM.

Za míru nehomogenity je v příspěvku brán rozptyl nehomogenity  $D_i^2$  odvozený z celkového rozptylu výsledků analýz  $D_c^2$  podle vztahu :

$$D_c^2 = D_i^2 + D_m^2$$

kde  $D_m^2$  značí rozptyl měřicí metody. Předpokládá se, že rozptyl nehomogenity je působen pouze nerovnoměrností rozložení analyzovaného prvku. Hlavní pozornost je věnována studiu závislosti rozptylu nehomogenity na velikosti odběru.

U kompaktních materiálů se předpokládá, že výchozí informace o rozložení analyzovaného prvku je získána pomocí elektronové mikrosondy. V práci, o níž je referováno, jsou uvedeny postupy, které umožňují v rozptylu výsledků analýz provedených mikrosondou na řezu a z korelací mezi těmito výsledky vypočítat rozptyl nehomogenity pro větší odběry libovolného tvaru, na příklad pro odběry analyzované spektroskopickými metodami, či pro odběry tvarem a velikostí shodné s částicemi (třískami), na něž má být kompaktní materiál rozdělen.

Ukázalo se, že rozptyl nehomogenity  $D_i^2$  je součtem tří složek, z nichž první, regresní rozptyl  $D_r^2$ , je způsoben odchýlením regresní koncentrace od koncentrace střední, druhá část, rozptyl heterogenity  $D_h^2$ , je vyvolána existencí zrn různých fází a jejich nerovnoměrným rozdělením a část třetí, rozptyl vnitrofázový  $D_f^2$ , je způsobena kolísáním koncentrace uvnitř fází.

Pro materiál sypký zhotovený z kompaktního materiálu prostudovaného pomocí mikrosondy je výchozím údajem pro výpočet závislosti rozptylu nehomogenity na velikosti odběru rozptyl odpovídající odběrům velikosti jedné třísky  $D_i^2$  (1T). Pro odběry složené z  $k$  třísek téže velikosti je rozptyl nehomogenity dán vztahem :

$$D_i^2 (kT) = k^{-1} \cdot D_i^2 (1T)$$

Obecný vzorec pro sypký materiál složený z třísek různých velikostí tvarů a specifických vah je složitější. Ke složitosti přispívá i to, že u kompaktních materiálů je soubor tvořen odběry téhož objemu a tvaru, kdežto u materiálů sypkých je jednotlivým prvkem souboru stejná váha odběrů.

Znalosti tří složek rozptylu nehomogenity (tj.  $D_r^2$ ,  $D_h^2$ ,  $D_f^2$ ) lze využít při volbě technologických opatření k zlepšení homogenity materiálu kompaktního. Jejich nestejné závislosti na velikosti odběru je využito k nalézání optimální velikosti a tvaru třísek.

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

Standardní referenční materiály v aktivační analýze mají některé zvláštnosti, vyplývající z extrémně nízkých koncentrací prvků, stanovitelných touto metodou ( $10^{-6}$  -  $10^{-14}$  g). V současné době je již vyžadováno vysoce přesné i správné stanovení i v této koncentrační oblasti a z toho vyplývá nezbytnost použití standardních referenčních materiálů, certifikovaných pro celou řadu stopových prvků v nejrozmanitějších typech vzorků, počínaje kovy, polovodiči přes horniny až k biologickým materiálům. Základní požadavky kladené dnes na vlastnosti referenčních materiálů jsou homogenita, certifikované složení, možnost definovaného sušení (zejména u práškových materiálů) a vhodné vlastnosti při skladování. Největším problémem je vhodný výběr reprezentativního materiálu pro určitý druh vzorků a metodu a provedení vlastní certifikace.

V závěru jsou uvedeny dosavadní zkušenosti se standardními referenčními materiály pro aktivační analýzu, vyráběnými dosud (s výjimkou některých hornin, ocelí a slitin) pouze v kapitalistických státech a možnosti přípravy nejžádanějších druhů a jejich certifikace v ČSSR.

V. K u t ý , Výzkumný ústav ČKD Praha : Ústřední evidence RM pro metalurgii.

Bylo mnohokrát konstatováno, že informovanost naší a do značné míry i světové veřejnosti o RM je zcela neuspokojivá. Komplexní monografie o RM neexistuje, informace o vyráběných materiálech jsou roztráštěny v katalogích a firemních materiálech. Počet RM i výrobců se stále rozšiřuje.

O podchycení těchto informací se pokusila v Evropě organizace EURATOM. Její středisko ISPRA v Itálii vydalo v roce 1973 globální sborník, ve kterém jsou uvedeni výrobci, sortiment, jednotlivé zaručené prvky (nikoliv obsahy) a expediční jednotky.

Ekonomickou významnost informovanosti o RM lze doložit údaji o spotřebě. Podle odhadu se v Československu ročně spotřebuje za 500 000 Kčs RM vlastní výroby a za 400 000 Kčs z dovozu. Vývoz RM činí průměrně ročně 600 000 Kčs. Dále je třeba uvážít to, že hodnota analyzovaného materiálu je o 2 - 5 řádů vyšší, než cena použitého RM.

V jedné laboratoři se obvykle používají desítky RM od několika výrobců. Jen v laboratořích VÚ ČKD je v současné době téměř 500 zahraničních RM od 8 výrobců. Soustředili jsme 215 adres institucí, které vyrábějí RM nebo se jejich problematikou zabývají. Materiály jsme zatím získali jen od části z nich a dále pokračujeme.

Poněvadž se v oddělení RM VÚ ČKD problematikou RM zabýváme v celé šíři, shromáždili jsme velké množství informací. První část jsme ve spolupráci s VTS vydali v září 1974 pod názvem "Standardní vzorky v metalurgické analýze" nákladem Domu techniky v Českých Budějovicích. V současné době pracujeme na druhém dílu.

V. S i r o v á t k o , Výzkumný ústav ČKD Praha : RM kovů VÚ ČKD Praha.

V srpnu 1973 jsme dali do prodeje sadu RM bílé litiny. Sada sestává z devíti vzorků o průměru 50 mm a celkové výšce 19 mm. Z této výšky zaručujeme 10 mm od základny. Kromě těchto devíti vzorků distribuujeme dva denní seřizovací vzorky

z nichž jeden svým složením odpovídá nule, složení druhého leží v horní polovině analytických křivek. Rozměry těchto vzorků jsou pro DSL 25 x 40 x 50 mm pro DS2 19 x 38 x 40 mm.

Cena 9 členné sady je 5 300 Kčs, cena páru DS vzorků je 600 Kčs. Výhodami této sady jsou jednak její koncepce, jednak minimální matriční efekt, homogenita a velká pracovní plocha. Koncepčně byly tyto vzorky pojaty tak, aby v nich byly zastoupeny jak hlavní legury, tak i hlavní nečistoty. Nedostatkem složení je absence Bi a Ce. V budoucnu plánujeme 3 doplňovací body, v nichž se pokusíme tyto nedostatky napravit. Rozsahy jednotlivých prvků jsou voleny tak, aby pokud to technologie dovolí odpovídaly většině používaných materiálů a to pokud možno s přesahem.

V současné době probíhá vyhodnocování úspěšných technologických zkoušek spektrálních RM na bázi hliníku.

Sada pokrývá celou škálu Al-slitin, jako na příklad silumin, silumin druhého lití, loexu a slitin s mědí a křemíkem. Vzorky budou mít tvar kvádrů o užitečné ploše 30 x 50 mm o celkové výšce 20 mm a zaručené výšce 7 mm.

Přibližné rozmezí složení :

Si 7,05 - 14,8	Pb 0,00 - 0,08
Fe 0,07 - 1,28	Co 0,00 - 0,41
Cu 0,005 - 3,52	Bi 0,01 - 0,08
Mn 0,002 - 0,79	Sn 0,0 - 0,15
Mg 0,01 - 1,6	Sb 0,0 - 0,15
Ni 0,00 - 1,89	
Zn 0,005 - 0,81	
Ti 0,00 - 0,29	

Sada bude sestávat z 8 vzorků a dvou denních seřizovacích vzorků. Její cena bude přibližně odpovídat ceně sady ocelí. Budou-li tyto vzorky prodávány jako RM ČKD budou k dispozici pro uživatele na začátku roku 1977, jestliže se stanou státními standardy, budou distribuovány asi o rok později.

Dalším RM třetí generace je spektrální sada ocelí. Tento RM je v prodeji od prosince minulého roku.

Sada se skládá z 10 nízkolegovaných a uhlíkatých ocelí.

Ve všech vzorcích bylo zaručeno 16 prvků, v některých až 23 prvků. Voleny byly prvky dnes potřebné, ale i takové jejichž potřebnost předpokládáme v budoucnosti (Sb, Zr).

## ZPRÁVY

Na Vysoké škole chemicko-technologické v Praze 6, Suchbátarova 5 (PSČ 166 28) vyšla skripta

Z. K s a n d r , P. A d á m e k , E. J a n e č k o v á :

Infračervená spektroskopie

Celkový rozsah skript je 130 stran. Náplní jsou teoretické základy infračervené spektroskopie (vibrační spektrum dvou- a víceatomové molekuly, počet stupňů volnosti, aktivita vibrace v infračerveném spektru, rotační struktura - 18 stran), technika infračervené spektroskopie (přístroje a technika přípravy vzorků - 19 stran), praktické využití infračervené spektroskopie (strukturní a kvantitativní analýza - 23 stran) a teorie vibrací polyatomické molekuly, což je stručný výklad tzv. Wilsonovy GF metody a uplatnění představ o symetrii v teorii molekulárních vibrací. Tato poslední část nepředpokládá předem znalost vyššího matematického aparátu a je uvedena kapitolou o základech maticového počtu v rozsahu nutném pro orientaci v dalším textu. Skripta stojí 11 Kčs a jsou k dostání v prodejně Knihy Vysoké školy chemicko-technologické v Praze.



Materiály 5.Mezinárodní konference atomové spektroskopie  
Melbourne 25. - 29.srpna 1975

lze objednat na adrese :

C.S.I.R.O  
P.O.Box 216, Civic Square  
Camberra, A.C.T. 2608  
Australie

Cena je 7,50 australských dolarů.

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

Za ČSSS zodpovídá Dr.B.Moldan CSc.

Redakce P.Vampolová. Redakční uzávěrka 20.srpna 1975

Pouze pro vnitřní potřebu.